

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTTERE DE L'ENSEIGEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPERTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :.....

Série :.....

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme du Doctorat en Sciences  
Spécialité : Chimie analytique physique et environnement

**Elaboration et caractérisation de matériaux hybrides  
inorganiques/organiques pour le piégeage des métaux lourds**

Par :

**M<sup>me</sup> BENTABET Ouissaf Epouse DJOUABLIA**

Devant le jury :

<b>Mr M. A. BOULKAMH</b>	<b>Pr, à U. des frères Mentouri-Constantine 1</b>	<b>Président</b>
<b>Mr B. KEBABI</b>	<b>Pr, à U. des frères Mentouri-Constantine 1</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme K. KAABECHE</b>	<b>Pr, à L'École Nationale Polytechnique Constantine3</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr M. K. AOUATI</b>	<b>MCA, à L'E N S Assia Djebar Constantine3</b>	<b>Examineur</b>

23 Mars 2023

## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Pollution et Traitement des Eaux, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri Constantine 1, sous la direction de Monsieur le Professeur **B. Kebabi**, que je tiens à remercier pour son aide, sa patience, sa gentillesse et ses conseils qui ont donné vie à ce travail.

- Je remercie Monsieur **M. A. Boulkamh**, Professeur à l'université Mentouri Constantine 1, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de soutenance.

- Je remercie Madame **K. Kaabeche-Djerafi**, Professeur à l'École Nationale Polytechnique Constantine 3 pour sa gentillesse, et pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

- Je remercie Monsieur **M. K. Aouati**, Maître de conférences A à L'E N S Assia Djebar Constantine 3 pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

- Je remercie spécialement Madame **H. Bougherara-Kebabi**, Professeur à l'université Mentouri Constantine 1 pour son aide, ses conseils, sa gentillesse et ses encouragements. Votre soutien a été d'une grande valeur pour moi et a eu un impact significatif sur ma vie et je ne pourrai jamais vous remercier assez pour tout ce que vous avez fait pour moi.

- Je ne saurai oublier de remercier Madame **W. Cheurfi** Maître de conférences A à l'université Mentouri Constantine 1 pour son aide et ses conseils. Votre soutien a été essentiel pour que je puisse atteindre mes objectifs.

- Je remercie plus particulièrement mon père, ma mère et mon mari qui ont tout fait pour m'aider, qui m'ont soutenu et surtout dans tout ce que j'ai entrepris.

-Enfin un grand merci à mes enfants, mes sœurs ainsi qu'à tous mes amies.

# Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIES

I. Matériaux adsorbants .....	4
-------------------------------	---

I.1.L'adsorption.....	4
-----------------------	---

I.1.1. Généralités .....	4
--------------------------	---

I.1.2. Adsorption physique.....	5
---------------------------------	---

I.1.3. Adsorption chimique.....	5
---------------------------------	---

I.1.4. Chaleur d'adsorption.....	5
----------------------------------	---

I.1.5. Adsorption en phase liquide .....	6
--	---

II. Caractéristiques des adsorbants de ce travail.....	19
--	----

II.1. Argiles.....	19
--------------------	----

II.1.1. Généralités.....	19
--------------------------	----

II.1.2. Origine.....	20
----------------------	----

II.1.3. Structure des minéraux argileux .....	21
---	----

II.1.4. Classification des minéraux argileux.....	23
---	----

II.1.5. Propriétés des Argiles .....	25
--------------------------------------	----

II.1.6. La bentonite.....	27
---------------------------	----

II.1.7. La vermiculite .....	29
------------------------------	----

II.1.8. La montmorillonite.....	30
---------------------------------	----

II.2. Les charbons actifs .....	31
---------------------------------	----

II.2.1. Généralités.....	31
--------------------------	----

II.2.2. Préparation des charbons actifs .....	31
---	----

II.2.3. Structure.....	34
------------------------	----

II.2.4. Texture du charbon actif .....	35
--	----

II.2.4. Surface spécifique d'un adsorbant .....	37
---	----

II.2.5. Nature chimique de la surface d'un charbon activé.....	38
<b>III. Les liquides ioniques .....</b>	<b>39</b>
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>39</b>
III.2. Définition.....	40
III.3. Historique.....	42
<b>III.4. Nomenclature et acronymes des LI .....</b>	<b>44</b>
<b>III.5. Synthèse des LI.....</b>	<b>44</b>
III.5.1. Réaction de quaternisation .....	45
III.5.2. Réaction d'échange d'anions.....	46
<b>III.6. Propriétés physicochimiques des LI .....</b>	<b>50</b>
III.6.1. Densité des LI .....	51
III.6.2. Viscosité des LI .....	51
III.6.3. Propriétés thermiques des LI .....	52
III.6.4. Solubilité des LI .....	54
III.6.5. Propriétés électrochimiques des LI.....	55
III.6.6. Stabilité chimique des LI.....	56
III.6.7. Échelle de polarité et paramètres de Kamlet-Taft des LI.....	56
III.6.8. Toxicité des LI .....	57
<b>IV. Les métaux lourdes .....</b>	<b>57</b>
<b>IV.1. La pollution des eaux par les métaux .....</b>	<b>57</b>
<b>IV.2. le manganèse .....</b>	<b>58</b>
IV.2.1. Définition .....	58
IV.2.2. Propriétés physiques et chimiques.....	58
IV.2.3. Utilisation.....	59
IV.2.4. Chimie du manganèse.....	60
IV.2.5. Effets du manganèse.....	62
IV.2.6. Méthodes d'analyse et techniques de traitement .....	63

<b>IV.3. Le chrome .....</b>	<b>64</b>
IV.3.1. Définition .....	64
IV.3.2. Origine et source du chrome dans l'environnement .....	64
IV.3.3. Propriétés physico-chimiques du chrome .....	65
IV.3.4. Chrome trivalent Cr(III) .....	66
IV.3.5. Chrome hexavalent Cr(VI) .....	67
IV.3.6. Toxicité du chrome .....	68

## CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

<b>V. Matériels et méthodes.....</b>	<b>70</b>
<b>V.1. Charbon actif, Mn (II) et Cr(III) .....</b>	<b>70</b>
V.1.1. Matériels .....	70
V.1.2. Préparation des solutions de Mn(II) .....	70
V.1.3. Expériences .....	710
V.1.4. Dosage du manganèse II .....	701
V.1.5. Préparation des solutions de Cr(III) .....	71
V.1.6. Expériences .....	721
V.1.7. Dosage du chrome III.....	72
V.1.8. Etablissement des courbes d'étalonnage .....	712
<b>V.2. Substrats et liquides ionique.....</b>	<b>74</b>
V.2.1. Matériaux utilisés .....	74
V.2.2. Mode opératoire.....	75
V.2.3. Préparation des liquides ioniques .....	76
<b>V.3.LA SPECTROPHOTOMETRIE .....</b>	<b>77</b>
V.3.1. Principe .....	77
V.3.2. Le domaine spectral UV-Vis.....	77
V.3.3. Loi de Beer-Lambert.....	77
V.3.4. Méthodes de dosagesen UV-Visible .....	78
<b>V.4. La analyse thermogravimétrie.....</b>	<b>79</b>

<b>V.5. La diffraction des rayons X .....</b>	<b>79</b>
---	-----------

<b>V.6. Infrarouge IR .....</b>	<b>81</b>
---------------------------------	-----------

**CHAPITRE III  
RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<b>VI. Résultats et discussions .....</b>	<b>83</b>
---	-----------

<b>VI.1. Etude d'adsorption de Mn (II) sur charbon actif .....</b>	<b>83</b>
--	-----------

VI.1. 1. Cinétique d'adsorption .....	83
---------------------------------------	----

VI.1.2. Isothermes de Langmuir et Freundlich .....	84
--	----

VI.1.3. Energie d'adsorption .....	87
------------------------------------	----

<b>VI.2. Etude d'adsorption de Cr (III) sur charbon actif .....</b>	<b>89</b>
---	-----------

VI.2.1. Cinétique d'adsorption .....	89
--------------------------------------	----

VI.2.2. Isothermes de Langmuir et Freundlich .....	91
--	----

VI.2.3. Energie d'adsorption .....	93
------------------------------------	----

<b>VI.3. Caractérisation (liquides ionique) .....</b>	<b>95</b>
---	-----------

VI.3. 1. Analyses thermogravimétriques .....	95
--	----

VI.3.2. Diffraction des rayons X .....	96
--	----

VI.3.3. Spectroscopie infra-rouge .....	98
---	----

VI.3.4. Isothermes d'adsorption .....	99
---------------------------------------	----

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>102</b>
---------------------------------	------------

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>105</b>
--	------------

## Liste des tableaux

Tableau 1 :Forces d'interaction mises en jeu dans les deux types d'adsorption. ....	7
Tableau 2 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [37].....	24
Tableau 3 : Capacité d'échange cationique de quelques argiles.....	26
Tableau 4 : Acronymes de quelques exemples de cations à base d'imidazolium. ....	44
Tableau 5 : Propriétés physiques et chimiques du manganèse [165]. ....	59
Tableau 6 : Réactions de $Mn^{2+}$ avec différents oxydants et taux de traitements théoriques pour oxyder 1mg/L $Mn^{2+}$ dans de l'eau ultra-pure [168].....	61
Tableau 7: Conditions opératoires de l'intercalation.....	75
Tableau 8 : Energies d'adsorption du manganèse sur le charbon actif.....	87
Tableau 9 : Energies d'adsorption de chrome sur le charbon actif.....	93

## Liste des Figures

Figure 1 : Les principaux types d'isothermes d'après Giles et al [16].	11
Figure 2 : Constituants générale de l'argile [31].	20
Figure 3: Représentation de l'unité structurale d'une argile de type T.O [33].	22
Figure 4 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [34].	22
Figure 5 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires Hydratés.	23
Figure 6 : Classification générale des minéraux argileux [38].	25
Figure 7 : Propriétés des minéraux argileux substitués.	26
Figure 8 : Structure de la bentonite [48].	28
Figure 9 : Représentation d'une vermiculite [49].	29
Figure 10 : Structure cristallographique de la montmorillonite [56, 57].	30
Figure 11 : Schéma du processus le plus usuel pour produire un charbon actif [59].	32
Figure 12 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [61].	34
Figure 13 : (a) Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse, (b) Le graphite [62].	35
Figure 14 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif [66].	36
Figure 15 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [59].	37
Figure 16 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [63, 73].	39
Figure 17 : Exemple de quelques catégories de cations des LI.	41
Figure 18 : Exemples d'anions des LI.	42
Figure 19 : Représentation de l'heptadichloroaluminate.	43
Figure 20 : Protonation d'un imidazole.	45
Figure 21 : Substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles.	46
Figure 22 : Traitement d'un halogénure d'imidazolium par un acide de Lewis.	47
Figure 23 : Métathèse anionique.	48
Figure 24 : Diagramme de Pourbaix du manganèse.	61
Figure 25 : Diagramme potentiel-pH du chrome (solution $10^{-2}$ M).	66
Figure 26 : Les différentes structures du chrome hexavalent.	67

Figure 27 : Diagramme de prédominance de la distribution relative de différentes espèces du chrome hexavalent dans l'eau en fonction du pH [180].....	68
Figure 28 : Courbe d'étalonnage du manganèse. ....	73
Figure 29 : Courbe d'étalonnage du chrome.....	73
Figure 30 : (a) 1-méthyl-3-butylimidazolium, (b) 1-méthyl-3-octylimidazolium, (c) 1-octylpyridinium. ....	74
Figure 31 : Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-butylimidazolium.....	76
Figure 32 : Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-octylimidazolium. ....	76
Figure 33 : Synthèse du bromure de 1-octylpyridinium.....	77
Figure 34 : La loi de Bragg.....	80
Figure 35 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	82
Figure 36 : Diminution de la concentration du manganèse et augmentation de la quantité adsorbée sur un gramme de charbon actif en fonction du temps. T = 25°C et $[Mn^{2+}]_0=100mg/L$ . ....	84
Figure 37 : Isothermes d'adsorptions des ions manganèses sur le charbon actif à 25, 35 et 45°C. ....	84
Figure 38 : Modèle de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du manganèse sur le charbon actif à 25°C.....	87
Figure 39 : Diminution de la concentration du chrome (III) et augmentation de la quantité adsorbée sur un gramme de charbon actif en fonction du temps. T = 25°C et $[Cr^{3+}]=100mg/L$ . ....	90
Figure 40 : linéarisation d'ordre 1.....	90
Figure 41 : Isothermes d'adsorptions des ions chrome sur le charbon actif à 25, 35 et 45°C....	91
Figure 42 : Modèle de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption de chrome sur le charbon actif à 25°C.....	93
Figure 43 : Courbes d'analyse thermogravimétrique Kunipia brute (a), Kunipia (BMImBr) reflux à T60°C, 30 min (b); au four micro ondes, 30 min (c), au bac à ultrasons 30 min puis lavage (d).....	95
Figure 44 : Courbes d'analyse thermogravimétrique Kunipia (BMImCl, OMImCl, OPyBr)...	95
Figure 45 : Diffraction de rayons X de la montmorillonite brut et intercalée.....	97
Figure 46 : Diffraction de rayons X de la bentonite brut et intercalée.....	97
Figure 47 : Désorption des complexes Kunipia-LI (agitation 0,2g d'argile intercalée dans 25ml H <sub>2</sub> O, 24h).....	98

Figure 48 : Désorption des complexes Bentonite-LI (agitation 0,2g d'argile intercalée dans 25ml H <sub>2</sub> O, 24h.....	98
Figure 49 : Spectre infra-rouge de bentonite brute et intercalée.....	99
Figure 50 : Spectre infra-rouge des liquides ioniques purs.....	99
Figure 51 : Isothermes d'adsorption de BMImCl, OMImCl et OPyBr par la montmorillonite Kunipia et la bentonite.....	100
Figure 52 : Isothermes d'adsorption de BMImCl, OMImCl et OPyBr par la montmorillonite Kunipia en en absence et en présence de NaCl ([NaCl] = 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ).....	101

# **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

---

Les métaux lourds se trouvent naturellement dans notre environnement et sont rarement à des niveaux toxiques, en particulier dans les composants de la croûte terrestre car ils contribuent avec d'autres éléments à l'équilibre écologique de la planète. Les déchets industriels et miniers contaminent les eaux qui peuvent transporter des concentrations importantes à effets gravement nuisibles et toxicologiques sur les organismes vivants et qui peuvent être un vrai trouble pour l'écosystème et la flore [1]. Plusieurs méthodes physico-chimiques peuvent être utilisées pour l'élimination des métaux lourds telles que : l'échange d'ion [2], l'extraction liquide-liquide [3], la précipitation/co-précipitation [4], la coagulation et photoréduction [5]. Les dernières investigations ont noté que l'extraction en utilisant des liquides ioniques a vraiment progressé [6].

Dans notre étude nous nous sommes intéressées par l'adsorption qui est parmi les traitements les plus utilisées pour la dépollution des eaux. De nombreuses investigations ont permis de déterminer l'importance des argiles et les charbons actifs comme adsorbants pour l'élimination des polluants.

Les argiles et les charbons actifs fonctionnent comme des adsorbants en raison de leur structure poreuse qui peut piéger les polluants à leur surface. Les argiles ont une surface énorme et une grande capacité d'adsorption en raison de leurs petits pores et de leur charge négative. Les charbons actifs, quant à eux, sont produits à partir de matières organiques telles que le bois, les coques de noix de coco, les résidus de plantes, etc. Ils ont une surface très poreuse et une charge négative qui leur permet de fixer les polluants par des interactions électrostatiques.

Les applications courantes des argiles et des charbons actifs en tant qu'adsorbants incluent la purification de l'eau potable, la décontamination de l'air et la réduction des odeurs. Ils sont également utilisés dans l'industrie alimentaire pour éliminer les métaux lourds et les produits chimiques indésirables des produits alimentaires. Les

argiles et les charbons actifs sont souvent préférés à d'autres méthodes de purification en raison de leur coût relativement faible et de leur faible impact sur l'environnement.

En guise d'améliorer le phénomène d'adsorption sur les argiles, nous avons procédé à l'intercalation des liquides ioniques sur ces derniers. Cela nous permet d'aboutir à la synthèse d'un produit final composé qui combine les propriétés de l'argile et du liquide ionique pour l'élimination des métaux lourds. Nous avons choisi les liquides ioniques en raison de leurs propriétés spécifiques (stabilité thermique ; bonne conductivité électrique ; haute conductivité thermique) [7]. De plus, les propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques peuvent être modulées en fonction de la composition du cation et de l'anion, ce qui peut optimiser les performances d'adsorption pour un composé spécifique.

Notre travail vise à étudier en premier lieu l'adsorption et l'échange cationique du chrome (III) et du manganèse (II) sur le charbon actif et deux argiles ; montmorillonite sodique (Kunipia de Kunimine Industries, Japon) et bentonite (Maghnia, Algérie) et de déterminer les paramètres pouvant l'améliorer. En deuxième partie nous avons procédé la modification des argiles précédentes par l'intercalation de liquide ionique. Les capacités d'adsorption des deux argiles vis-à-vis de divers liquides ioniques ont également été étudiées.

Par conséquent, ce manuscrit est structuré autour de trois parties :

- La première partie constitue une synthèse bibliographique qui comporte :

- Des notions sur le phénomène d'adsorption et les isothermes.
- Des généralités sur les argiles et les charbons actifs.
- Les caractéristiques et les propriétés des liquides ioniques.
- Des généralités sur les métaux lourds (chrome, manganèse).

- La deuxième partie, contient une présentation des matériels, des techniques et des méthodes d'analyse utilisées.

- La troisième et la dernière partie de ce travail fera l'objet des résultats obtenus et leurs interprétations.

Ce travail est achevé par une conclusion.

# **CHAPITRE I**

## **Bibliographies**

## I. Matériaux adsorbants

### I.1.L'adsorption

#### I.1.1. Généralités

Un liquide ou un gaz ont des constituants qui s'accumulent d'une façon naturelle à la surface d'un matériau sous forme de couche monomoléculaire (mono couche) ou en multiples couches, d'où les propriétés différentes de l'ensemble. Comme dans le cas des solutions ou on trouve aux niveaux de toutes les interfaces, une augmentation des concentrations de certaines molécules. Ceci dit une présente adsorption de ces molécules [8]. Et vu que l'adsorption est un phénomène physico-chimique procurant des attractions électrostatiques entre les diverses particules placées dans les deux phases. Les particules se dirigent selon leurs affinité sa l'interface. Les processus d'adsorption constituent en premier une concentration sélective (adsorption) d'un ou plusieurs constituants d'un gaz ou d'un liquide ; dans cette dernière le solide qui adsorbe appelée adsorbant, et la substance qui s'adsorbe appelée adsorbat [9].

L'adsorption consiste à l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide) ; et c'est à l'origine des forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui procurent la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. L'attrance d'une molécule inégalement par les autres des deux phases trouvera une situation fiable à la surface de la phase qui l'attire le plus (l'adsorbant), et les molécules adsorbées forment l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques donnent à la molécule la possibilité d'une pénétration dans la phase adsorbant, on peut distinguer une adsorption.

Les cristaux forment des édifices assez rigides et stables afin que les molécules adsorbées ne modifient pas leur structure de surface : on étudie alors les propriétés des molécules à l'état adsorbé. Cependant, l'adsorption se manifeste remarquablement à la surface des liquides modifie leur tension superficielle. Notant qu'une substance

diminue la tension superficielle, ce qui implique l'énergie interne du système, et sa concentration (à l'interface) soit plus élevé que dans la solution même [10].

### I.1.2. Adsorption physique

L'interaction faible de type « **Van Der Waals** » entre les espèces adsorbées et la surface des matériaux va conclure une adsorption totalement physique et réversible dont la chaleur ne dépasse pas 50 kJ/mol ; sans inclure une énergie d'activation, comparant le processus ou plusieurs couches d'atomes s'adsorbent à la surface des matériaux lors de la condensation d'un gaz.

### I.1.3. Adsorption chimique

L'adsorption chimique nécessite une chaleur de 100 à 500 kJ/mol en incluant des liaisons fortes et une énergie d'activation lors du processus, une seule couche d'atomes est adsorbée et les molécules de gaz diatomiques tels que l'oxygène ou l'hydrogène sont détachées selon la réaction :



L'hydrogène se disperse sous une forme atomique dans les alliages métalliques inéluctablement par l'adsorption chimique ; ce qui va amollir les matériaux (phénomène de fragilisation par l'hydrogène) qui est indispensable pour les mécanismes de corrosion affectés en milieux aqueux.

### I.1.4. Chaleur d'adsorption

La diminution de l'énergie de la surface des matériaux n'est que causée par l'absorption des atomes du gaz ou du liquide. La variation globale d'énergie libre  $\Delta G_{ads}$  résulte selon Gibbs-Helmholtz l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (2)$$

$\Delta G_{ads}$  doit être négative pour que l'adsorption soit effective, car à cet état les degrés de liberté des atomes se dégradent lors du processus d'adsorption), ce qui engendre que  $\Delta H_{ads}$  soit négative pour que l'adsorption soit un phénomène exothermique.

On peut définir la chaleur d'adsorption  $Q_{ads}$  par l'opposition de la variation d'enthalpie  $\Delta H_{ads}$  :

$$Q_{ads} = -\Delta H_{ads} \quad (3)$$

La valeur de  $Q$  va différencier deux phénomènes d'adsorption, l'adsorption **physique** et l'adsorption **chimique**.

### I.1.5. Adsorption en phase liquide

Les forces attractives non compensées situées sur la surface du matériau y compris la substance extraite de la phase liquide «soluté ou adsorbat» font de l'adsorption un phénomène de surface.

On peut différencier deux types d'adsorption en comparant la nature des forces impliquées (Tableau 1) :

L'adsorption physique : ce type d'adsorption est physique et réversible par des changements de température, de pression... il se fait également en plusieurs couches (les molécules précédentes deviennent des sites d'adsorption pour la suivante couche).

L'adsorption chimique : la formation de liaisons chimiques responsable nécessite que la chaleur d'adsorption soit la progression de celle de la réaction soient identique (200 à 400 kJ/mol) ; qui va conclure une seule couche (monocouche) ce qui rend ce type d'adsorption irréversible.

Un important nombre de processus d'adsorption va introduire les deux types d'adsorption qui ne seront pas distinguables avec l'illimité de la variance entre les deux types d'interférence ; surtout que les sites d'adsorption sont hétérogènes avec la coexistence de ces deux modes, ainsi qu'une physisorption de 40 kJ/mol qui ne peut être définie comme une valeur approximative.

On peut déduire que Les performances d'un CA varie selon la détermination des capacités d'adsorption (y compris les isothermes), des cinétiques et des données thermodynamiques, n'oubliant pas les études de régénération (désorption).

**Tableau 1 : Forces d'interaction mises en jeu dans les deux types d'adsorption.**

Physisorption	Forces électrostatiques de Coulomb	$F \sim 1/r^2$
	Attraction entre dipôles (molécules polaires)	$F \sim 1/r^5$ (*)
	Attraction entre dipôle et ion	$F \sim 1/r^7$
	Forces de dispersion (entre particules neutres) (London)	$F \sim 1/r^7$ (*)
Chimisorption (**)	Transferts d'électrons (Liaisons chimiques homopolaires)	$F \sim 1/r^{10}$ à $1/r^{13}$
(*) Cas à considérer pour le charbon actif, car il y a rarement des charges électriques en jeu (ionisation).		
(**) Est irréversible, se produit parfois avec les charbons actifs (formation d'oxydes).		

### 1.1.5.1. Cinétique d'adsorption en phase liquide

La cinétique d'adsorption est la déconcentration progressive de l'adsorbat dans la solution lors du contact. L'adsorption de molécules existantes sous forme de solution sur des adsorbants solides poreux se fait chronologiquement en quatre étapes :

1. Menassions des solutés jusqu'à la couche limite ou jusqu'au film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant.
2. Menassions des solutés de la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant.
3. La diffusion des solutés à l'intérieur des pores.
4. La réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant.

On peut définir ces quatre étapes comme un ensemble de phénomènes successifs transférant la masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption.

Le modèle mathématique de la cinétique de sorption est basé sur la représentation interprétée de son mécanisme suivant ces trois situations :

- On détermine la vitesse de sorption selon les interactions moléculaires de soluté et des surfaces. La diffusion moléculaire ne couvre pas les suspensions de particules adsorbants non poreuses, car les modèles sont basés sur l'énergie des liaisons.

- La vitesse de sorption est chronologiquement limitée par l'écart entre l'état du système et son état à l'équilibre. On trouve ces modèles autant que "**driving force models**"; et ces derniers sont basés sur la composition des milieux.

- La vitesse de sorption varie selon la diffusion moléculaire, et on peut les définir ainsi :

➤ **Modèles basés sur l'énergie des liaisons :**

- Un Modèle qui comporte un seul type de site d'adsorption : le formalisme de Langmuir qui sera expliqué dans les prochaines.

- Des Modèles à plusieurs sites d'adsorption : ils comportent à la base l'hétérogénéité des surfaces vis-à-vis des sites d'adsorption. On trouve le plus simple incluant deux populations de sites d'adsorption, l'un différencié par une adsorption instantanée et réversible alors que l'autre a une adsorption plus lente.

➤ **Modèle basé sur la composition des milieux :**

Ce Modèle est particulièrement réversible, on suppose que la vitesse de sorption est chronologiquement proportionnelle et varie selon la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_{eq}$  et la quantité  $q_t$  adsorbée au moment de l'adsorption est réversible [11].

Ce qui déduit que la sorption est plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ont défini la loi de la vitesse par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (4)$$

$k_1$  est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse du temps ( $t$ ). Dans cette relation,  $q_{eq}$  peut-être expliqué par une isotherme linéaire ou une isotherme de Freundlich. L'intégration de l'équation (4) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

Modèle de la cinétique de deuxième ordre : on représenté ce modèle par la formule suivante [12] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (6)$$

L'intégration de l'équation (6) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_{eq}^2 k_2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (7)$$

### ➤ Modèles basés sur la diffusion moléculaire :

Modèle de la diffusion intra-particule : ce modèle est proposé par Weber et Morris [13]. Qui est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (8)$$

Où:

$k_{int}$  : La constante de la diffusion intra-particule en (mg / g min<sup>1/2</sup>).

La constante  $k_{int}$  est conclue de la pente de la partie linéaire de l'équation introduisant ce modèle, le coefficient de diffusion  $D$  est déduit de la formule suivante :

$$t_{1/2} = \frac{0,03 r_0^2}{D} \quad (9)$$

Où :

$t_{1/2}$  : Temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en seconde.

$r_0$  : Diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

$D$  : Coefficient de diffusion intra-particule ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ).

Modèle de diffusion dans le film liquide : L'équation est donnée dans [14] par :

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} t \quad (10)$$

Où :

$F$  : Fraction partielle à l'équilibre  $F = (q_t/q_e)$ .

$k_{fd}$  : Constante de vitesse obtenu en traçant  $-\ln(1 - F)$  en fonction de  $t$ , si la courbe est une droite le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion dans le film liquide.

Modèle d'Elovich [15] : Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (11)$$

Où :

$\alpha$  : Le taux d'adsorption initiale en ( $\text{mg/g min}$ ) ;  $t_0 = 1/(\alpha \times \beta)$  en min.

$\beta$  : Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en ( $\text{g/mg}$ ).

### I.1.5.2. Classification et modélisation des isothermes

#### 1. Principaux types d'isothermes

Les phénomènes d'adsorption sont définis par des isothermes d'adsorption, qui identifient la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant durant la concentration en solution. La forme de ces isothermes engendre le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes ont été classées selon **Giles** en quatre types [16] : **type-C**,

**type-L, type- H et type-S** (Figure 1). On peut avoir des isothermes plus complexes qui seront hybrides des quatre types précédents.

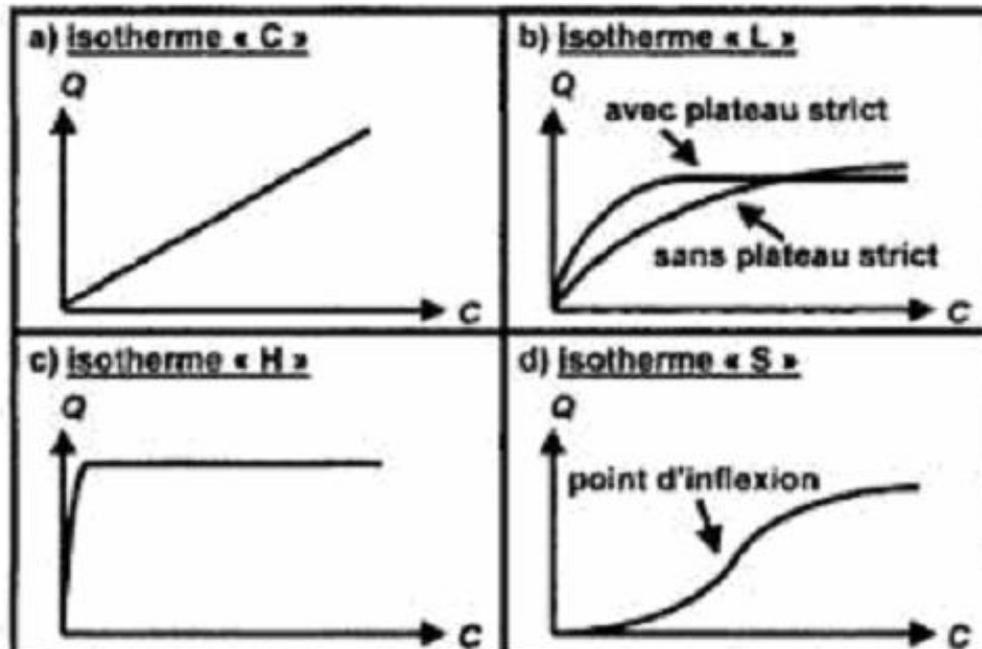


Figure 1 : Les principaux types d'isothermes d'après Giles et al [16].

### Isotherme de type «C» :

L'isotherme de **type-C** (partition constante) définit un attrait relatif constant entre l'adsorbat et l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (Figure 1a). Ceci explique que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et persistant et flottant dans la solution et peut importer sa concentration. Ce rapport est dénommé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partage» :  $K_d$  ou  $k_p$  ( $L.kg^{-1}$ ). On trouve l'isotherme «C» sous forme d'approximation de la réalité (comme le cas des gammes de concentration étroites ou pour des concentrations basses, comme celles généralement observées lors de la pollution des eaux naturelles et des sols). Cependant on ne peut pas se baser sur cette isotherme, car aussi simple qu'elle est ; ça peut engendrer des conclusions invalides ou erronées. Tout comme le cas de la phase solide qui contient une quantité limitée de sites d'adsorption, car l'isotherme ne peut pas être linéaire, vu qu'elle contient évidemment un plateau lié à la saturation du solide.

### ➤ Isotherme de type «L» :

Il définit la relation entre la concentration retenue dans la phase solide et la concentration restant en solution, diminue lors de l'augmentation de la concentration : la courbe est donc concave (Figure 1b). Ce qui suppose une saturation progressive du solide. On identifie alors deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation). Cependant l'appartenance d'une isotherme «L» à un sous- groupe n'est généralement pas évidente, selon les données expérimentales.

### ➤ Isotherme de type «H» :

L'isotherme de type-H implique une forte interférence entre l'adsorbat et l'adsorbant en représentant un cas extrême du **type-L**, où il est distingué que la pente à l'origine est très élevée (Figure 1c). Ceci déduit les nombreux cas dont le composé a un grand attrait à la phase solide qui identifie la pente à l'origine comme infinie, même si c'est thermodynamiquement impossible [17].

### ➤ Isotherme de type «S» :

L'isotherme de **type-S** représente généralement une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est supérieure que celle qui unie l'adsorbant et l'adsorbat. On trouve la courbe sigmoïde et résulte un point d'inflexion (Figure 1d). Cette isotherme est toujours le résultat d'une compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires concluent ce type d'isotherme pendant leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. Ils ont un attrait moindre avec ces surfaces effectivement, cependant le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé engendre la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé auront un attrait [18, 19]. Ce phénomène d'adsorption par coopération [20] est supposé pour les surfactants [21, 22]. La présence d'un ligand soluble peut également engendrer ce type d'isotherme pour l'adsorption des métaux [23]. Et par conséquent, à une basse concentration, l'adsorption est définie par la complexations en solution avec le ligand. Alors que la concentration en métal dépasse celle du ligand qui va conclure une adsorption du métal au niveau de la surface solide.

## 2. Modèles des isothermes

Concernant un système solide-liquide, l'adsorption est la conséquence d'un transfert de molécules des solutés existantes au niveau de la solution, ainsi que leurs accumulations à la surface du solide si la concentration du soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec celle accumulée dans le solide. L'investigation des variations de concentration identifient des isothermes d'adsorption. En comparant l'équilibre vis à vis d'une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, dont une modélisation mathématique traite le rapport entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par l'unité de masse. Ceci existe en différents modèles (simples ou complexes) en littérature : les plus fréquents pour cette dernière sont les isothermes de Freundlich (équation 12), de Langmuir (équation 15) ainsi que Langmuir-Freundlich (équation 17).

La modélisation mathématique se base sur des hypothèses non illustrées (modèle de Langmuir introduisant les molécules de gaz ... ) ou empirique (modèle de Freundlich), cependant elle identifie les informations qualitatives et quantitatives par exemple le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques).

### ➤ **Modèle de Freundlich :**

Les isothermes concaves sont les plus utilisés. Le premier modèle utilisé de Freundlich était empirique [24, 25], qui traite à la base la relation (12) entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide  $Q_e$  et la concentration de composé restant en solution  $C_e$ . Cette (équation 12) est suffisamment linéaire stable (équation 13).

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (12)$$

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (13)$$

Où :  $K_F$  (L/kg) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

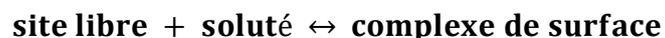
Le graphe désignant  $\log Q_e$  en fonction de  $\log C_e$  résulte une droite de pente  $n$ , dont l'ordonnée à l'origine est  $\log K_F$ . Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne constitue pas de plateau strict de saturation. Le paramètre  $n$  dans l'équation (12) de Freundlich est un indicateur de l'attrait et de la capacité de chaque couple : pour  $n > 1$ , l'adsorption est supérieure  $n < 1$ .

### ➤ **Modèle de Langmuir :**

Un autre modèle très fréquent, repose sur des hypothèses réactionnelles [26]. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée  $Q_{max}$  liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche mono moléculaire). Par ailleurs, tous les sites d'adsorption sont supposés :

- Être identiques (ayant une énergie identique).
- N'ont pas la capacité de retenir qu'une molécule.
- Avoir une énergie de liaison avec la molécule persistante peu importe la quantité adsorbée.
- Ne pas être localement limités par l'adsorption d'une autre molécule (pas d'interaction entre les molécules adsorbées).

A partir de ces hypothèses, on conçoit la réaction suivante :



Vu que l'identification de l'activité d'une espèce adsorbée ne peut pas être réalisable, ainsi que la loi d'action de masse qui est également inapplicable à cette réaction. Cependant on suppose que les coefficients d'activité soient égaux à l'unité afin de calculer une constante de stabilité conditionnelle  $K_L$ , dans laquelle  $Q_e$  est la concentration de composé adsorbé sur le solide,  $C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre, et  $Q_{max} - Q_e$  est la concentration de sites libres encore sur le solide, conclue par l'équation (14). L'isotherme de Langmuir donnée par l'équation (15) est

conclue de la valeur de  $K_L$ . Elle peut être facilement linéarisée (équation 16).  $K_L$  est dénommé constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir.

( $K_L = K_0 \times \exp(-\Delta H^0 / RT)$  Avec  $(-\Delta H^0)$  la chaleur d'adsorption).

$$K_L = \frac{[\text{complexe de surface}]}{[\text{solute}][\text{site libre}]} = Q_e / (C_e(Q_{max} - Q_e)) \quad (14)$$

$$Q_e = Q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (15)$$

$$(Q_e / C_e) = Q_{max} K_L - K_L Q_e \quad (16)$$

Le graphe désignant  $Q_e / C_e$  en fonction de  $Q_e$  procure une droite de pente  $-K_L$ , et d'ordonnée à l'origine ( $Q_{max} K_L$ ). En accord avec les hypothèses initiales, l'isotherme obtient un plateau de valeur  $Q_{max}$  (contrairement à l'isotherme de Freundlich). La constante ( $Q_{max} K_L$ ) est fréquemment utilisée comme coefficient de partage ( $K_d$ ) pour les basses concentrations. La constante  $K_L$  définie l'attrait du solide pour le composé alors que la constante  $Q_{max}$  ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ) définit la capacité d'adsorption maximale du solide.

### ➤ Modèle de Langmuir-Freundlich :

Le modèle de Langmuir-Freundlich, n'est qu'une combinaison des équations de Langmuir et de Freundlich, utilisées aux surfaces hétérogènes.

$$Q_e = Q_{max} (K_{LF} C_e^{1/n}) / (1 + K_{LF} C_e^{1/n}) \quad (17)$$

Dont  $C_e$  est la concentration du soluté en équilibre avec la phase solide,  $Q_e$  la quantité de soluté adsorbé à équilibre par unité de masse d'adsorbant,  $Q_{max}$  la quantité maximale de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (responsable de la formation d'une monocouche dans la surface),  $K_{LF}$  la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir-Freundlich et  $n$  une constante sans dimension.

### I.1.5.3. Les facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs favorisent l'équilibre d'adsorption, entre un adsorbat. Sans oublier qu'une réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat (chimisorption) est constitué à l'adsorption simple par physisorption [27].

Aussi des caractéristiques (solubilité, structure, masse moléculaire,  $pK_a$ , charge, polarité) et les conditions expérimentales du système analytique utilisé peuvent influencer l'adsorption de colorant. Ces derniers étant synthétiques se trouve sous plusieurs formes assez particulières vis-à-vis du matériau comme : les colorants anioniques (acides, réactifs, dispersé), les colorants cationiques (ou basiques), et les colorants non-ioniques. Pour les colorants acides qui contiennent généralement des groupements ionisables de type sulfonâtes, carboxylate ou sulfate qui sont influencés par le pH pour une solubilisation dans l'eau.

➤ **Nature de l'adsorbant :**

Surface spécifique, chimie de surface,  $pH_{PZC}$  «Tout solide est un adsorbant potentiel ». Ceci est illustré par la difficulté de doser des polluants à l'état de traces causé par l'adsorption [27].

On trouve la quantité adsorbée et accessible à l'adsorbat à la surface de l'adsorbant qui est différente de la surface spécifique totale du matériau ce qui la rend difficile à valoriser ; puisque l'adsorption n'est pas proportionnelle à la surface spécifique du solide. Aussi on peut trouver une adsorption localisée et une adsorption non localisée. Cela dépendra de l'uniformité ou la non-uniformité de la fluctuation d'énergie potentielle. Dans l'adsorption localisée, la fluctuation d'énergie est homogène entre les sites, ce qui le rend uniforme. Cependant la surface sera non uniforme si les fluctuations d'énergie sont irrégulières surtout si l'énergie des sites est différente.

Le polluant adsorbé à la surface d'un site peut se mobiliser entre sites après une réception suffisante d'énergie cinétique pour infliger la barrière énergétique ; ce qui va donner une adsorption mobile ou localisée surtout si l'énergie cinétique est inférieure à la barrière énergétique.

Lors de l'activation chimique ; les pores s'élargissent pour faciliter l'accès de l'adsorbat vu que le matériau a une porosité adaptée à la taille de ce dernier. Sans oublier que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption  $pH_{pzc}$  (pH de point de charge nulle).

### ➤ La Nature de l'adsorbat :

Selon la règle de Lundelius [27] qui consiste à : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Comme dans le cas des acides gras inférieurs (de 1C à 4C) qui sont progressivement adsorbés de leurs solutions aqueuses, contrairement à leurs solutions toluéniques quand le nombre de C augmente. Selon la théorie solvophobic [27] : Pour adsorber le lien doit être rompu avec le solvant.

Selon La Règle de Traube [27] qui consiste à : «L'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues (des acides : formique, acétique, propénoïque, butyrique) ». Ceci est lié à la dimension des molécules et au « poids » du groupe polaire et le reste de la chaîne. La longueur de cette dernière est plus importante que la forme même [27]. Comme dans le cas des solutions aqueuses d'acides gras l'adsorption sur du carbone poreux progressant avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. La règle de Traube a été énoncée et complétée par Freundlich [29], qui a conclu que l'adsorption de substances organiques, des solutions aqueuses augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne progresse à l'intérieur d'une série homologue.

### ➤ Effet de pH :

L'adsorption étant un phénomène de surface qui dépend des caractéristiques de la surface de l'adsorbant, de la morphologie ainsi que la charge.

Des groupements chargés positivement et d'autres chargés négativement forment une nette charge de surface conditionnée selon les groupements fonctionnels. Ces derniers interviennent perpétuellement sur les ions existants en solution voient selon le pH. (Quand le pH est faible la prévalence en solution des  $H^+$  favorise la neutralisation des

charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant quand ( $\text{OH}^-$  élevés) la charge nette de surface sera négative). L'étude de l'évolution de la charge de surface nous confirme qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (pH du point de charge nulle).

Effectivement le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  détermine que la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

$\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  : la charge de surface nette est positive.

$\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  : la charge de surface nette est négative.

### ➤ **Polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité vis-à-vis du plus polaire objet entre le solvant et l'adsorbant. L'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite un non-polaire [27].

### ➤ **Effet de la Température :**

L'adsorption physique est généralement exothermique et les résultats sont meilleurs à froid. Les H sont identiques pour la condensation ou la cristallisation (99kcal/mole). La vitesse d'adsorption est de type d'Arrhénius de la température.

La chimisorption par contre est endothermique. Notamment une application assez intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour l'obtention d'une adsorption sélective des colorants vis-à-vis des détergents.

On trouve que les colorants sont agglomérés à une température assez basse en dimères et polymères, alternent les extrémités polaires et apolaires. Ces agglomérats se rompent à une température plus élevée donc Les molécules peuvent alors présenter leur extrémité apolaire et se faire adsorber surtout que leur dimension leur permet de pénétrer dans des micropores.

Pour les détergents, c'est plutôt l'inverse : ils sont sous forme de molécules adsorbables à basse température cependant ils tendent à former des micelles à température plus élevée, qui sont assez grosses pour ne pas être adsorbées et ne pas traverser la colonne du charbon actif. Pour l'obtention de la sélectivité souhaitée on doit choisir une température appropriée [27].

### ➤ Cas des mélanges :

L'adsorption peut être favorisée ou gênée car ils composent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbat. Et c'est l'un des aspects méconnus de la théorie de l'adsorption [27].

## II. Caractéristiques des adsorbants de ce travail

### II.1. Argiles

#### II.1.1. Généralités

Le terme « argile » désigne une formation rocheuse dont les caractéristiques de la matière première sont présentées ci-après, et définit ainsi un domaine granulométrique constituant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ) [29].

L'argile est une roche sédimentaire constituée par de différents minéraux spécifiques, silicates d'aluminium en général hydratés qui ont une structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui définit leurs qualités d'absorption et leur plasticité.

Les argiles sont formées de couches de tétraèdres de  $\text{SiO}_2$  et d'octaèdres d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ . On les classe selon l'épaisseur des feuillets en trois familles (7, 10 ou 14 Å) [30], qui ont un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al). Al peut être substitué par des cations  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  qui induisent un déficit structural de charge compensé par la présence de cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ... hydratés dans l'espace

inter foliaire ; ce qui conclue des variations des feuillets ou des dimensionnelles macroscopiques de l'argile lors de l'hydratation (dilatation ou gonflement) où lors de l'assèchement (contraction pouvant provoquer des fissures).

L'importance conçue pour l'étude des argiles par de nombreux laboratoires sur l'échelle mondiale est due à leur abondance dans la nature, la progression des surfaces qu'elles occupent avec une présence de charges électriques et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaire appelés cations compensateurs qui sont aussi les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité , et qui donnent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

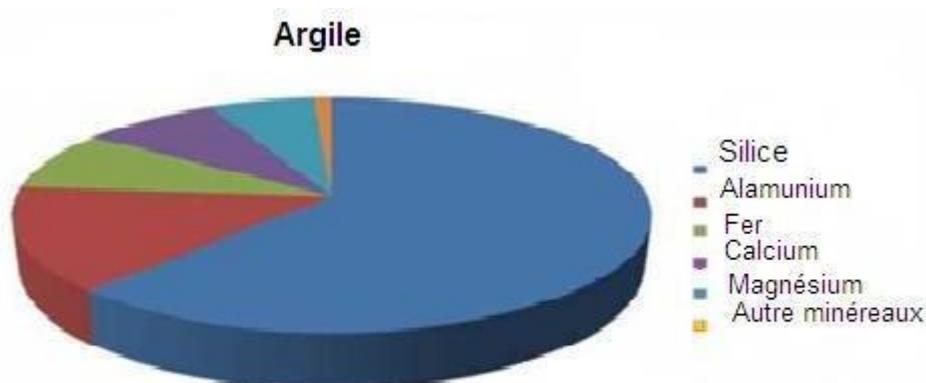


Figure 2 : Constituants générale de l'argile [31].

### II.1.2. Origine

Les minéraux argileux sont issus de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite l'illite et la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent rester sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification) comme elles peuvent être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques).

Les minéraux argileux résultant sont différents en fonction des roches mères (granite, gneiss ou schistes) et du climat. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux

argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite). En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré et humide, l'altération est modérée, des inters stratifiés s'apparaissent, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite.

### II.1.3. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicate. Ces derniers sont constitués par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) de  $\text{SiO}_4$  formant des feuillets infinis bidimensionnels et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium  $\text{AlO}_6$  [32].

On trouve plusieurs types de phyllosilicate, les plus fréquents ont une structure de type T.O. (tétraèdre - octaèdre), ou de type T.O.T. (tétraèdre - octaèdre - tétraèdre).

L'empilement de deux plans compacts délimite une couche octaédrique. L'empilement d'un plan hexagonal et d'un plan compact délimite une couche tétraédrique.

- **Phyllosilicate de type T.O. ou 1 : 1**

Le feuillet est constitué par l'empilement d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. Celles-ci mettent en commun un plan compact d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ .

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 Å.

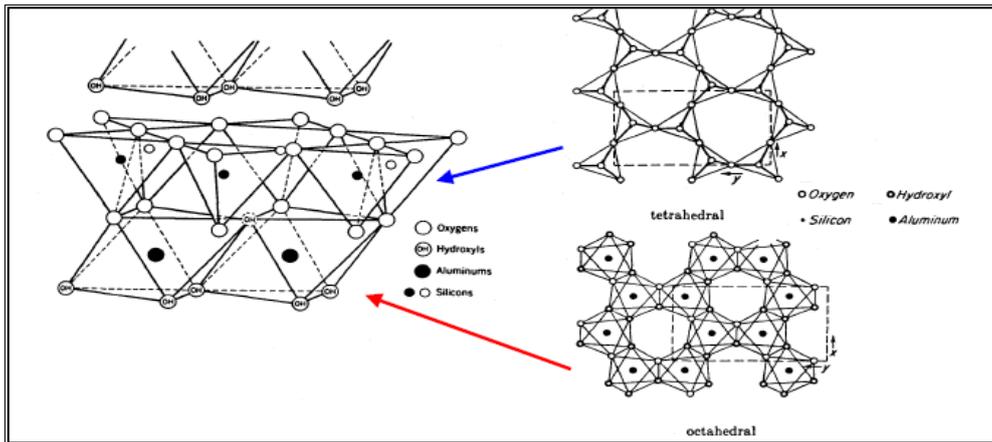


Figure 3: Représentation de l'unité structurale d'une argile de type T.O [33].

- Phyllosilicate de type T.O.T. ou 2 : 1

Le feuillet est formé par l'intercalation d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques. Cet empilement est composé par deux plans compacts d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ .

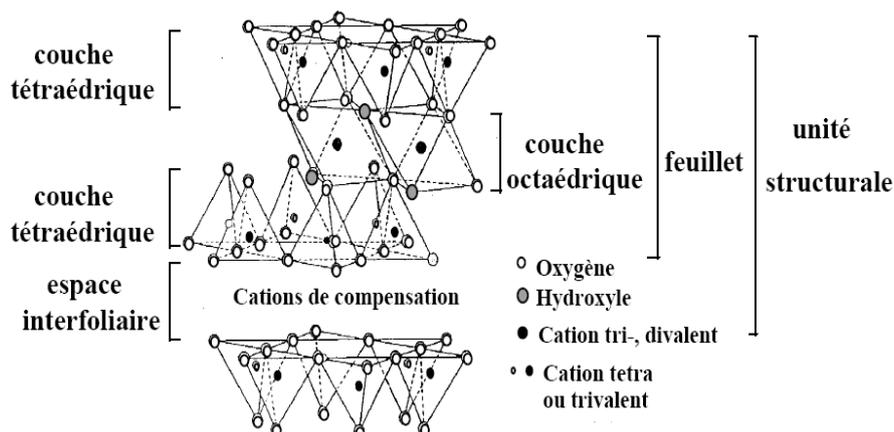
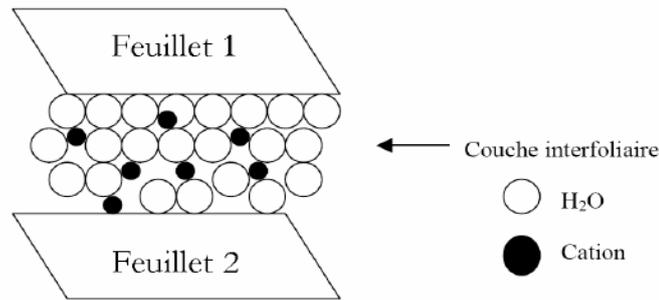


Figure 4 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [34].

L'espace situé entre les feuillets est appelé espace interfoliaire. Un feuillet et un espace interfoliaire composant une unité structurale.



**Figure 5 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires Hydratés.**

#### II.1.4. Classification des minéraux argileux

On trouve plusieurs modèles de phyllosilicates dont on définit deux types appropriés à la première classification basée sur la localisation des substitutions ainsi que leur distribution et selon le type de cations compensateurs. Cette classification établie par J. Mering et G. Pedro [35] ne se base pas sur les silicates synthétiques utilisés occasionnellement dans l'élaboration de nano-composites (la fluorohectorite, la laponite ou le fluoromica).

La deuxième classification se base sur la charge du feuillet et le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. On y peut distinguer différentes formes de smectites. Ces derniers peuvent être trioctaédriques, comme l'hectorite (quand les atomes de magnésium occupent les trois cavités d'octaédriques). Qui sont aussi dioctaédriques, comme la montmorillonite. On peut également les différencier par le lieu de leurs substitutions isomorphes. Pour la beidellite ; les atomes de silicium des sites tétraédriques sont remplacés par les atomes d'aluminium. Cependant la montmorillonite et l'hectorite, les atomes du magnésium et de l'aluminium remplacent les atomes de lithium et de magnésium dans les sites octaédriques.

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

Le déficit de charge écranté par la couche tétraédrique, ce qui attribue à ces smectites des interactions interfoliaires plus faible. De plus, les ions compensateurs développent une surface spécifique élevée (pour l'hectorite elle est  $760 \text{ m}^2/\text{g}$  et pour la montmorillonite elle est  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ce qui facilite la dispersion dans un solvant organique [36].

On peut conclure que les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants [33] :

- ✓ La combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1);
- ✓ Le type de cations dans l'octaèdre ;
- ✓ La charge de la couche ;
- ✓ Le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

**Tableau 2 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [37].**

Groupe de minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T=couche de tétraèdres O=couche d'octaèdres
Kaolinite	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T:O      T:O
Smectites  Illite Vermicule Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermicule Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T:O:T      T:O:T
Chlorites	Chlorites	Minéraux à 4 couches T:O:T:O T:O:T:O

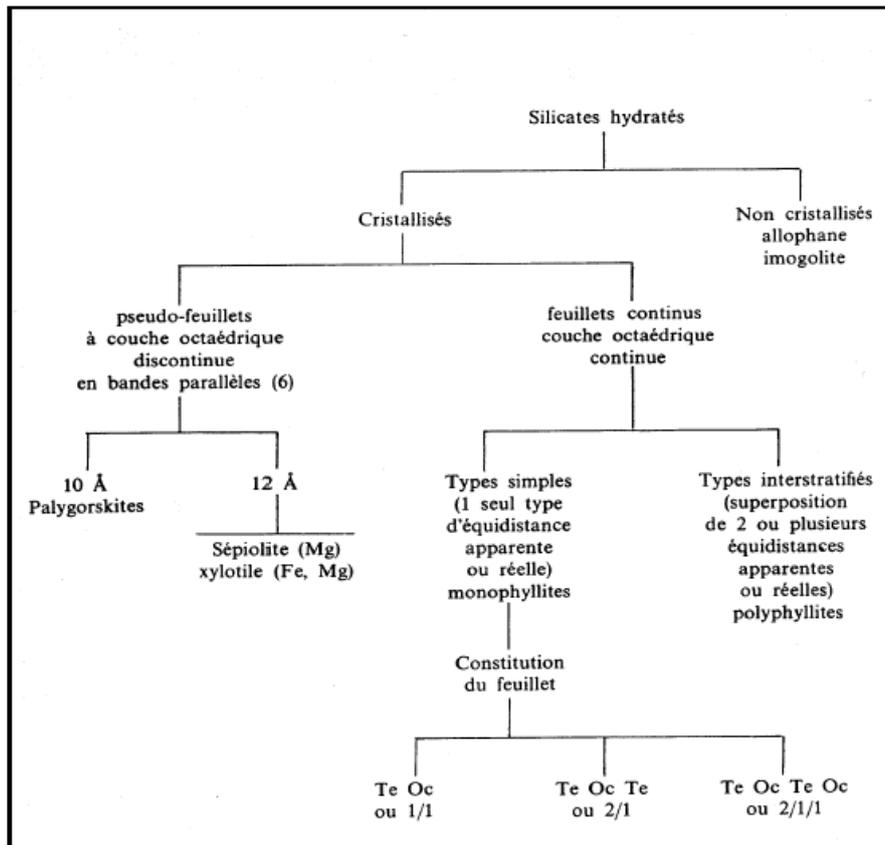
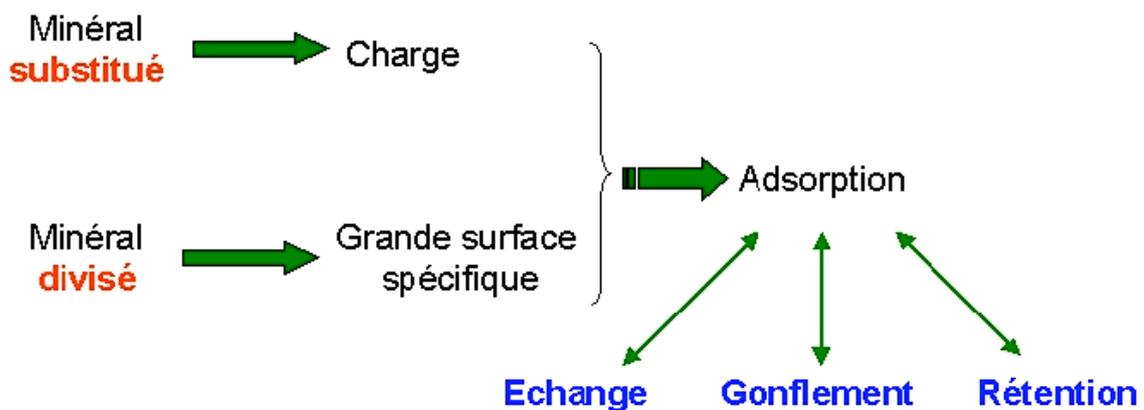


Figure 6 : Classification générale des minéraux argileux [38].

### II.1.5. Propriétés des Argiles

Les minéraux argileux sont particuliers par leur petite taille qui engendre une grande surface spécifique selon leurs structure en feuillets et à la charge négative des particules à l'origine, ainsi que pour leur bonnes propriétés d'adsorption, d'échange d'ions et d'acidité.



### Figure 7 : Propriétés des minéraux argileux substitués.

#### 1. Adsorption

Les phyllosilicates forment facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécules d'eaux ou organique dans interfoliaire, appelé gonflement. Ce phénomène s'accompagne d'une progression du paramètre  $c$  de la maille en dépendant de la charge du feuillet, de la localisation de cette dernière et de la nature des cations de compensation [39].

Les cations divalents comme  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en composant des macro-cations. Le paramètre  $c$  progresse jusque une valeur de l'ordre de 16 Å.

L'adsorption de molécules organiques procure un caractère hydrophobe au phyllosilicate et assure une progression du paramètre  $c$ , jusqu'à 19 Å.

Les phyllosilicates possédant des propriétés de gonflement sont classés dans la famille des smectites.

#### 2. Échange de cations

La substitution partielle de cations dans les couches tétraédrique et octaédrique résulte un excès de charges négatives du feuillet. Cette dernière est compensée par des cations situés à l'espace interfoliaire qui peuvent être échangés. Le nombre de ces cations définit alors la capacité d'échange cationique (CEC). Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications [40,41].

La capacité d'échange cationique CEC permet de quantifier les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis des cations. Elle est exprimée en milli-équivalent (meq) pour 100 g d'argile, sachant que le milliéquivalent est égal au rapport (charge/masse molaire)\*1000. Cette grandeur expérimentale est admise comme une mesure du nombre total de sites superficiels disponibles aux cations.

### Tableau 3 : Capacité d'échange cationique de quelques argiles.

Argiles	Capacité d'échange cationique (CEC) en meq/100g	Références
Bentonite	65	[42]
Smectites	80-150	[33,41]
Vermiculite	120-200	[33]
Illites	10-40	[33,41]
Montmorillonite	85-160	[33,43]
Kaolinite	3-15	[33,41]
Chlorite	< 10	[33]

### 3. Acidité

L'acidité d'un phyllosilicate est fixée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium [44,45]. On peut trouver deux types d'acidité dans les phyllosilicates :

-Dite de Brønsted, la première acidité provient de l'existence de protons dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge du feuillet, ou de la dissociation des molécules d'eaux d'hydratation qui inclue les cations de compensations. L'acidité est supérieure aux molécules d'eaux ce qui rend les cations plus proches et plus chargées et résulte une polarisée assez importante.

- Dite de Lewis, la seconde acidité est rare dans les phyllosilicates, elle dérive d'un aluminium en coordinence trigonale faute de défauts ou due à des liges de rupture de la structure du feuillet. Un aluminium accepte bien un doublet électronique. L'acidité des phyllosilicates est basée sur ces propriétés catalytiques.

#### II.1.6. La bentonite

Le terme bentonite a été proposé par Knight (1898) [46] lors de la description d'une argile plastique remarquablement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique [47]. La bentonite est formée de

l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre.

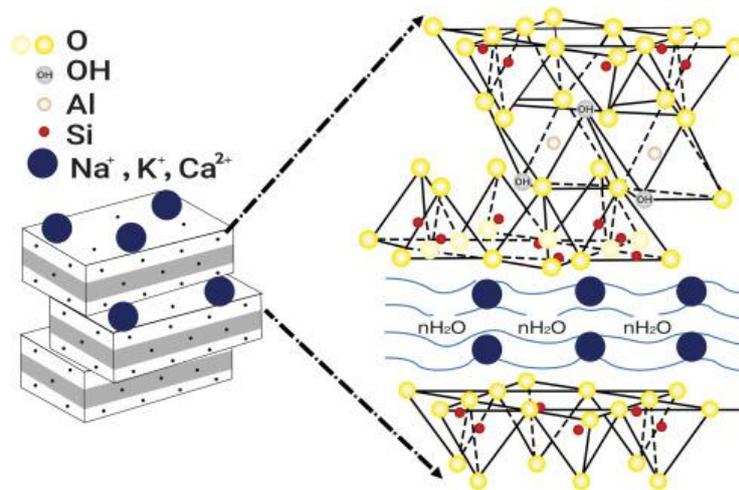


Figure 8 : Structure de la bentonite [48].

Les bentonites ont une capacité importante d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, et des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de multiples applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est employée comme attachant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie, ainsi pour épaissir les fluides de forage.

Techniquement, les bentonites brutes doivent avoir une préparation adaptée aux normes de leur utilisation (activation). Et lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques sont généralement transformées par de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent par une capacité de gonflement supérieure.

La porosité par dissolution périphérique des smectites est progressé par l'activation avec des acides ; par exemple : l'acide chlorhydrique conclue un produit de haute capacité d'adsorption.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent à Oran (ouest algérien). Particulièrement la carrière de Maghnia (Hammam

Bougrara) dont les réserves sont valorisées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [42].

## II.1.7. La vermiculite

On emploie le nom générique de La vermiculite pour des minéraux semblables, tel que : la capacité d'échange cationique, la charge de surface des couches, le pouvoir d'hydratation, etc. Ils ont une charge (x) comprise entre 0.6 et 0.9 ev, plus faible que les micas (x = 1) mais plus élevée que les smectites (x = 0.2 - 0.6). Le complexe interfoliaire consiste des cations Mg ou Ca et 2 couches de molécules d'eau. Les vermiculites dioctaédriques procurent une altération des micas (illite ou muscovite) et on peut les trouver abondamment dans les sols. Les vermiculites trioctaédriques sont expédient de l'altération des chlorites ou néoformées. La formule générale de la demi-maille :



Elle se caractérise par la présence de cations hydratés du  $\text{Mg}^{2+}$  dans l'espace interfoliaire (Figure 9). La substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans les couches tétraédriques et la substitution d' $\text{Al}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{3+}$  dans les couches octaédriques sont responsables de la charge négative de la structure.

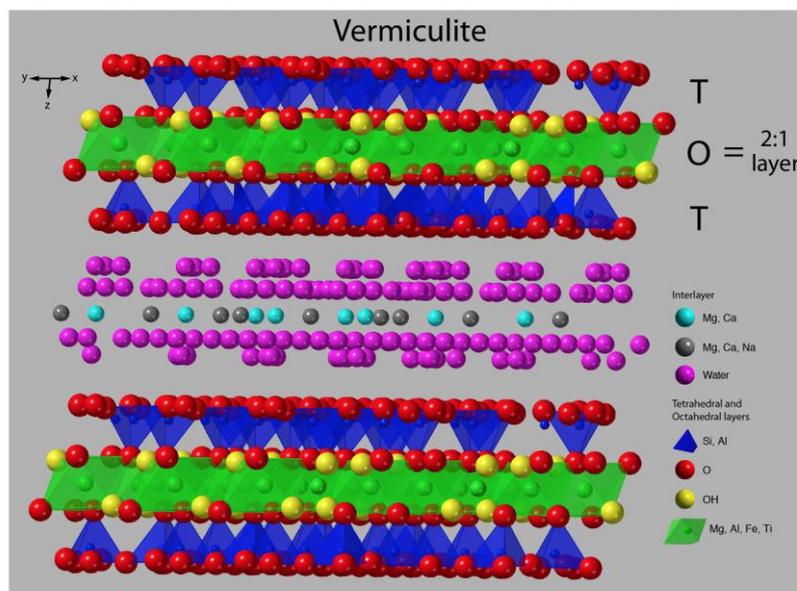


Figure 9 : Représentation d'une vermiculite [49].

II.1.8. La montmorillonite

La montmorillonite est une argile découverte en 1847 à Montmorillon, une région de Vienne. On la trouve dans la nature en plusieurs couleurs : blanche, grise, noire et grise-verte. Les feuillets élémentaires de la montmorillonite sont formés par une couche octaédrique constituée entre deux couches tétraédriques (T-O-T). Les ions  $\text{Si}^{4+}$  sont placés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes. Les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont placés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles.

Les feuillets élémentaires sont de type 2/1 divisés par des molécules d'eau et des actions échangeables [50,51]. Elle est employée dans la technologie d'adsorption dont : l'élimination des amines [52], les métaux [53], les fluorures [54], les colorants [55], etc.

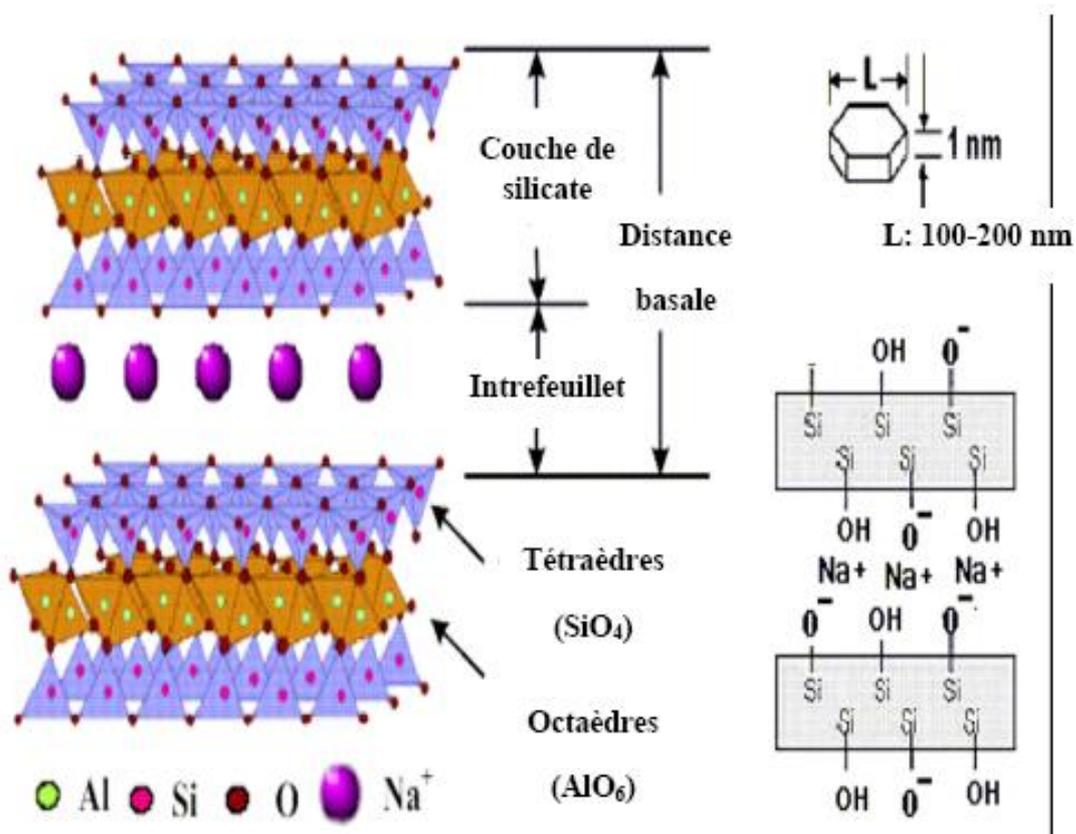


Figure 10 : Structure cristallographique de la montmorillonite [56, 57].

Les montmorillonites ont des facteurs exceptionnels, Longueur et épaisseur, ainsi que des feuilles qui sont comprises entre cent et mille dont les propriétés de gonflement qui sont également les plus importantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates.

Les substitutions octaédriques dans la montmorillonite favorisent le gonflement par le développement de l'interaction des feuilletts cependant on trouve qu'il est réduite par un effet d'écran de la couche tétraédrique avec les cations compensateurs [58]. Et c'est ainsi que la montmorillonite aux meilleures propriétés de gonflement.

### II.2. les charbons actifs

#### II.2.1. Généralités

Le matériau adsorbant qui à un usage important au fil du temps avec de différentes applications domestiques et industrielles est le charbon actif [59]. Le charbon actif est un terme général qui détermine une large gamme de substance carbonée comportant un très haut degré de porosité associée à une grande surface développée (500 - 2000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Son importance consiste à son utilité aux secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile, n'oubliant pas le domaine de la catalyse. Préparé par de différents matériaux ligneux naturels : pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, ou tout composé organique. Les dernières préparations des charbons actifs son faite ces dernières années avec des fibres naturelles ou synthétiques (viscose, polyacrylonitrile) [60]. Une carbonisation suivie d'une oxydation contrôlée (activation) sont appliqués sur le matériau.

#### II.2.2. Préparation des charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux de carbone poreux constitué de matières premières végétales ou minérales grâce à une activation chimique ou physique [59]. La figure 11 présente le schéma du processus le plus usuel pour la production d'un charbon actif.

On peut utiliser un produit quelconque ayant un taux élevé de carbone et de faibles taux en composés inorganiques comme source de matière première. Par contre, pour traiter les eaux, les charbons actifs utilisés doivent avoir des qualités variables selon la matière première pour être opérationnel aux différentes applications. Les sources primaires sont le bois, la noix de coco, le lignite et la tourbe.

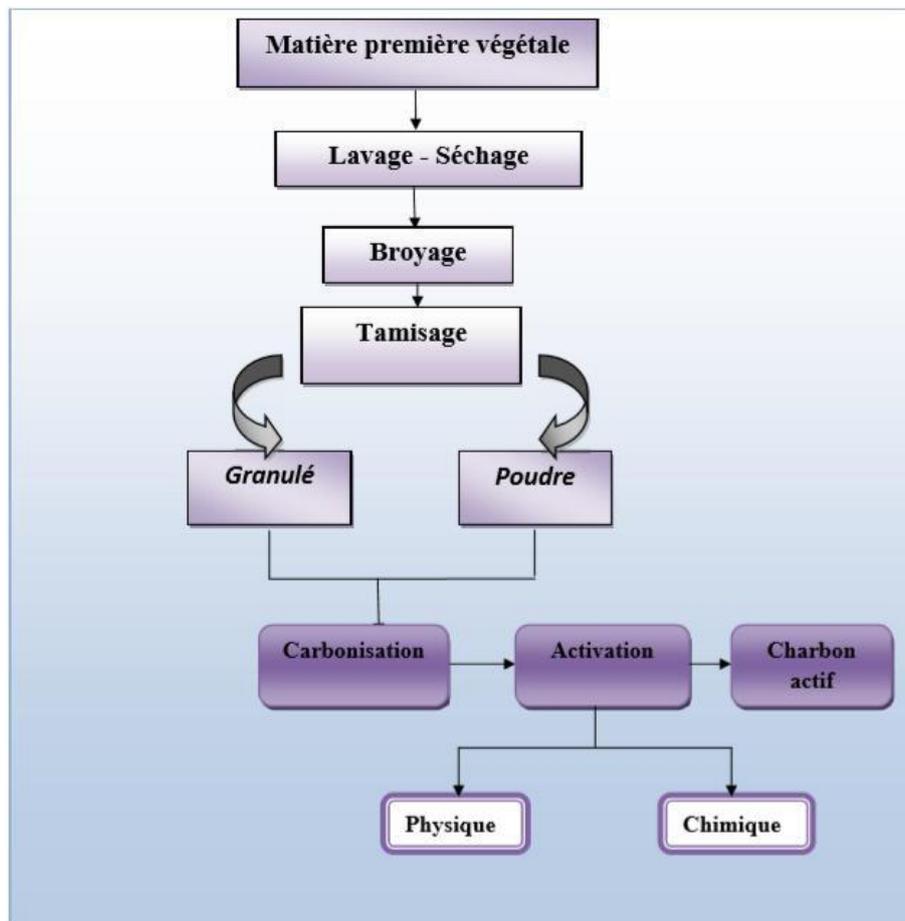


Figure 11 : Schéma du processus le plus usuel pour produire un charbon actif [59].

La plupart des investigations portent sur la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs de charbon actif comme des coproduits agricoles (noyaux de fruits ou d'olives, coquilles d'amandes ...) ou des « déchets » industriels (bouteilles d'eau, pneus ...).

Le mode de production d'un charbon actif influence sa qualité sur tout concernant les conditions de carbonisation et du mode d'activation employés. Le processus de carbonisation est réalisé dans une atmosphère inanimée à des températures inférieures

à 800°C. Il consiste à éliminer les composés volatils pour produire un matériel carboné poreux et rudimentaire appelé carbonisât. Cette structure poreuse sera développée dans la phase d'activation. Les méthodes employées pour l'activation sont classées en deux grands types : l'activation physique et l'activation chimique.

**L'activation physique** consiste à la gazéification partielle du carbonisât par l'oxydation avec la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone à des températures entre 850°C et 1100°C. La porosité progresse grâce à un réarrangement structural et l'oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement de pores). Ce procédé est également employé pour des coquilles de noix de coco, de la houille ainsi que des fibres de carbone [59].

**Pour l'activation chimique**, la carbonisation et l'activation sont effectués à de basses températures, par le biais d'une décomposition thermique de la matière première immergée d'agents chimiques activant comme l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique. Ces agents activant agissent tel que des agents déshydratants et oxydants. Le rôle de ces traitements d'activation est de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et augmenter aisément la surface spécifique BET (SBET). Cette dernière est l'aire de la surface totale progressée par unité de masse, définie par la méthode usuelle proposée par Brunauer, Emmet et Teller.

On trouve que les charbons actifs commerciaux les plus usés aient une BET élevée de l'ordre de 800-1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [59].

On peut trouver de nombreuses formes de charbons actifs commerciaux, le classement dépend de la taille et de la forme des particules de charbon.

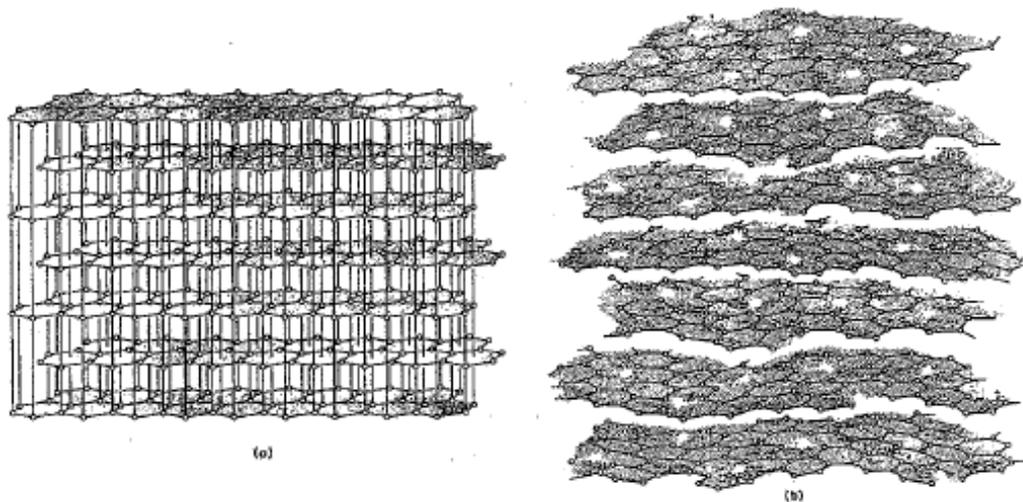
La particule peut être sous forme de poudre (CAP), de grains (CAG) ou de granulé extrudé [59]. Les CAP ont une granulométrie plus basse que 100 µm, avec un diamètre moyen entre 15 et 25 µm. Les CAG ont une taille de particules entre 0,5 et 4 mm et sont particulièrement employés en lits fixes. Chaque type de charbon actif a ses propres caractéristiques physico-chimiques et texturales, n'oubliant que la surface spécifiques

et la distribution de la taille des pores dépendent particulièrement du matériel précurseur et du processus d'activation.

Le charbon actif commercial est typiquement composé de : 88 % de carbone, 0,5 % d'hydrogène, 0,5 % d'azote, 6-7 % d'oxygène et des cendres [59]. On peut trouver un autre indicateur qui peut le déterminer : il s'agit de la capacité d'adsorption (ou de rétention ou d'extraction) qui est la quantité maximale de polluant extrait de la solution à épurer : on doit estimer cette valeur par rapport à chaque type d'application.

### II.2.3. Structure

La structure du charbon actif et celle du graphite sont juxtaposées (Figure 12). Le cristal de graphite est constitué de plusieurs couches planes d'atomes de carbone organisés en hexagones réguliers, semblables aux cycles aromatiques [61].

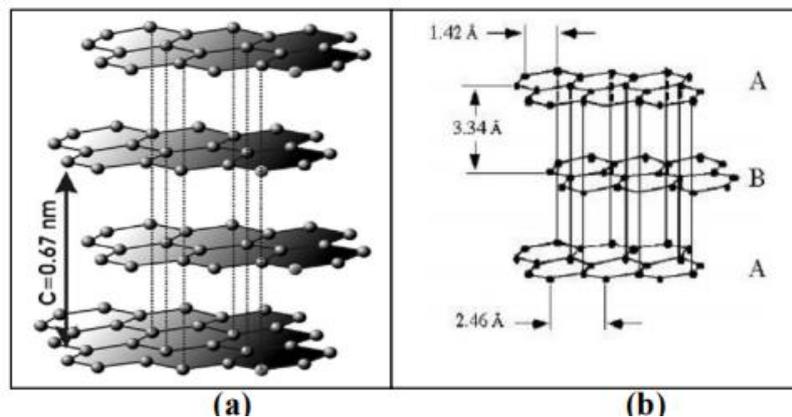


**Figure 12 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [61].**

Par contre, l'ordre dans lequel les feuilles sont agencées est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, est appelée « noir de carbone ». La structure d'un charbon activé comprend des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux croisés, qui contiennent différents groupes fonctionnels. Ces feuillets sont regroupés dans une structure granulaire ou monolithique, traversée par des pores allant de

quelques Angström (espaces interfoliaires) à quelques dizaines de nanomètres (Figure 13a).

La structure du graphite est constituée de couches, chaque couche comportant des atomes de carbone liés à trois autres par des liaisons  $\sigma$  (hybridation  $sp^2$ ) ayant un électron  $\pi$  délocalisé (liaison inter atomique C - C de 1,42 Å et elles sont disposées suivant la séquence ABAB [62] (Figure 13b).



**Figure 13 : (a) Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse, (b) Le graphite [62].**

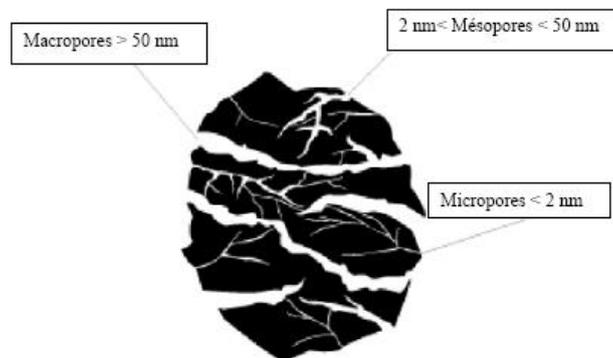
Selon les analyses de diffraction aux rayons X faites, un charbon actif résultant d'un aménagement désordonné de microcristaux de taille variable (5 à 150 Å) et possédant une structure graphitique [63]. Et Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å. D'autres éléments (oxygène, hydrogène, métaux...) mènent le mode de fabrication du charbon actif à produire des groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [64].

### II.2.4. Texture du charbon actif

Porosité, aire spécifique, caractéristiques texturales du charbon actif, influencent essentiellement les capacités et les cinétiques d'adsorption. Les pores classés selon leurs tailles [65] en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores (Figure 14).

Le rayon moyen des micropores est supérieur à 500 Å et peut atteindre 20 000 Å. Leur volume varie de 0,2 à 0,8 mL et leur faible aire massique (0,5 à 2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) ajoutant qu'ils n'influencent pas les capacités d'adsorption.

Les mésopores ont un rayon compris entre 20 et 500 Å, un volume mésoporeux de l'ordre de 0,02 à 0,10 mL.g<sup>-1</sup> et une aire massique qui est d'environ 5 % de l'aire massique totale du charbon (soit 25 à 75 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Selon la classification de Dubinin (1955) [65], les phénomènes de condensation capillaire ne se passent qu'à l'intérieur de ces mésopores.



**Figure 14 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif [66].**

L'aire massique totale est composée généralement de 95 % de micropores. Leur rayon est inférieur à 18-20 Å dépend de la taille des molécules simples. Le volume microporeux varie entre 0,15 et 0,50 mL.

Selon Dubinin (1955) [65], les macropores sont initialement ouverts vers l'extérieur de la particule du charbon actif. Les pores de transition branchés sur les macropores contrôlent le passage des adsorbats vers les micropores.

La porosité peut localiser les capacités d'adsorption du matériau en rapport avec les molécules organiques de haute masse moléculaire et contribuer à la vitesse de diffusion des adsorbats à l'intérieur de la particule de charbon actif

Ajoutant que la taille des bactéries ( $> 0,2 \mu\text{m}$ ) ne leur concède pas de pénétrer dans les micropores et les mésopores [67].

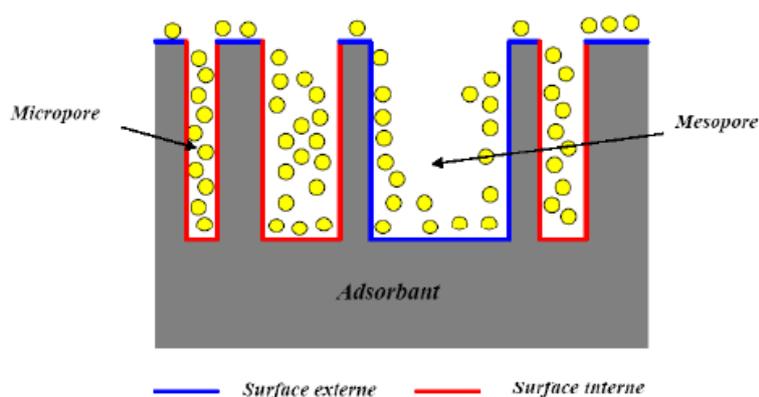
## II.2.4. Surface spécifique d'un adsorbant

On peut définir la surface spécifique d'un adsorbant par unité de masse (en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Sa valeur est conventionnellement basée sur l'estime de la capacité d'adsorption monocouche «  $q_m$  » de l'adsorbant pour un adsorbat donné de surface connue et acceptable.

On doit absolument distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant (Figure 15). La surface microporeuse  $S_m$ , comme des parois des micropores, peut aboutir à plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est unie au volume du pore  $W_0$ , et à la largeur du pore  $L$  par une simple relation géométrique [59].

$$S_m(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{2 \cdot 10^3 W_0(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})}{L(\text{nm})}$$

La surface externe, portant les parois des mésopores et des macropores, aussi la surface des feuillets aromatiques, varie entre 10 et 200  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  environ.



**Figure 15 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [59].**

### II.2.5. Nature chimique de la surface d'un charbon activé

On trouve des sites oxygénés à la surface des charbons activés et naturellement des sites aminés. Si le charbon a eu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels s'introduisent particulièrement. Quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution, les complexes oxygénés se forment et on déduit trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [59]. Sachant que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph') (Figure 16) ; ils rendent le charbon activé plus hydrophile, amoindrissent le pH en suspension aqueuse et accroîtront la densité de charge négative à la surface [59, 68].

Les sites basiques sont initialement du type de Lewis adjoints à des régions riches en électrons  $\pi$  placées aux plans basaux. Le processus d'oxydation développe le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et par la suite décroît ainsi la basicité à la surface [68, 69].

La nature chimique de la surface doit être connue pour mieux comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [70, 71].

En étudiant techniquement Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon activé, on a pu déduire que les complexes oxygénés de surface des charbons activés se définissent par des combinaisons de différentes techniques [72]. Aussi, des méthodes telles que l'adsorption de l'eau analysée par la méthode Dubinin-Astakhov, l'immersion calorimétrique, le titrage des fonctions oxygènes dosés par la méthode de Boehm et la désorption à température programmée (TPD) sont fonctionnellement employées.

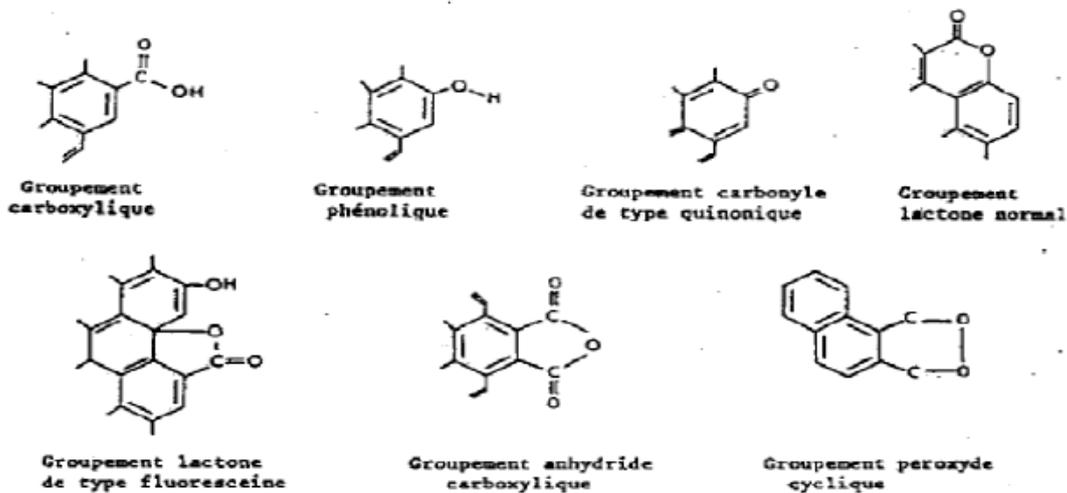


Figure 16 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [63, 73].

### III. Les liquides ioniques

#### III.1. Introduction

De nos jours, l'industrie connaît une expansion considérable dans de nombreux domaines, soutenue par les besoins constants de confort et de modernisation de notre société contemporaine. Cependant, cette expansion, en particulier dans l'industrie chimique, a des conséquences néfastes sur notre vie quotidienne. Heureusement, la communauté mondiale commence à prendre conscience des impacts collatéraux de ces activités, grâce aux efforts déployés par diverses associations et organismes soucieux de la santé de notre environnement et de la survie de notre planète.

En effet, l'industrie, surtout chimique, utilise régulièrement et notamment des solvants organiques, dans différents processus d'usinage et de confection. Ces entités chimiques, volatiles et inflammables, sont pour la plupart toxiques et délétères, non seulement pour la santé humaine, mais en somme, pour l'environnement.

Depuis quelque temps, des solutions ont été développées et expérimentées, comme la catalyse hétérogène et l'utilisation de milieux réactionnels aqueux, mais ces approches ne semblent pas vraiment contenir les problèmes assujettis à cette industrie.

Afin de réduire la pollution, comme par, optionnellement, la réutilisation des solvants, minimisant le rejet d'effluents, un nouvel axe de recherches, apparenté à la chimie verte, et dont les travaux consistent en la substitution des solvants organiques, par d'autres catégories de solvants, incluant le dioxyde de Carbone supercritique, les systèmes aqueux biphasés et les liquides ioniques... (Solvants verts), est largement emprunté aujourd'hui.

Les solvants conventionnels, utilisés jusqu'à présent, peuvent être répartis sur trois catégories distinctes. La première, plus utilisée, remembre les solvants organiques, inorganiques, mais aussi les fluides supercritiques (liquides moléculaires). La deuxième, regroupe les solvants ionisés ou sels fondus, estimés pour leur stabilité thermique ainsi que leur commodité de manipulation et de stockage. La troisième, compte les métaux liquides (liquides atomiques), mais ces derniers sont très instables et corrosifs. A ces catégories, vient s'ajouter une quatrième, rassemblant les liquides ioniques, caractérisés non seulement par leurs températures de fusion, mais encore par une multitude de qualités spécifiques, qui leurs préfèrent, aujourd'hui, un large champ d'usage dans les diverses disciplines.

### III.2. Définition

On peut agencer l'ensemble des liquides ioniques (LI) comme étant une sous-catégorie de celle des sels fondus. Ces liquides, composés exclusivement d'ions, contrôlés principalement par des forces coulombiennes, sont peu onéreux, faciles à synthétiser et affichent une haute stabilité thermique [74]. Contrairement aux sels fondus, les LI sont caractérisés, entre autres, par une température de fusion inférieure à 100°C [75]. La plupart d'entre eux se présentent déjà à l'état liquide, à température ambiante, et possèdent une très faible tension de vapeur. De ce fait, ils ne sont pas considérés, comme potentiellement funestes, pour l'environnement [76], mais encore, faiblement inflammables.

Il existe différentes approches de synthèse des LI, ainsi que plusieurs possibilités de disposition pour les molécules. En conséquence, le fait que les molécules des LI soient constituées de cations, généralement organiques, et d'anions, pouvant être organiques ou inorganiques, pourvoit un nombre considérable de combinaisons ( $>10^6$ ) [77]. Le plus souvent, les cations organiques des molécules LI, présentent une faible symétrie, et appartiennent habituellement aux familles : ammonium, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium, différemment substituées (Figure 17). Par contre, les anions de par leur nature, peuvent être classés en trois groupes : les anions polynucléaires, les anions mononucléaires inorganiques, ou encore les anions mononucléaires organiques [78] (Figure18).

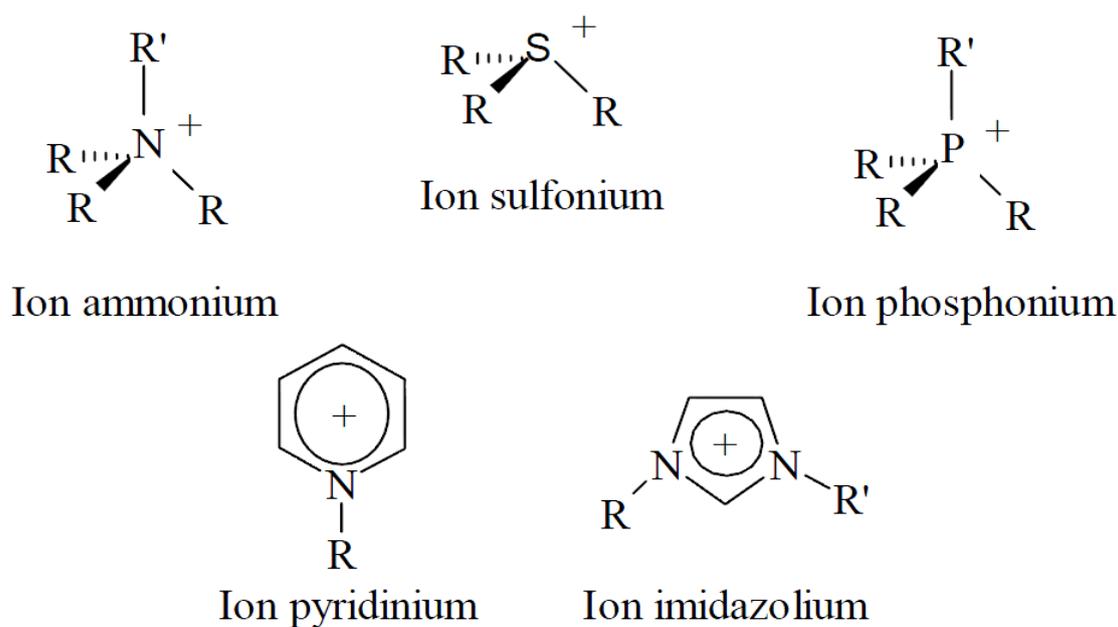


Figure 17 : Exemple de quelques catégories de cations des LI.

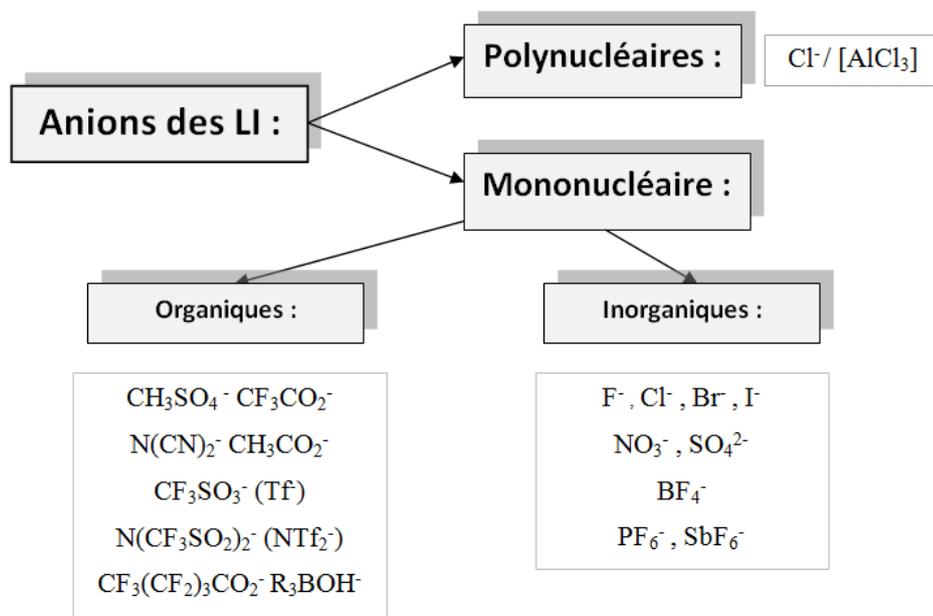


Figure 18 : Exemples d'anions des LI.

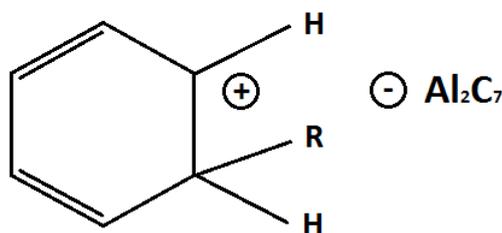
Dans la littérature, tous les travaux publiés approuvent que les LI soient fortement structurés [79-83]. D'autres travaux présentent les LI comme étant des milieux entièrement composés d'ions, mais quelques paramètres mesurés, tels que la conductivité et la viscosité, laissent à croire que les ions de ces liquides sont associés, ou partiellement [84, 85]. Les interactions entre ces ions et la structure des composés ioniques, définissent la température de fusion de ces liquides.

De par leurs spécifiques et ajustables propriétés physico-chimiques, les LI sont utilisés dans de nombreuses branches de la chimie, comme la chimie inorganique [86], la chimie des polymères [87], ou encore, la chimie pharmaceutique [88]. Mis en application dans les procédés de séparation, les LI peuvent accomplir le rôle de solvants organiques ou solvants inorganiques [89, 90].

### III.3. Historique

On rapporte, dans la littérature [91], la synthèse du premier LI, survenue Inopportunistement au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, lors de la réaction de Friedel et Craft, entre le benzène et le chlorométhane, catalysée par un acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ). En effet, une huile de couleur rouge, a résulté comme seconde phase, et ce n'est que plus tard, avec l'apparition de la RMN, que la détermination structurale a été établie, par le Pr. Jerry

Atwood, à l'université du Missouri. La substance en question, est le LI heptadichloroaluminate (Figure19).



**Figure 19 : Représentation de l' heptadichloroaluminate.**

Beaucoup plus tard (1914), durant la première guerre mondiale, et tandis que Walden et coll. menaient des travaux de recherches sur les matières explosives, ils ont réussi la synthèse du nitrate d'éthylammonium [92]. Un LI caractérisé par un point de fusion de 12°C.

La première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate, a été mise au point par Hurley et all., en 1951, lors de travaux de développement d'électro dépôt de l'aluminium, à basse température [93].

Le développement des LI est relancé dans les années 60, suite à la synthèse d'un liquide résultant du mélange de deux solides (le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium), effectuée par le Pr. John Yoke, de l'université de l'état de l'Oregon [90].

Au début des années 80, Wilkes et all. ont avancé une méthode générale de synthèse, permettant l'accès à une plus grande variété de liquides ioniques, admettant ainsi, une modulation aisée de leurs propriétés [94].

Au début des années 90, et depuis, les chercheurs commencèrent à utiliser les LI comme solvants. Ces liquides ont été introduits dans la catalyse, la spectroscopie, la synthèse organique, l'extraction, la préparation de nanomatériaux, mais aussi dans la chimie de séparation [95, 96].

## III.4. Nomenclature et acronymes des LI

Les LI, les plus amplement utilisés sont à base de cations imidazolium. Ci-dessous, sont présentés les deux types de formulations pouvant définir cette catégorie de solvants :

- 1- L'imidazolium est représenté par « IM » et les radicaux de substitution, par la première lettre, définissant chacun. Ainsi pour le LI : chlorure de 1-décyl-3-méthylimidazolium, l'acronyme sera : [DMIM] [Cl].
- 2- Les radicaux sont, cette fois-ci, définis par le nombre de carbones les constituant. L'acronyme pour le même LI sera dorénavant : [C10C1IM] [Cl].

Le tableau ci-dessous (Tableau 4) présente quelques exemples de cations à base d'imidazolium, associés à leurs acronymes :

**Tableau 4 : Acronymes de quelques exemples de cations à base d'imidazolium.**

Nom du cation à base d'imidazolium	R1	R2	Acronyme 1	Acronyme 2
1-éthyl-3-méthylimidazolium	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	EMIM	C2C1IM
1-butyl-3-méthylimidazolium	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	BMIM	C4C1IM
1-octyl-3-méthylimidazolium	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	OMIM	C8C1IM
1,3-dibutylimidazolium	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	BBIM	C4C4IM
1-décyl-3-méthylimidazolium	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	DMIM	C10C1IM

## III.5. Synthèse des LI

En ce qui suit, est restreint le mode de synthèse des LI, dérivés de cations imidazoliums. La conception de ces liquides s'effectue en deux étapes distinctes :

La première étape : consiste en une réaction de quaternisation, permettant l'obtention du cation en question.

La deuxième : est une réaction d'échanges d'anions.

Ceci-dit, la synthèse des LI peut être réduite en une réaction d'échange d'anions, du fait que, parmi les produits commerciaux, il est possible de s'acquérir le cation voulu, sous forme d'halogénure.

### III.5.1. Réaction de quaternisation

La réaction aboutissant à la formation du cation du LI, peut être procédée comme protonation, avec un acide libre, ou comme alkylation sur une amine ou phosphine, le plus souvent par un halogénure d'alcane.

- Evans et coll. ont réussi la synthèse du sel nitrate d'éthylammonium, dans une solution aqueuse d'éthylamine, par l'addition d'acide nitrique 3 M [97]. En effet, la protonation des imidazoles par un acide, donne lieu directement aux sels d'imidazoliums ciblés (Figure20). Cela-dit, les sels d'imidazoliums alkylés en position 3, sont exceptés de cette technique [98, 99].

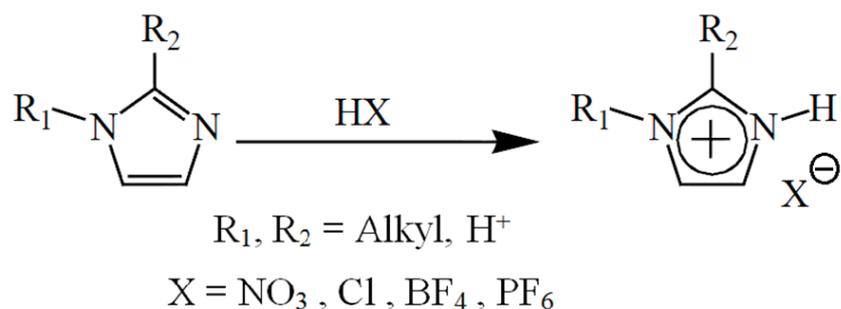
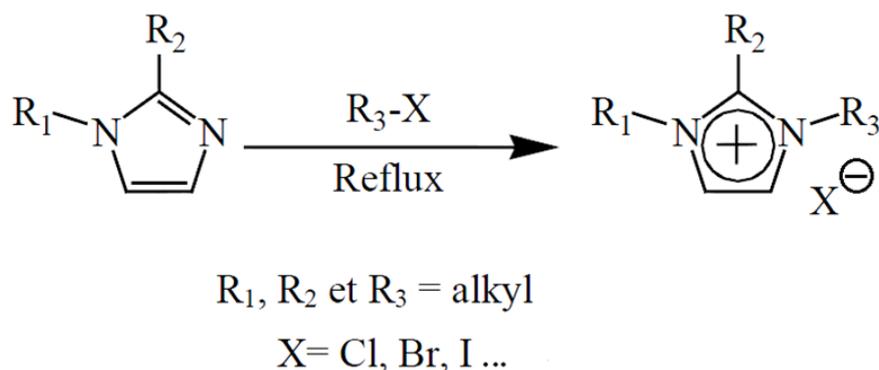


Figure 20 : Protonation d'un imidazole.

- Le procédé d'alkylation conduit aux halogénures d'imidazoliums correspondants, avec un bon rendement réactionnel [98, 99] (Figure21). Cette substitution nucléophile a l'avantage de disposer d'une large gamme, peu onéreuse, d'halogénoalcane disponible commercialement, et de s'accomplir sous de raisonnables températures. De plus, les halogénures peuvent être aisément convertis en sels, avec d'autres ions. D'autre part, cette approche nécessite souvent des temps de réaction longs (allant jusqu'à plusieurs jours, en utilisant les chloroalcane) et la distillation des réactifs. Par contre, une décroissance de la réactivité des halogénoalcane avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle, a été observée [100].



**Figure 21 : Substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles.**

L'avantage de cette méthode se présente comme une possibilité de synthèse, en une seule étape, mais aussi la capacité de s'affranchir des ions halogénures, considérés plus tard comme impureté.

Vu le caractère très hygroscopique ou encore hydrolysable, des réactifs et des produits, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte. Pour éliminer l'excès de réactifs et de solvant, et comme les sels d'imidazolium sont communément plus denses que les solvants organiques, une décantation est opérée en fin de réaction. Mais pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils, il est très pratique d'effectuer un traitement sous vide des produits de réaction. De plus une recristallisation ou un lavage avec un solvant non miscible, peuvent être opérés, pour optimiser la purification [98, 99].

Optionnellement, des travaux relatant une technique substituant la réaction de quaternarisation, des amines et des phosphines avec les halogénoalcanes, mettant en jeu l'utilisation d'irradiations aux micro-ondes, ont été récemment évoqués dans la littérature. Ladite technique ne peut s'appliquer qu'à de très faibles quantités de réactifs, mais permet de parvenir à de très bons rendements pour des temps de réaction très courts [101].

### III.5.2. Réaction d'échange d'anions

Les réactions d'échange d'anions, lors de préparations des LI, peuvent être divisées sur deux principales voies, nécessitant des méthodes expérimentales différentes : un

traitement direct des sels d'halogénures par les acides de Lewis comme première option, ou l'établissement d'une réaction de métathèse anionique.

### 1. Traitement par un acide de Lewis

Le traitement d'un halogénure d'imidazolium par un acide de Lewis, est une réaction relativement exothermique, nécessitant une manipulation en conditions anhydres. Ce traitement donne lieu à la formation d'un contre-ion métallique (Figure22) [98, 99, 102, 103]. La proportion relative de sel d'halogénure et d'acide de Lewis, est un paramètre capital dans cette méthode de synthèse. En effet, la formation d'autres espèces anioniques peut survenir par excès d'acide :

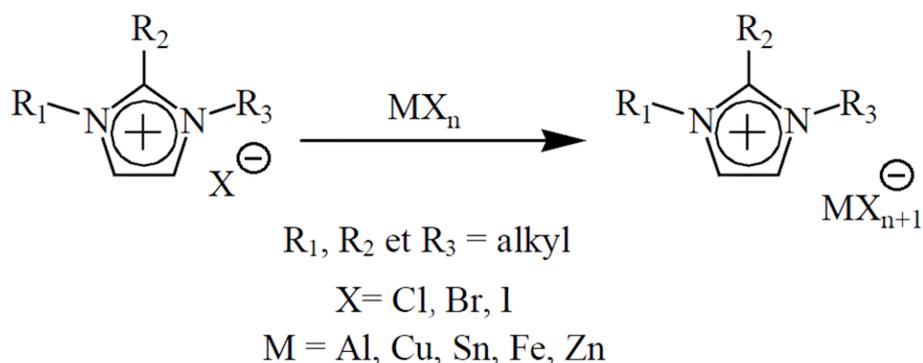
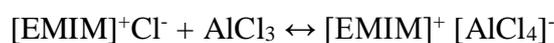


Figure 22 : Traitement d'un halogénure d'imidazolium par un acide de Lewis.

### 2. La métathèse anionique

Cette réaction se résume à l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre, issu de sels inorganiques [98, 99] (Figure 23). Ceci produit des LI, avec de meilleurs rendements réactionnels et une très bonne pureté.

L'objectif des réactions d'échange d'anions, est l'élaboration du LI ciblé, en diminuant au maximum le risque de contamination par des cations ou des anions. Ceci-dit, un

échange incomplet des halogénures peut mener à la contamination du LI, et constituer un inconvénient de cette technique. Il est donc convenant, de mener à bien l'étape de lavage du LI.

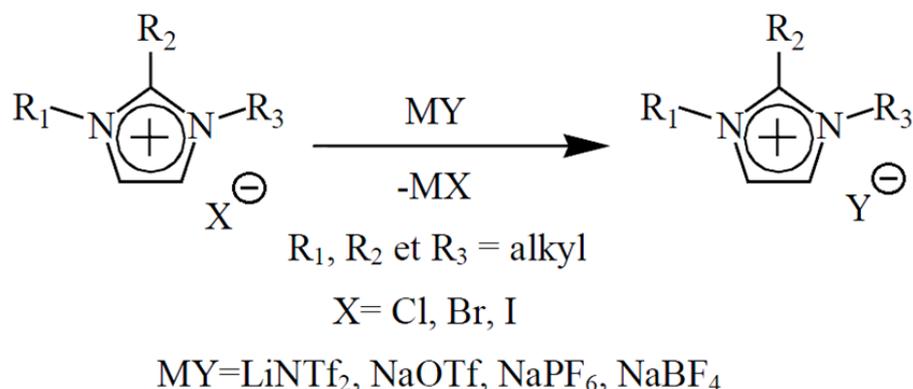


Figure 23 : Métathèse anionique.

### 3. Pureté des LI

La pureté des LI affiche une importance majeure, conditionnant leurs utilisations. En effet, la consistance des LI en impuretés, affecte les propriétés physico-chimiques de ces derniers [104,105]. Le schéma réactionnel régissant la synthèse des LI, admet la possibilité de présence, dans les produits finaux, de certains types d'impuretés tels les composés volatils, l'eau, les cations alcalins et les ions halogénure, ainsi que les sels organiques de départ.

Des sels alcalins présentant une solubilité, non négligeable, dans le LI synthétisé, peuvent résulter de la métathèse d'anions, et contaminer le produit final. Les cations présents dans le LI, influent considérablement sur les propriétés physico-chimiques de ce produit, mais ne semblent pas altérer les rendements, lors de certaines réactions catalytiques.

Les techniques traditionnelles telles que la spectroscopie RMN, ne parviennent pas à détecter les impuretés liées à ces cations. L'analyse quantifiant ces derniers, doit faire appel à d'autres méthodes, telles que la chromatographie ionique et l'électrophorèse capillaire [106].

Les propriétés physiques telles que, la viscosité, la densité, la stabilité thermique, la conductivité et le point de fusion, des LI, sont facilement altérées par l'eau et les ions chlorures [105, 107].

Les LI peuvent aussi présenter des contaminations liées aux ions halogénure, issus des réactions de métathèse. Ces ions, occasionnent un effet, plutôt néfaste, sur le rendement des réactions chimiques, vu la coordination, aux catalyseurs des métaux de transitions, qu'ils présentent. D'autre part, la présence de ces halogénures peut affecter quelques propriétés physiques des LI (La contamination par les ions chlorure augmente la viscosité des LI [106]).

Ces traces d'halogénure peuvent être quantifiées par potentiométrie, procédant avec une électrode d'argent, par un test au nitrate d'argent, ou encore par analyse élémentaire, usant de chromatographie ionique [108] ou d'électrophorèse capillaire [109].

L'eau est un contaminant commun des LI, vu que ces derniers sont pour la plupart, hygroscopiques. En effet, les LI, mis en contact d'air ambiant, peuvent adsorber des quantités d'eau, allant de 0,2 à 2 M. Cet attribut dépend du type du LI en question, de la température et de l'humidité relative [105]. La présence d'eau dans les LI contenant l'hexafluorophosphate, facilite leur dégradation, par formation du fluorure d'hydrogène, à température supérieure à 100 °C, mais d'une manière générale, cette contamination diminue la viscosité des LI.

La quantification d'eau, présente dans les LI, peut être effectuée par dosage Karl-Fischer [105], par spectroscopie infrarouge [110], par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [111].

La contamination des LI par des composés volatils peut avoir diverses origines. Ce type d'impureté peut découler d'un réactif pas totalement consommé lors de la réaction d'alkylation, des solvants utilisés dans des d'extraction pendant la synthèse ou de n'importe quel composé organique volatil, antérieurement dissous dans le liquide ionique.

Les impuretés volatiles ont un effet très négatif sur les performances des LI, surtout lorsque ces derniers sont utilisés comme électrolyte pour les batteries. Pour cause, des quantités étendues d'impuretés pontifient le nombre de transport des espèces, incluses dans le système.

La détection de ce type de contamination peut s'accomplir par diverses méthodes d'analyse. La spectroscopie usuelle, dans la plupart des cas est la RMN, offrant une limite de détection d'environ 1 % en mole. La spectroscopie IR, celle de la masse, ainsi que la spectrophotométrie UV sont aussi d'usage pour ce type d'impureté, et présentent des sensibilités très acceptables [105]. Pour les LI à base d'imidazole, la détection de l'imidazole de départ, dans le produit final, peut être établie par un test colorimétrique utilisant du chlorure de cuivre (II) [112].

En théorie, Le procédé d'évaporation peut facilement écarter ce type d'impuretés sur des LI non volatils, mais présente cependant des temps de purification longs. La lenteur de cette méthode peut être attribuée à la surface libre et la viscosité du liquide ionique, la quantité des substances volatiles, leurs points d'ébullition mais aussi leurs interactions avec le liquide lui-même [106].

D'une façon générale, la purification des LI par chromatographie est un procédé délicat, vu que ces derniers ont l'aptitude de s'adsorber sur les phases stationnaires [113]. D'autre part, la distillation n'est pas concevable sauf sous de strictes conditions [114].

Par conséquent, la synthèse des LI doit observer des conditions très pointues afin de minimiser au maximum la présence d'impuretés dans le produit final, particulièrement les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ [115].

### III.6. Propriétés physicochimiques des LI

Comme cela a été évoqué plus haut, les LI ont été intégrés, de par leurs distinctives propriétés physico-chimiques, à la catégorie de composés pouvant être employés en tant que solvants réactionnels. En effet, ces liquides ont la capacité de dissoudre un

bon nombre de composés organiques ou inorganiques. De plus, leur intérêt réside en la possibilité d'ajuster leurs particularités physico-chimiques par modification des anions ou des cations, les constituant, ou par changement des substituants insérés sur le cation. Des études se sont portées, en premier lieu, sur l'établissement de la relation entre la structure du LI, incluant les cations et les anions, et leurs propriétés physico-chimiques. Très vite, il est apparu que les mesures de ces propriétés dépendent, aussi et de façon majeure, de la pureté des liquides. La stabilité thermique et chimique, la conductivité ainsi que d'autres propriétés, qualifiant ces composés, sont développées plus bas.

### III.6.1. Densité des LI

À température ambiante, La densité ( $d$ ) des LI (à l'exception des tétraalkylborates) est comprise entre 1 et 1,6. Elle diminue à-peu-près linéairement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du cation, aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes [116]. De ce fait, l'ajout d'un troisième substituant sur le cation des LI, réduit pour autant la densité de ce dernier [117]. Par contre, pour les LI, présentant le même cation dans leurs structures, la densité varie systématiquement en coordination avec la masse molaire de l'anion associé. Plus la masse molaire de ce dernier est importante, plus la densité n'augmente. Et d'une manière générale, l'augmentation de la température provoque une baisse de la densité [118].

Il est à noter aussi, que la densité des LI diminue avec l'accroissement des quantités d'eau contaminant ces derniers [119]. En effet, des dissemblances frappantes sont observées sur certaines données citées dans la littérature, relatant les propriétés des LI. Ceci, et lié à la pureté de ces liquides et met en cause les problèmes assujettis à leurs préparations. De ce fait, il est difficile de comparer les résultats scientifiques publiés.

### III.6.2. Viscosité des LI

Dans la plupart des cas, la viscosité des LI est plus élevée que celle des solvants organiques courants [120]. Cette dernière est régie particulièrement par l'aptitude de ces composés à établir des liaisons hydrogènes, mais aussi par l'expression des forces

d'interactions de type Van der Waals [121,122]. En effet, il a été démontré que l'accroissement de la longueur de la chaîne alkyle, portée par le cation, renforce les interactions van der Waals, occasionnant l'augmentation de la viscosité [116,123].

Pour les LI dont la structure comporte un cation analogue, la viscosité décroît, d'après la nature de l'anion associé, selon l'ordre :  $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{NTf}_2^-$  [124]. De plus, une délocalisation de la charge sur l'anion, peut impliquer une diminution de cette propriété, induite par l'affaiblissement des liaisons hydrogène établies avec les cations [125, 126].

Comme cité plus haut, la contamination des LI par les diverses impuretés, influe considérablement sur leurs propriétés physicochimiques. En effet, il a été démontré que l'accroissement des teneurs des ions chlorure, dans ces liquides, augmente sensiblement leur viscosité. Par contre, cette dernière est minimisée, quand les quantités d'eau adsorbées prennent de l'importance [105].

### III.6.3. Propriétés thermiques des LI

Chaque liquide ionique a sa propre température de fusion, mais comme cité plus haut, et par définition, elle est inférieure à 100°C. Cette propriété thermique est principalement influencée par les interactions de type Van der Waals, l'établissement de liaisons hydrogène, la distribution de charge sur les ions, ainsi que la symétrie de ces derniers. Ceci-dit, il est difficile d'établir une corrélation entre la température ou le point de fusion des LI, avec leur composition chimique.

Des études portées sur l'influence de la symétrie du cation à base d'imidazolium, sur le point de fusion du LI associé, ont rapporté des températures de fusion plus basses, pour les liquides ioniques exposant une grande dissymétrie assujettie aux substituants sur ce cation [127]. D'une façon générale, la valeur du point de fusion diminue aussi, lorsque la longueur de la chaîne alkyle, substituée sur les cations des LI, augmente en longueur [128]. D'autre part, une délocalisation de la charge sur les anions des LI, ainsi qu'une faible interaction de liaison hydrogène, donnent lieu à de faibles valeurs de

températures de fusion [129]. L'augmentation de la taille de l'anion fait aussi baisser ces valeurs [130].

Il existe des plages de température dans lesquelles, quelques LI se présentent en phase cristalline vitreuse. Dans ce cas, on dit que ces derniers exhibent un état thermique dit surfondu. Beaucoup de LI, à base d'imidazolium, disposent de cette qualité, mais en plus, pour ceux associés à l'anion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, le passage de l'état visqueux à l'état vitreux, s'effectue sans savoir différencier la valeur de température de fusion [122]. De ce fait, de grandes imprécisions caractérisent les valeurs, citées dans la littérature, exposant les points de fusion de quelques liquides ioniques.

Il a été démontré que la longueur des chaînes alkyle portées par le cation des LI, joue un rôle important dans le comportement de ces derniers. En effet, les LI supportant de longues chaînes alkyles, cristallisent en feuillettes, et présentent un comportement analogue à celui des composés amphiphiles. Ceux qui supportent des chaînes alkyles de longueurs modérées, possèdent de grands domaines liquides, et sont disposés à une solidification à l'état vitreux. Par contre, ceux supportant de courtes chaînes, se présentent comme solides cristallins, présentant de fortes interactions, à l'état solide [131].

Les LI, possédant un grand domaine de stabilité thermique, dans lequel ils se présentent à l'état liquide, sont ceux caractérisés par des températures de fusion, plutôt basses, mais affichent des températures de décomposition assez élevées (de 350 à 400 °C) [132]. Cette stabilité est liée à la nature et la structure de l'anion. Ainsi, les anions présentant les plus faibles interactions intermoléculaires, impliquent des températures de décomposition plus élevées, suivant cet ordre [133] : PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> ≈ BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>. Plus la qualité nucléophile de l'anion est moins prononcée, plus la stabilité thermique des LI est consistante, permettant leur utilisation dans des applications à des températures supérieures à 250°C, voire supérieures à 400°C, à l'air ambiant, ou dans une atmosphère inerte [121].

### III.6.4. Solubilité des LI

D'une manière générale, les liquides ioniques se comportent comme solvants non polaires avec les solutés non polaires et comme solvants polaires avec les solutés polaires [134].

#### 1. Vis-à-vis l'eau

L'attribut hygroscopique concerne la plupart des LI, dérivés d'imidazolium [105]. On dit que ces derniers ont un caractère hydrophile lorsqu'ils sont totalement miscibles avec l'eau, et hydrophobe, s'ils le sont partiellement. La miscibilité avec l'eau dépend de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation, et de la nature de l'anion [135]. En effet, pour les LI dont les structures comportent un anion analogue, l'augmentation de la chaîne alkyle (caractère hydrophobe) diminue la solubilité. Tandis que pour les LI à cation identique, la possibilité que procurent les anions (caractère généralement hydrophile) de former des liaisons hydrogène avec l'eau [136], prend de l'ampleur selon l'ordre suivant :



Pour exemple, les LI dont la structure comporte l'anion OTf, sont hydrophiles tandis que ceux comportant l'anion NTf<sub>2</sub>, sont hydrophobes [110].

#### 2. Vis-à-vis les solvants organiques

La miscibilité des LI avec les solvants organiques dépend généralement de la polarité de ces derniers [137]. Ou encore, ils sont miscibles avec tous les solvants dont le constant diélectrique est supérieur à 7 [121]. Ceci-dit, ils sont miscibles avec les alcools à courtes chaînes, les cétones, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le THF ; et sont non-miscibles avec les alcanes, le dioxane et le toluène. D'autre part, des études ont dévoilé que les composés aromatiques sont environ 10 fois plus solubles dans les LI que les alcanes [138].

La solubilité des solvants organiques dépend aussi de la nature du LI lui-même. Pour exemple, les alcanes et les alcènes sont plus solubles dans les LI, dont les structures présentent des chaînes alkyle longues et/ou des anions volumineux ( $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{NTf}_2^-$ ) [139].

### III.6.5. Propriétés électrochimiques des LI

Dans leur globalité, les LI exposent une grande conductivité ionique (de l'ordre de  $10^{-1} \text{S.m}^{-1}$ ) [140], et disposent d'un domaine de stabilité électrochimique considérable, avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu'à 5 ou 6 V [141].

Une expression mathématique, rapportant la relation entre la conductivité et les différentes propriétés d'un LI donné, est citée dans la littérature [121] :

$$\sigma = \frac{yF^2 d}{(6\pi N_A M_W \eta)[(\zeta_a r_a)^{-1} + (\zeta_c r_c)^{-1}]}$$

Notation :

$\eta$  : viscosité.

$M_W$  : Masse molaire.

$N_A$  : Nombre d'Avogadro.

$F$  : Nombre de faraday.

$d$  : Densité.

$y$  : Degré de dissociation ( $0 < y < 1$ ).

$r_a$  : Rayon de l'anion.

$r_c$  : Rayon du cation.

$\zeta_a$  : Facteur de microviscosité corrigée de l'anion.

$\zeta_c$  : Facteur de microviscosité corrigée cation.

De part ces qualités, les LI sont mis en fonction dans le domaine des piles à combustibles [142,143] et sont utilisés comme milieux de dépôt électrolytique, de certains métaux, comme l'aluminium, pour exemple [144].

### III.6.6. Stabilité chimique des LI

Les LI présentent une nature chimique hautement polaire, et peuvent être stockés sur de longues périodes sans aucune détérioration [145]. La mise en application des liquides ioniques dépend de la stabilité des anions les constituants, envers l'hydrolyse [146].

D'une façon générale, les sels d'imidazolium ont un caractère inerte et peuvent, sous certaines conditions, générer des réactions importunes. En effet, et pour exemple, les anions  $AlCl_4$ , sensibles à l'hydrolyse, produisent du HCl. D'autre part, l'hydrolyse des anions  $PF_6$  conduit à la formation d'acide fluorhydrique et de l'oxyde  $O_2PF_2^-$ , dans le milieu [147,148].

D'autre part, le proton en position 2 sur le cation imidazolium, procure au LI associé, une forte acidité caractérisant la réactivité de ce dernier ( $pK_a = 21-24$ ) [149,150]. Généralement, une déprotonation peut survenir, en conditions basiques ou en présence de métaux de transition, riche en électrons, pour générer des carbènes [151]. Cependant, une déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est aussi probable, à hautes températures [152], en présence d'eau et de palladium [153] ou en sonochimie [154].

### III.6.7. Échelle de polarité et paramètres de Kamlet-Taft des LI

Vu les multiples manifestations pouvant survenir dans les milieux LI, telles les interactions ion-ion, dipôle-ion, dipôle-dipôle et dipôle induit-dipôle ou encore les interactions de type  $\pi$  et des liaisons hydrogène, les paramètres de classification, ordinairement utilisés pour les solvants organiques, ainsi que les échelles de polarité, ne s'avèrent pas appropriés à cette catégorie de liquides. De ce fait, des mesures indirectes et une combinaison de diverses techniques, ont été élaborées pour la détermination de ces paramètres.

Des travaux ont présenté le pouvoir coordonnant des LI comme étant analogue à celui du dichlorométhane [155]. Mais aussi la polarité de ces derniers, comme étant comparable à celle du DMF ou l'acétonitrile, et généralement, comme proche de celles

des alcools à courtes chaînes [156]. Particulièrement, les interactions coulombiennes entre les ions des LI, leurs profèrent des attribues dipolaires ainsi qu'une polarisabilité, plus prononcés, par rapport aux solvants moléculaires. Le caractère accepteur de liaison H (caractère basique) dépend de l'anion, stipulant un comportent des LI proche de celui de l'acétonitrile. Le caractère donneur de liaison (caractère acide) est relativement important, amplement ordonné par la nature du cation [157,158].

### III.6.8. Toxicité des LI

La toxicité des liquides ioniques n'est pas encore bien définie. Ceci-dit, les dangers assujettis à ces composés sont limités, du fait que ces derniers exhibent une très faible volatilité ou encore un caractère non inflammable, même à hautes température [159].

Cependant, des études ont démontré que la toxicité des LI à base d'imidazolium, augmente autant que la longueur de la chaîne alkyle, greffée sur le cation, est importante [160]. D'autre part, cette toxicité est minimisée par introduction d'une chaîne polaire favorisant leur biodégradabilité ; alors que les anions constituant ces liquides, affichent un rôle moins important dans la toxicité [133, 161].

## IV. Les métaux lourdes

### IV.1. La pollution des eaux par les métaux

La pollution métallique est un problème environnemental majeur qui peut être causé par différents métaux tels que le chrome, l'aluminium, l'arsenic, le cuivre et le manganèse, ainsi que des métaux lourds toxiques tels que le cadmium et le mercure. Cette pollution est particulièrement préoccupants car les métaux ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler dans l'environnement au fil du temps, causant des dommages durables à la santé humaine et à l'écosystème.

Les sources de pollution métallique sont multiples et proviennent principalement des rejets d'usines, des épandages d'oligo-éléments sur les sols agricoles ou de boues résiduelles de stations d'épuration, des retombées des poussières atmosphériques émises lors de l'incinération des déchets, ainsi de tombée des eaux de pluie sur les

toitures et les routes. Les eaux de surface et les nappes phréatiques peuvent également être contaminées par les métaux provenant de ces sources de pollution.

### IV.2. Le manganèse

#### IV.2.1. Définition

Le manganèse (Mn) est l'un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre. On le trouve dans les sols, les sédiments, les roches, l'eau et les substances biologiques. Au moins une centaine de minéraux contiennent du manganèse. Les oxydes, carbonates et silicates sont les composés les plus importants parmi les minéraux qui en renferment. Le manganèse métallique n'est pas particulièrement réactif à l'air. Cependant, une fois réduit en poudre, il peut être oxydé pour former l'oxyde  $Mn_3O_4$  et être la cause des incendies. Il est présent principalement dans les eaux souterraines mais également dans certaines eaux superficielles. La solubilité de cet élément dépend de nombreux paramètres comme le pH, le potentiel d'oxydoréduction ou encore la teneur en oxygène dissout de l'eau [162].

#### IV.2.2. Propriétés physiques et chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques du manganèse sont reportées ci-dessous (Tableau 5) :

Tableau 5 : Propriétés physiques et chimiques du manganèse [163].

<b>Masse volumique</b>	7,43 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Masse atomique</b>	54,9380 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Température de fusion</b>	1247 °C
<b>Dureté</b>	6
<b>Rayon atomique</b>	140 pm (161 pm)
<b>Température d'ébullition</b>	1962 °C
<b>Potentiel standard</b>	1,51V (Mn <sup>2+</sup> / MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
<b>Structure cristalline</b>	cubique A12
<b>Énergie de fusion</b>	12,05 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Énergie de vaporisation</b>	226 kJ.mol <sup>-1</sup>

Le manganèse se retrouve sous différents états d'oxydation 7, 4, 3 et 2. Il est obtenu par réduction des oxyde (sodium, magnésium, l'aluminium) ou par électrolyse. Le dioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) est l'oxyde le plus stable. Le manganèse forme divers composés organométalliques comme le méthyl-2 cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle (MMT) et le cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle (CMT).

#### IV.2.3. Utilisation

Le manganèse est également utilisé dans la métallurgie non ferreuse : les piles, les catalyseurs, dans les céramiques et dans la pharmacie. Dans les piles alcalines, le dioxyde de manganèse doit être actif électrochimiquement, c'est-à-dire constitué d'une structure a ou g, contenant du manganèse à l'état de valence III et IV, des groupements hydroxyles et de l'eau, il s'agit de phyllomanganates [164]. Le manganèse est également utilisé pour l'élaboration du permanganate de potassium par un procédé électrochimique. Les utilisations du manganèse sous forme d'oxyde sont variées et correspondent à divers secteurs d'activités industrielles. On peut citer quelques exemples : la purification des verres, le traitement des eaux, les fibres isolantes, la céramique et l'agriculture. D'un emploi assez courant, l'oxyde de manganèse est utilisé

pour teinter les glaçures et les vitraux, il s'agit cependant de la seule utilisation qui se rapporte aux propriétés colorantes de l'oxyde de manganèse. On utilise aussi le manganèse pour décolorer des verres silicatés qui contiendraient trop d'impuretés en fer (entre autres) et ceci depuis les temps antiques (Romains) ou médiévaux (vitraux). Malheureusement, l'action des UV favorise la formation de Mn(III) qui colore les verres en violet. Le méthyl-2 cyclopentadiényl manganèse tricarbonyle (MMT) est un dérivé organique du manganèse (Mn) utilisé comme additif antidétonant pour l'essence sans plomb.

### IV.2.4. Chimie du manganèse

#### IV.2.4.1. Stabilité du manganèse dans l'eau

Le domaine de stabilité thermodynamique du manganèse est entièrement au-dessous du domaine de stabilité de l'eau. Le manganèse peut être aisément dissous par des solutions acides ou neutres oxydantes avec formation d'ions manganoux rose pâle  $Mn^{2+}$ . Une action oxydante légère, telle que celle de l'oxygène, peut oxyder les solutions manganieuses avec formation d'oxydes solides  $Mn_3O_4$  brun-noire, de  $Mn_2O_3$  noir ou de différentes variétés de  $MnO_2$  anhydre ou hydraté, brun ou noir. Une action oxydante plus énergique, réalisable par exemple électrolytiquement, peut oxyder ces solutions de manganèse bivalent jusqu'à l'état hexavalent ou heptavalent, avec formation d'ions manganates verts  $MnO_4^{2-}$  (aux pH très élevés) ou d'ions permanganates violets  $MnO_4^-$ . D'autre part, le diagramme indique que, par alcalinisation en milieu réducteur, une solution d'ions  $Mn^{2+}$  donnera lieu à la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde manganoux  $Mn(OH)_2$  très légèrement soluble en solution très alcaline avec formation d'ion bimanganites  $HMnO_2^-$  [165]. Cela est illustré sur la Figure 24 qui représente le diagramme de Pourbaix du manganèse dans l'eau à 25°C.

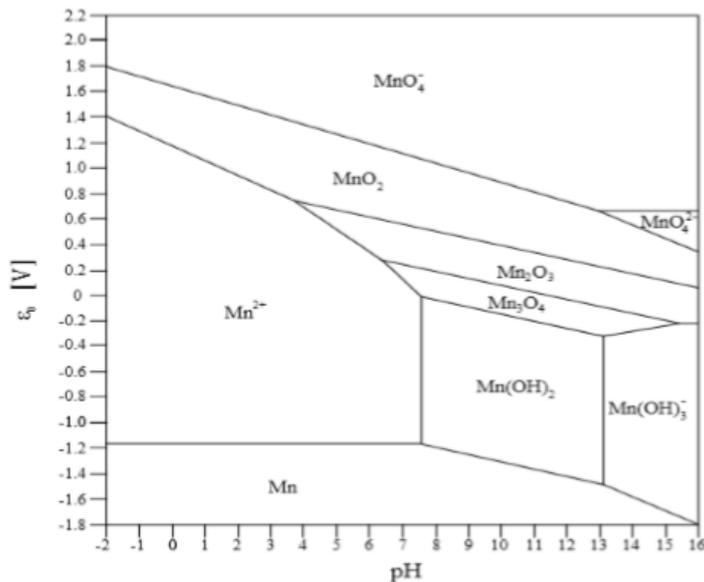


Figure 24 : Diagramme de Pourbaix du manganèse.

#### IV.2.4.2. Oxydation du manganèse par différents oxydants

Les ions  $Mn^{2+}$  sont stables dans l'eau et une simple aération est insuffisante pour oxyder ce manganèse dissous, même si les conditions stœchiométriques sont respectées. Le tableau 6 récapitule les différents oxydants pouvant être utilisés ainsi que les taux de traitement théoriques. Ces résultats ne prennent pas en compte l'aspect cinétique.

Tableau 6 : Réactions de  $Mn^{2+}$  avec différents oxydants et taux de traitements théoriques pour oxyder 1mg/L  $Mn^{2+}$  dans de l'eau ultra-pure [166].

Oxydant	Réaction	Taux de traitement théorique
$O_2$	$2Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2MnO_{2(s)} + 4H^+$	0,29 mg $O_2$ / mg Mn
$Cl_2$	$Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow MnO_{2(s)} + 2Cl^- + 4H^+$	1,30 mg $Cl_2$ / mg Mn
$KMnO_4$	$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_{2(s)} + 4H^+$	1,92 mg $KMnO_4$ / mg Mn
$O_3$	$Mn^{2+} + O_3 + H_2O \longrightarrow MnO_{2(s)} + O_{2(aq)} + 2H^+$	0,88 mg $O_3$ / mg Mn

Les doses théoriques et réelles d'oxydants à injecter peuvent varier suivant la qualité des eaux brutes, c'est pourquoi il est nécessaire de réaliser au préalable des essais aux laboratoires pour connaître les doses réelles à ajouter. Les cinétiques d'oxydation du manganèse par des oxydants plus forts que l'oxygène sont rapides exceptées à basse température. Elles dépendent de la concentration en  $Mn^{2+}$  du milieu, du pH, de la température et de la présence de matière organique. Par exemple, dans le cas de l'utilisation de permanganate de potassium, pour une eau à 25°C, un pH neutre et une DCO inférieure à 1 mg/L, la réaction est instantanée et totale [166].

### IV.2.5. Effets du manganèse

#### IV.2.5.1. Sur la santé

Le manganèse est un composé très commun que l'on trouve partout sur terre. Le manganèse est nécessaire à l'homme pour survivre mais il est aussi toxique lorsque des concentrations trop élevées sont présentes dans un corps humain. Après avoir été absorbé dans le corps humain, le manganèse est transporté par le sang jusqu'au foie, aux reins, au pancréas, et aux glandes endocrines. Le manganèse agit essentiellement au niveau du système respiratoire et du cerveau. Les symptômes d'un empoisonnement au manganèse sont des hallucinations, un manque de mémoire, et des problèmes aux nerfs. Le manganèse peut aussi provoquer la maladie de parkinson, des embolies pulmonaires et des bronchites, la schizophrénie, l'ennui, la faiblesse musculaire, des maux de tête et l'insomnie [167-169]. Le manganèse étant essentiel pour notre santé, une carence en manganèse a aussi des conséquences : corpulence, intolérance au glucose, coagulation du sang, problèmes de peau, augmentation du niveau de cholestérol, changement de la couleur des cheveux [170].

#### IV.2.5.2. Sur l'environnement

Le manganèse est présent naturellement dans l'environnement, sous forme solide dans le sol et sous forme de petites particules dans l'eau. Les particules de manganèse dans l'air sont présentes dans les particules de poussières. Elles se déposent sur terre en général en quelques jours. Pour les animaux, le manganèse est un composant essentiel

pour plus de trente-six enzymes qui sont utilisés pour le métabolisme de l'hydrate de carbone, des protéines. Chez les animaux qui mangent trop peu de manganèse des problèmes de croissances, de formation des os et de diminution de la pression artérielle peuvent se produire [171]. Quand l'absorption de manganèse se fait par la peau, elle peut causer des tremblements, et des problèmes de coordination [172]. Enfin, des tests aux laboratoires sur les animaux ont montré qu'un empoisonnement sévère au manganèse peut même provoquer le développement de tumeurs [173]. Dans les plantes, les ions manganèses sont transportés jusqu'aux feuilles après avoir été prélevés dans le sol. Des concentrations hautement toxiques en manganèse dans le sol peuvent provoquer un grossissement des parois cellulaire, un étiolement des feuilles, et des points marron sur les feuilles. Ces symptômes peuvent aussi être dus à un manque de manganèse [174].

### IV.2.6. Méthodes d'analyse et techniques de traitement

Il est possible de déterminer la quantité de manganèse présente dans l'eau par spectrométrie par absorption avec aspiration directe par une flamme air-acétylène (limite de détection : 0,01 mg/L). Par ailleurs, on peut également mesurer de faibles concentrations par chélation avec du dithiocarbamate de pyrrolidine d'ammonium, par extraction dans du méthylisobutylcétone et aspiration par une flamme air-acétylène [175]. Il existe de nombreuses méthodes physico-chimiques pour la séparation des métaux lourds telles que l'échange d'ion, l'extraction liquide-liquide, la précipitation/coprécipitation, la coagulation et photoréduction. Des techniques qu'on évite dernièrement parce qu'ils nécessitent des équipements et des réactifs coûteux. Le processus d'adsorption sur matériaux argileux peut être utilisé comme méthode alternative intéressante à celles qui utilisent les processus physico-chimiques conventionnels [176].

### IV.3. Le chrome

#### IV.3.1. Définition

Le chrome a été découvert par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin en 1797. Son nom provient du mot grec chroma qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome, Très répandu dans la nature, c'est le 21<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre 0,035 %. Ses minéraux les plus importants sont : la chromatite  $\text{CaCrO}_4$ , la chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , la crocoïte. Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre. Depuis, le chrome a été largement utilisé dans diverses applications industrielles exploitant ses couleurs mais aussi d'autres qualités telles que : sa solidité, sa dureté, sa résistance à la corrosion et les capacités oxydantes de certaines de ses formes. Vu son grand nombre de qualités, le chrome est de plus en plus utilisé par le monde. Par conséquent des quantités importantes de déchets chromés sont produites chaque année et rejetés dans l'environnement. Le chrome est nécessaire à la vie humaine en petite quantité, mais une exposition répétée peut entraîner des effets toxiques graves pour la santé.

#### IV.3.2. Origine et source du chrome dans l'environnement

##### IV.3.2.1. Source naturelle

Le chrome dans l'environnement peut avoir une origine naturelle (chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) ou provenir de l'activité humaine (métallurgie, tannage, industrie des colorants, incinération...), laquelle constitue l'apport majoritaire dans notre société industrielle.

##### IV.3.2.2. Dans le sol

La mobilité du chrome dans la pédosphère ne peut être évaluée qu'en tenant compte de la capacité d'absorption et de réduction des sols et des sédiments. Dans les sédiments aquatiques, les hydroxydes chromiques (III) ne possèdent qu'une très faible capacité de remobilisation, car l'oxydation nécessaire pour transformer ces composés chromiques en chromates ne se produit pratiquement pas en milieu naturel.

### IV.3.2.3. Dans les eaux

L'altération et l'érosion des roches ainsi que les précipitations de la pluie sont une source considérable de libération du chrome dans l'environnement et de son acheminement vers les eaux de surface et les eaux souterraines.

La concentration en chrome varie selon le type d'eau et sa localisation. Elle est comprise entre 0,1 et 6 µg/L dans les eaux douces par exemple, dans les eaux de mer elle varie de 0,2 jusqu'à 50 µg/L.

### IV.3.2.4. Dans l'atmosphère

Le chrome est émis dans l'atmosphère à partir de sources naturelles, sous forme particulière : aérosols terrigènes, débris volcaniques, étant donné le point d'ébullition très élevé de cet élément, la vapeur de chrome se condense rapidement sur les particules atmosphériques, qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques.

### IV.3.2.5. Source industrielle

Les quantités de chrome introduites dans l'environnement sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle comme l'industrie chimique, les usines de production de ciment, le tannage ...etc.

La teneur en chrome dans les eaux polluées est due essentiellement à la décharge des eaux usées de diverses industries. Le seuil de tolérance en chrome dans les rejets algériens est fixé à 0,5 mg/L [177].

## IV.3.3. Propriétés physico-chimiques du chrome

### IV.3.3.1. Propriétés physiques

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement, sa masse atomique est de 51,996, de densité 7,14 g/cm<sup>3</sup>, son point de fusion est de 1840°C et son point d'ébullition est de 2642°C. Il appartient aux éléments

de transition de la première série (groupe VI b), il existe sous plusieurs états d'oxydation ; du Cr (0) de forme métallique jusqu'à Cr (VI) de forme anionique. Il est obtenu à partir du minerai par transformations successives en chromate, bichromate, puis en oxyde, ce dernier étant réduit au moyen de l'aluminium en poudre.

### IV.3.3.2. Propriétés chimiques

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr (III) et le chrome hexavalent Cr (VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo- réducteur du milieu naturel. La figure 25 résume l'existence possible des états d'oxydation du chrome en milieux aqueux en fonction du pH.

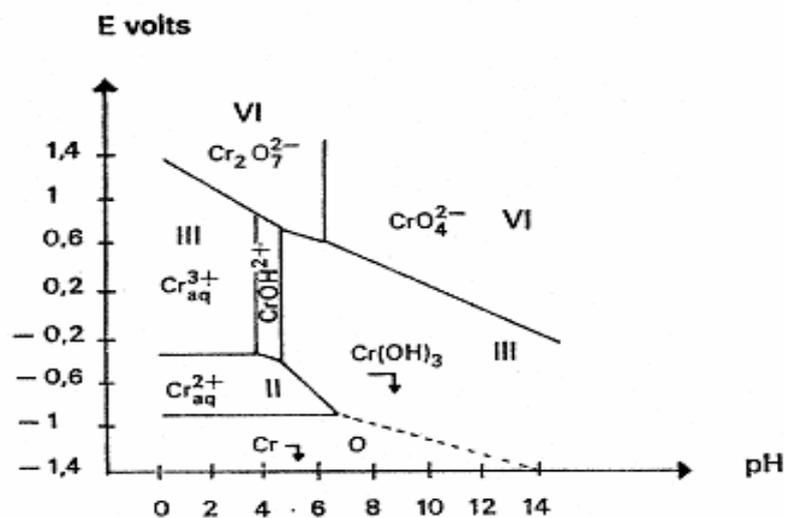


Figure 25 : Diagramme potentiel-pH du chrome (solution  $10^{-2}$  M).

### IV.3.4. Chrome trivalent Cr(III)

C'est la forme la plus stable, elle se présente en solution sous formes hydroxydes :  $\text{Cr(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\text{Cr(OH)}_4^-$ .

Le Cr (III) forme en solution des sels stables avec la majorité des anions, il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau,

l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S...etc.) comme les acides aminés.

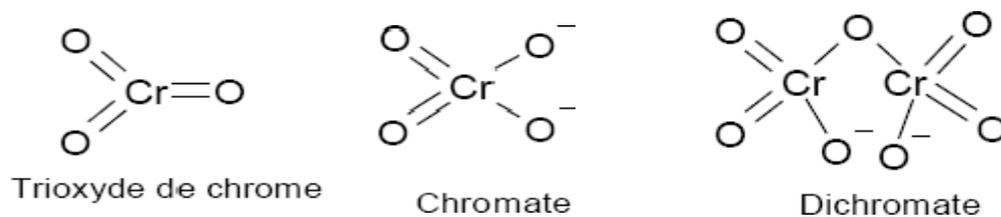
Les complexes de chrome formés ont une tendance d'être absorbés par des matières solides et des composés macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité du Cr (III) dans les eaux.

La présence, la concentration et la forme de Cr (III) dans l'environnement dépendent de divers processus physiques suivants : l'hydrolyse, la complexation, les réactions rédox et l'adsorption.

### IV.3.5. Chrome hexavalent Cr(VI)

A la différence du chrome (III), les complexes du chrome sous la forme hexavalente Cr (VI) sont faiblement absorbés sur les surfaces inorganiques et constituent ainsi la forme la plus mobile du chrome.

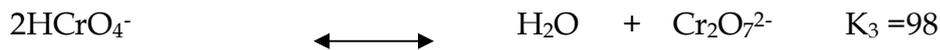
Dans le milieu naturel, le chrome (VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux [178]. Il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions comme le montre la Figure 26.



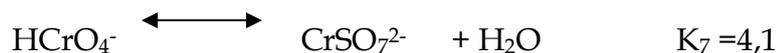
**Figure 26 : Les différentes structures du chrome hexavalent.**

Les différents équilibres existants en milieux acides sont donnés par les équations suivantes [179] :



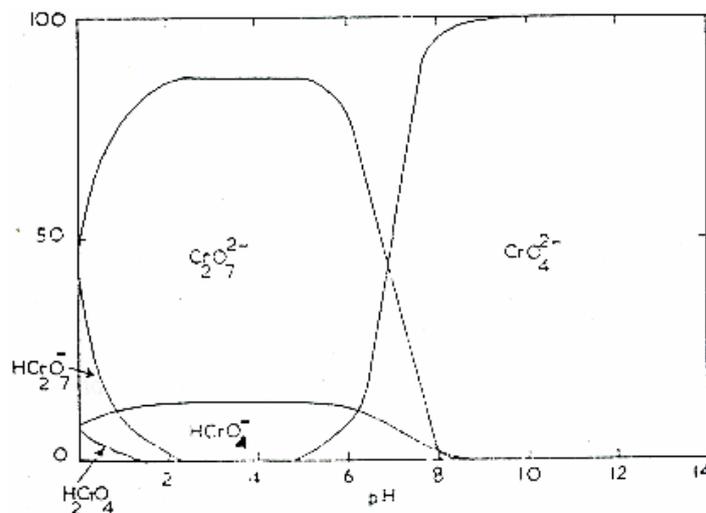


En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deux équilibres supplémentaires doivent être envisagés :



Son diagramme de prédominance et de distribution est représenté sur la Figure 27.

Le chrome hexavalent en solution aqueuse existe sous différentes formes dont la répartition dépend de l'acidité du milieu, de la nature de l'acide et de la concentration totale en chrome hexavalent.



**Figure 27 : Diagramme de prédominance et de distribution relative de différentes espèces du chrome hexavalent dans l'eau en fonction du pH [180].**

### IV.3.6. Toxicité du chrome

Le chrome sous la forme trivalente et à l'état de trace est considéré comme un oligo-élément essentiel à l'organisme, participant à diverses réactions biochimiques du métabolisme des glucides et des lipides principalement. L'absorption excessive du

chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé tout comme des perturbations du métabolisme en l'occurrence le diabète.

Les manifestations toxiques du chrome sont attribuées à la forme hexavalente qui provoque diverses conséquences sur la santé, même à de faibles concentrations. Les principales nuisances provoquées par le chrome hexavalent sont les phénomènes allergiques, les éruptions cutanées, les ulcères d'estomac et les effets cancérigènes [181].

# **CHAPITRE II**

## **Matériels et méthodes**

Dans ce chapitre, nous décrivons les instruments et les méthodologies utilisés dans notre étude. La première étape consistera principalement en des tests d'adsorption des polluants (chrome (III) et manganèse (II)) sur le charbon actif. Les isothermes d'adsorption seront mesurées par des analyses de la quantité de polluants résiduels dans l'eau après imprégnation par le charbon actif. La deuxième étape consiste la préparation de support inorganiques hybrides : complexes argiles/liquide ionique afin d'obtenir de nouveaux matériaux.

### V. Matériels et méthodes

#### V.1. Charbon actif, Mn (II) et Cr(III)

##### V.1.1. Matériels

Nous avons utilisé dans nos expériences un charbon végétal activé en granulé commercial (Prolabo). La densité optique a été mesurée par un spectrophotomètre UV-Visible Techomp 8500.

##### V.1.2. Préparation des solutions de Mn(II)

La solution mère des ions manganèse que nous avons utilisé est une solution standard commerciale 1000 mg/L (Merk). Les solutions que nous avons utilisées dans nos expériences ont été obtenues par dilutions successives.

##### V.1.3. Expériences

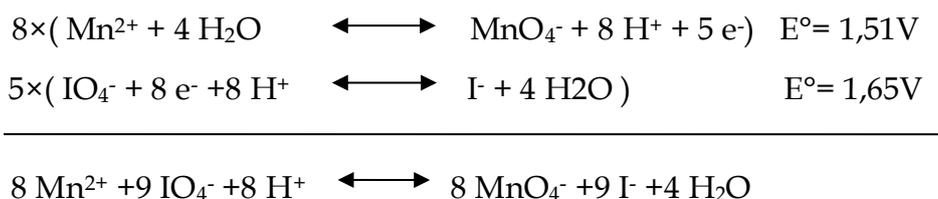
Les tests d'adsorption ont été réalisés dans des béchers de 100 mL contenant 125 mg de charbon actif ajouté à 25 mL d'une solution de concentration connu en ions manganèse. Les béchers sont fermés hermétiquement durant l'expérience à l'aide de parafilm et placés à température constante dans un bain-marie durant 16 heures. Ce temps est largement suffisant pour atteindre l'équilibre car l'étude cinétique a montré que ce dernier est atteint au bout de 7 heures environ. La concentration résiduelle est dosée après filtration à l'aide d'un papier filtre.

Nous avons fait varier la concentration des ions manganèse durant notre étude entre 2,5 et 100 mg/L. La température quant-à-elle a été fixée entre 22°C et 45°C. Les expériences que nous avons réalisées ont été reproductibles aux erreurs de mesures près.

L'étude cinétique a été réalisée à 25°C. Plusieurs béchers contenant une solution de concentration 100 mg/L de manganèse ont été mis en contacts avec 0,125 g de charbon actif au temps  $t = 0$ . La vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours par min. Chaque bécher a servi pour la détermination d'une concentration instantanée du manganèse.

### V.1.4. Dosage du manganèse

Le manganèse est oxydé en permanganate à l'aide de périodate de potassium au milieu acide selon la réaction suivante :



Le permanganate ainsi formé est dosé à 525 nanomètres après établissement d'une courbe d'étalonnage.

### V.1.5. Préparation des solutions de Cr (III)

La solution mère des ions chrome que nous avons utilisée est préparée à partir de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Les solutions que nous avons utilisées dans nos expériences ont été obtenues par dilutions successives.

### V.1.6. Expériences

Les tests d'adsorption ont été réalisés dans des béchers de 100 mL contenant 125 mg de charbon actif ajouté à 25 mL d'une solution de concentration connu en ions chrome (III). Les béchers sont fermés hermétiquement durant l'expérience à l'aide de parafilm

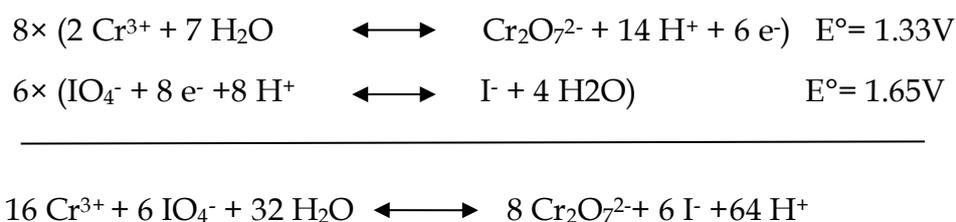
et placés à température constante dans un bain-marie durant 16 heures. Ce temps est largement suffisant pour atteindre l'équilibre car l'étude cinétique a montré que ce dernier est atteint au bout de 4 heures environ. La concentration résiduelle est dosée après filtration à l'aide d'un papier filtre.

Nous avons fait varier la concentration des ions chrome (III) durant notre étude entre 2,5 et 100 mg/L. La température quant-à-elle a été fixée entre 25°C et 45°C. Les expériences que nous avons réalisées ont été reproductibles aux erreurs de mesures près.

L'étude cinétique a été réalisée à 25°C. Plusieurs béchers contenant une solution de concentration 100 mg/L de chrome III ont été mis en contacts avec 0,125 g de charbon actif au temps  $t = 0$ . La vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours par min. Chaque bécher a servi pour la détermination d'une concentration instantanée du chrome (III).

### V.1.7. Dosage du chrome (III)

Le chrome (III) est oxydé en dichromate à l'aide de périodate de potassium au milieu acide selon la réaction suivante :



Le dichromate ainsi formé est dosé à 445 nanomètres après établissement d'une courbe d'étalonnage.

### V.1.8. Etablissement des courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage du manganèse et de chrome sont faites par une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère à une concentration connue (100 mg/L),

à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions à des concentrations bien déterminées. Les solutions ont été oxydées selon les protocoles précédents.

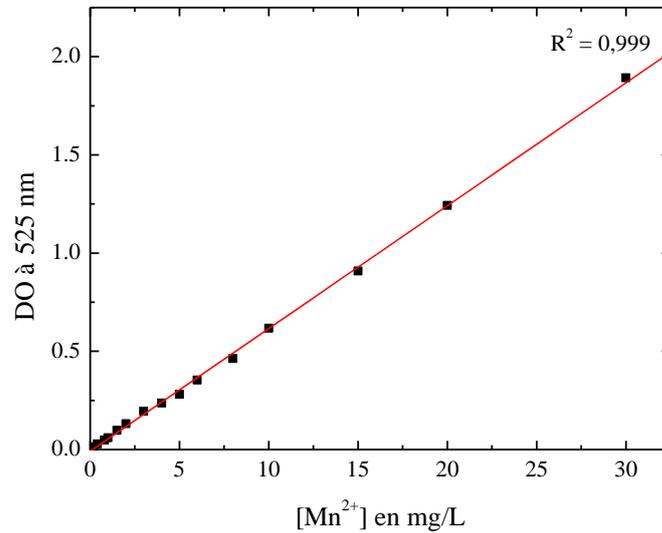


Figure 28 : Courbe d'étalonnage du manganèse.

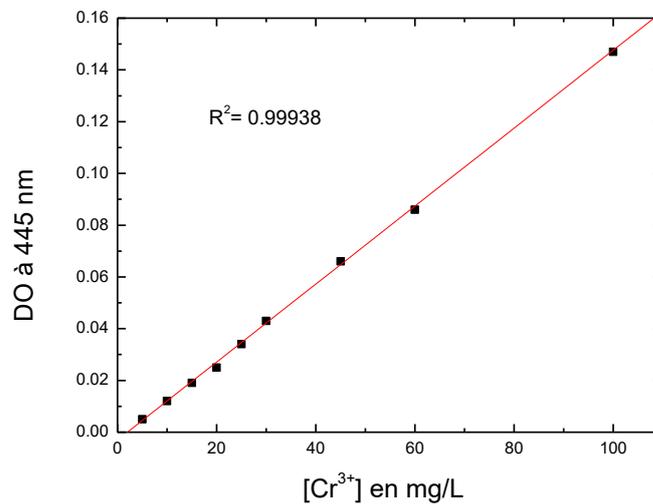


Figure 29 : Courbe d'étalonnage du chrome.

Les isothermes d'adsorption présentent la quantité du manganèse adsorbée et du chrome adsorbée par 1g de charbon actif utilisée. Cette quantité est calculée par la relation suivante :

$$q_{ads}(mg \cdot g) = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m_{charbone}}$$

Où :

$C_i$  : Concentration initial.

$C_e$  : Concentration à l'équilibre.

$m$  : La masse du charbon actif.

### V.2. Substrats et liquides ioniques

#### V.2.1. Matériaux utilisés

##### ➤ Liquide ionique

Les liquides ioniques utilisés dans cette étude sont le chlorure de 1-méthyl-3-butylimidazolium (BMImCl, Figure 30a), le chlorure de 1-méthyl-3-octylimidazolium (OMImCl, Figure 30b) et le bromure de 1-octylpyridinium (OPyBr, Figure 30c). Ce sont des liquides ioniques de première génération obtenus par réaction de Menshutkin (réaction  $SN_2$ ), qui consiste à convertir par exemple une amine tertiaire en ammonium quaternaire par réaction avec un halogénure d'alkyle. Ces 3 composés ont été synthétisés suivant des procédures décrites dans la littérature [182].

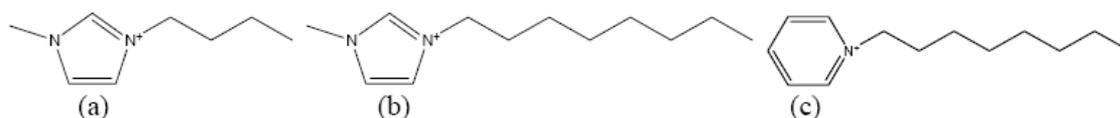


Figure 30 : (a) 1-méthyl-3-butylimidazolium, (b) 1-méthyl-3-octylimidazolium, (c) 1-octylpyridinium.

### ➤ L'argile

Les argiles utilisées sont la montmorillonite commerciale de Kunipia (Japon) homoionique (échangée  $\text{Na}^+$ ) qui possède une capacité d'échange cationique (CEC) de 115 mg/100 g et la bentonite naturelle algérienne (Maghnia) .

#### V.2.2. Mode opératoire

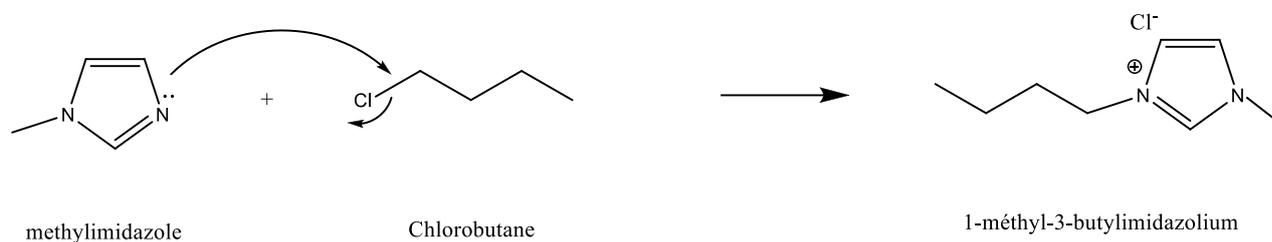
0,2 g d'argile ont été dispersés dans 25 mL d'une solution aqueuse des différents liquides ioniques de concentration 6 ou 30 mmol.L<sup>-1</sup>. L'intercalation du liquide ionique a été réalisée selon différents traitements : une agitation mécanique à température ambiante, un chauffage sous reflux à 60°C, une irradiation au four micro-ondes (Syntheware 402, 30 min), une irradiation par des ultra-sons dans un bac (45 kHz) ou à l'aide d'une sonde ultrasonore (Sonics Materials inc., 20 kHz, 350 W, diamètre 19 mm). Les différentes conditions opératoires sont résumées dans le tableau (7). Pour chaque méthode, la durée de traitement variait de 30 min à 2 h. Après l'intercalation des liquides ioniques l'argile est récupérée par filtration sous vide. Elle est ensuite lavée plusieurs fois (4 à 5 fois) à l'eau distillée jusqu'à disparition totale des traces de bromure. Ceci est vérifié par l'ajout au filtrat de quelques gouttes d'une solution diluée d'AgNO<sub>3</sub> puis séchés à 80°C pendant 12 h avant d'être caractérisés. Les différents matériaux adsorbants ont été analysés par diffraction des rayons X (diffractomètre Inel XRG3000,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 154,06 \text{ pm}$ ), analyse thermogravimétrique (air, 4°C.min<sup>-1</sup>) et spectroscopie infra-rouge (spectromètre Thermo Electron Corporation - Nicolet 380, balayage de 400 to 4000 cm<sup>-1</sup>, 64 scans, résolution de 2 cm<sup>-1</sup>).

**Tableau 7 : Conditions opératoires de l'intercalation.**

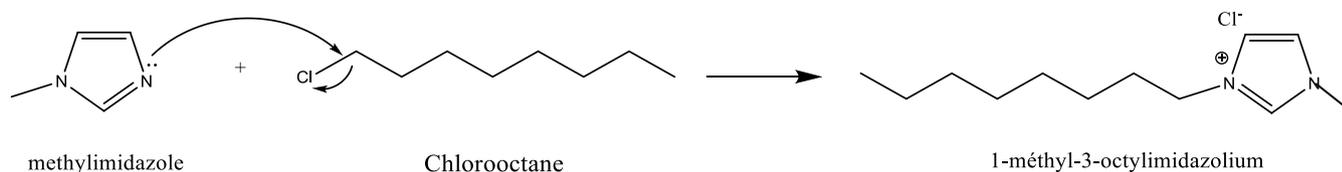
Expériences	Durée du traitement (min)	Température (°C)
Bac à ultrasons	15, 30, 60 et 120	40
Sonde à ultrasons	15, 30 et 60	45
Agitation mécanique	15, 30, 60 et 120	20, 60

### V.2.3. Préparation des liquides ioniques

Pour la synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-butyliimidazolium :BMImCl (Figure 31) (ou le chlorure de 1-méthyl-3-octylimidazolium: OMImCl (Figure 32)), des quantités égales de méthylimidazole et de chlorobutane (chlorooctane) sont été Utilisées. Le mélange réactionnel est mélangé dans un ballon sous agitation. A la fin des réactions, la purification des liquides ioniques se fait par plusieurs lavages à l'éther.



**Figure 31 : Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-butyliimidazolium.**



**Figure 32 : Synthèse de chlorure de 1-méthyl-3-octylimidazolium.**

Pour la synthèse du bromure de 1-octylpyridinium : OPyBr (Figure 33), des quantités égales de Pyridine et de chlorobutane (chlorooctane) sont été utilisées. Le mélange réactionnel est mélangé dans un ballon sous agitation. A la fin des réactions, la purification des liquides ioniques se fait par plusieurs lavages à l'éther.

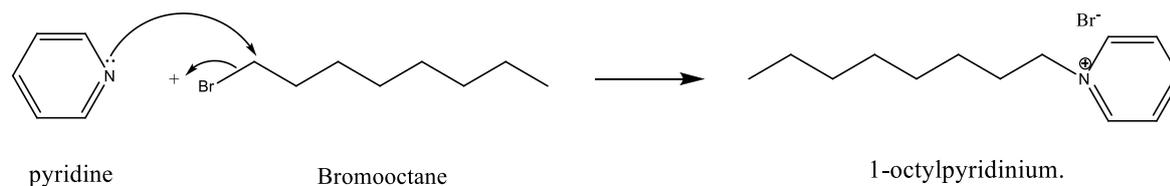


Figure 33 : Synthèse du bromure de 1-octylpyridinium.

### V.3. La spectrophotométrie

#### V.3.1. Principe

Les méthodes spectroscopiques reposent sur les interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

#### V.3.2. Le domaine spectral UV-Vis

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

- ✓ UV-lointain (10 nm - 185 nm)
- ✓ Proche-UV (185 - 400 nm).
- ✓ Visible (400 - 700 nm).
- ✓ Très proche infrarouge (700 - 1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

#### V.3.3. Loi de Beer-Lambert

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

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot C$$

Où:

$A(\lambda)$  : est l'absorbance.

$L$  : est largeur de substance traversée en cm.

$C$  : est la concentration de l'espèce chimique absorbant le rayonnement en mol.L<sup>-1</sup>.

$\varepsilon(\lambda)$  : est le coefficient d'extinction molaire en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

La loi de Beer-Lambert n'est valable que pour des solutions diluées (engénéral, de concentrations inférieures à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) et pour une lumière incidente monochromatique.

### V.3.4. Méthodes de dosages en UV-Visible

On peut faire des dosages soit par :

- Comparaison à un étalon.

$$\frac{(DO)_x}{(DO)_{\text{étalon}}} = C_x / C_{\text{étalon}}$$

et

$$C_x = \left( \frac{(DO)_x}{(DO)_{\text{étalon}}} \right) \times C_{\text{étalon}}$$

- Comparaison à plusieurs étalons, la concentration  $C_x$  est déterminée par interpolation graphique.

- Cette méthode (UV/VIS) permet le dosage de plusieurs substances organiques et inorganiques.

### V.4. L'analyse thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une technique analytique qui permet de mesurer les changements de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est utilisée pour étudier la stabilité thermique et la thermolyse des matériaux, ainsi que pour analyser les transformations physiques et chimiques qui se produisent lorsque la température varie.

La thermogravimétrie fonctionne en mesurant la masse de l'échantillon pendant le processus de chauffage ou de refroidissement. La masse est généralement mesurée par une balance de précision sensible à la température et relié à un système de contrôle de température. Les données obtenues peuvent être analysées pour déterminer les taux de perte de masse en fonction de la température, ce qui peut aider à identifier les composants volatils de l'échantillon et les températures associées à leur perte. L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc.

La thermogravimétrie est largement utilisée dans de nombreux domaines, tels que la chimie, la pharmacie, les matériaux, l'environnement et l'alimentation, pour étudier les propriétés des matériaux et les mécanismes de réaction.

### V.5. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique utilisée dans la science des matériaux et de la chimie pour déterminer la structure cristalline de différents échantillons. Elle est basée sur l'interaction des rayons X avec la matière, qui peut dévier et diffracter les rayons X dans différentes directions en fonction de la structure cristalline de l'échantillon. Les données diffractées peuvent être utilisées pour reconstruire la structure cristalline tridimensionnelle de l'échantillon, ce qui est très utile pour comprendre les propriétés chimiques et physiques des matériaux.

Le principe de la diffraction des rayons X consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde spécifique à travers un échantillon cristallin. La longueur d'onde

des rayons X est un facteur clé dans la diffraction, car elle détermine la taille de l'unité cellulaire cristalline qui peut être résolue. Plus la longueur d'onde est petite, plus les structures plus petites peuvent être résolues.

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg. La loi de Bragg stipule que les angles auxquels les rayons X diffractés sont maximaux dépendent de la distance entre les plans répétitifs de la structure cristalline de l'échantillon et de la longueur d'onde des rayons X utilisés. Cette loi permet de déterminer la distance entre les plans cristallins à partir des angles de diffraction mesurés, ce qui est un élément clé pour la détermination de la structure cristalline. La loi de Bragg est un outil crucial pour comprendre la diffraction des rayons X.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

$n$  : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

$\theta$  : Angle de diffraction (°).

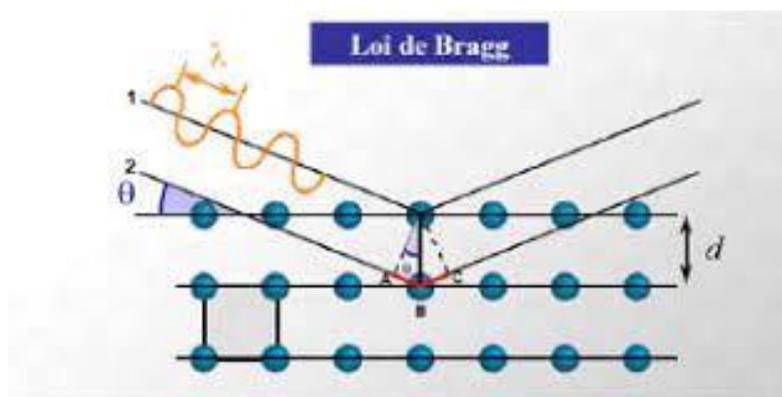


Figure 34 : La loi de Bragg.

### V.6. Infrarouge IR

L'infrarouge est une forme de rayonnement électromagnétique qui se situe entre les longueurs d'onde du spectre de la lumière visible et les micro-ondes. Ce type de rayonnement a été découvert en 1800 par l'astronome britannique William Herschel, qui a remarqué que la température augmentait lorsqu'il plaçait un thermomètre à un endroit situé au-delà de la zone rouge du spectre visible de la lumière.

Le principe de l'infrarouge repose sur la capacité des molécules et des atomes à absorber et émettre de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Les molécules et les atomes sont constamment en mouvement, ce qui crée des oscillations et des vibrations qui produisent des ondes électromagnétiques.

L'origine de l'infrarouge se trouve dans les processus moléculaires et atomiques qui génèrent de l'énergie thermique. Tout objet dont la température est supérieure au zéro absolu (soit  $-273,15^{\circ}\text{C}$ ) émet de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Les atomes et les molécules qui composent cet objet vibrent et se déplacent, ce qui crée des ondes électromagnétiques.

La longueur d'onde de l'infrarouge varie de 0,7 à 300 micromètres, soit environ 430 à 1 000 000 GHz. Les ondes infrarouges peuvent être détectées et mesurées à l'aide de capteurs spécialement conçus pour détecter les radiations infrarouges. Ces capteurs peuvent être utilisés pour mesurer l'intensité du rayonnement infrarouge émis par un objet, ainsi que pour détecter les variations de température entre les différents objets.

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure 35) :

- ✓ Une source lumineuse.
- ✓ Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).

- ✓ Un compartiment échantillon qui permet d'accessoires (porte échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- ✓ Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type.
  - ✓ pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate).
  - ✓ photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercures Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

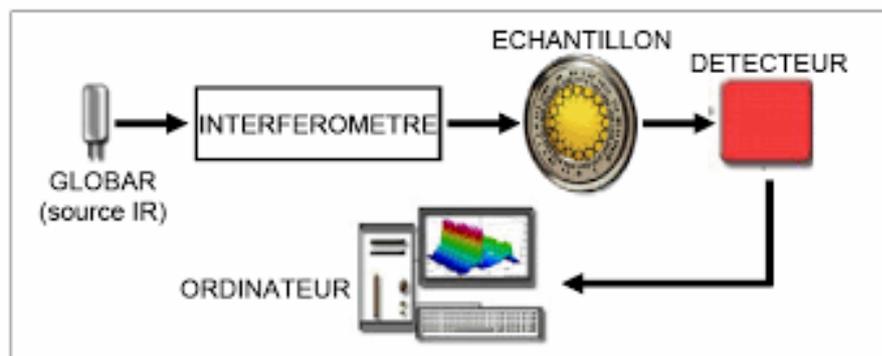


Figure 35 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

- ✓ Enfin, le convertisseur analogique numérique qui intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique [183].

# **CHAPITRE III**

## **Résultats et discussions**

## VI. Résultats et discussions

### VI.1. Etude d'adsorption de Mn (II) sur charbon actif

#### VI.1.1. Cinétique d'adsorption

La Figure 36 montre la diminution de la concentration du manganèse et l'augmentation de la quantité adsorbée sur un gramme de charbon actif en fonction du temps à 25°C et pour une concentration initiale de manganèse de 100 mg/L. La cinétique rapide au début de la réaction de l'adsorption est interprétée par le nombre important des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant. Après l'occupation de ces sites par les ions manganèse, la vitesse de la réaction diminue.

Pour le premier ordre la vitesse de réaction est décrite par la relation :

$$-\frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = k [\text{Mn}^{2+}]$$

Il vient alors :

$$\ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = -k t$$

La constante de la réaction est obtenue à partir de la pente de la fonction :

$$\ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = f(t)$$

Les résultats cinétiques montrent qu'il y a deux domaines où l'adsorption est décrite par l'expression du modèle de premier ordre. Dans le premier domaine la constante de vitesse est de  $k_1 = 0,001610 \text{ min}^{-1}$ , dans le second, elle est de  $k_2 = 0,000488 \text{ min}^{-1}$ .

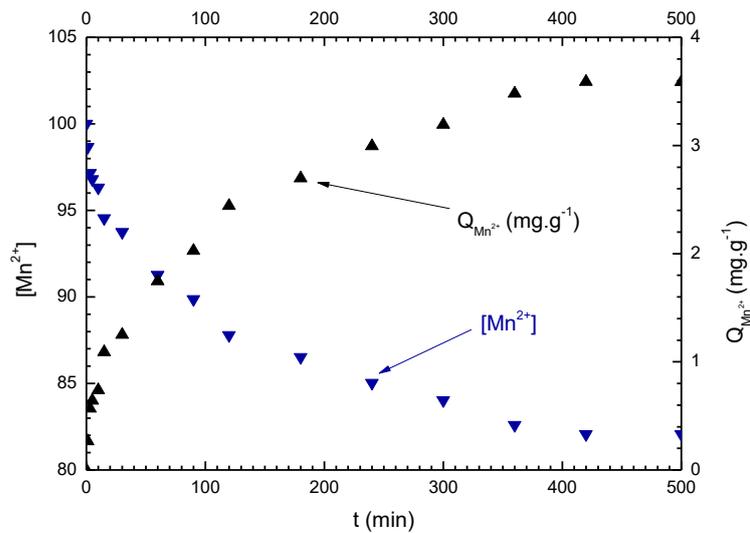


Figure 36 : Diminution de la concentration du manganèse et augmentation de la quantité adsorbée sur un gramme de charbon actif en fonction du temps.  $T = 25^{\circ}\text{C}$  et  $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ .

### VI.1.2. Isothermes de Langmuir et Freundlich

L'adsorption du manganèse à l'équilibre a été modalisée corrélée en utilisant le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich à trois températures :  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$ .

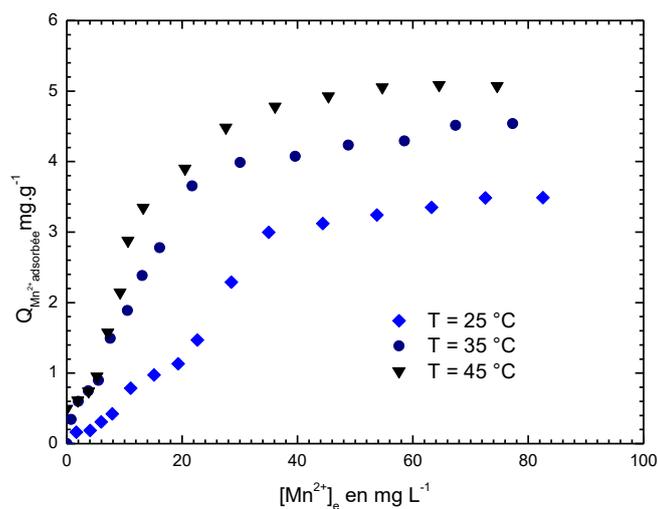


Figure 37 : Isothermes d'adsorptions des ions manganèses sur le charbon actif à  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$  et  $45^{\circ}\text{C}$ .

La théorie de Langmuir suppose que l'adsorption se produit en couche monomoléculaire sur des sites identiques, énergiquement uniformes et ne pouvant retenir qu'une seule molécule par site. Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre-elles. L'équation de Langmuir peut s'écrire sous la forme :

$$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{k_1 k_2 C_e}{1 + k_1 C_e}$$

Où  $\frac{x}{m}$  ( $Q_e$ ) représente la quantité d'ions manganèse adsorbée par gramme de charbon actif,  $C_e$  leur concentration à l'équilibre et  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes du système.

Pour la détermination de  $k_1$  et  $k_2$ , il convient d'utiliser une représentation graphique de l'équation de Langmuir, nous l'écrivons dans ce cas sous la forme :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{k_1 k_2} + \frac{C_e}{k_2}$$

L'isotherme de Freundlich est purement empirique, elle peut être représentée par l'équation :

$$Q_e = \frac{x}{m} = k C_e^n$$

Où  $k$  et  $n$  sont des constantes.

La linéarisation de l'équation précédente permet la détermination graphique de  $k$  et  $n$ , elle prendra dans ce cas la forme suivante :

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log C_e$$

En théorie, pour l'adsorption des gaz sur des solides, le modèle de Langmuir ou de Freundlich peut être satisfaisant. L'IUPAC a établi six différentes formes d'isothermes d'adsorption. En solution aqueuse, les isothermes obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement de manière rigoureuse à l'un des types précédents, et nos

résultats n'échappent pas à cette règle. Si nous devons choisir un type d'isothermes pour nos expériences, nous choisirons le type S.

Nous observons deux parties distinctes sur les isothermes. Le modèle de Freundlich semble être satisfaisant pour les faibles concentrations en manganèse. Lorsque les concentrations augmentent, il y a une divergence entre ce modèle et les résultats expérimentaux. Ces derniers sont en accord dans ce cas avec le modèle de Langmuir.

La première partie de l'isotherme qui est la mieux représentée par le modèle de Freundlich semble s'estomper avec l'augmentation de la température.

Le modèle de Langmuir suppose que l'énergie d'adsorption est constante alors que le modèle de Freundlich la suppose fonction du taux de recouvrement. Nous pouvons déduire de cela que les sites énergiquement favorable sont occupés en premier lieu. Les sites restants d'énergies semblables sont occupés après la fin de l'occupation des premiers. Avec l'augmentation de la température, le nombre de sites nécessitant plus d'énergie pour être occupés est réduits. C'est pour cela que la plage de l'isotherme décrite par le modèle de Langmuir est plus importante. De plus la quantité de manganèse adsorbée augmente avec l'augmentation de la température, ce qui suggère qu'en est en présence d'un phénomène d'adsorption endothermique ce qui est confirmé par les calculs thermodynamiques.

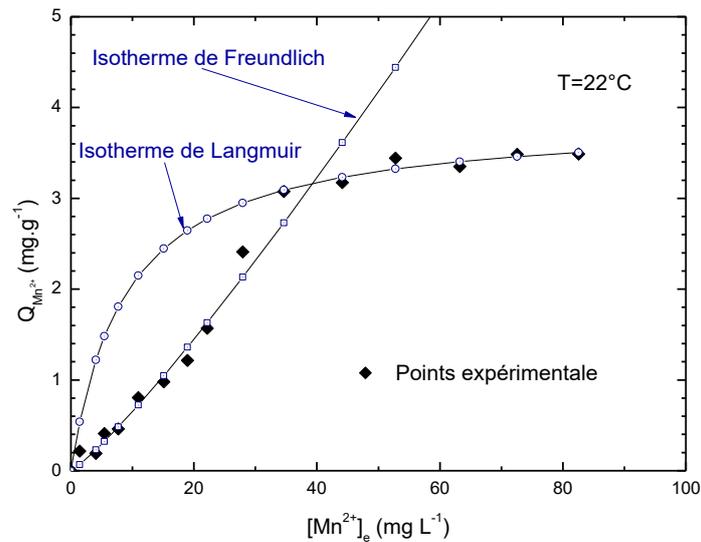


Figure 38 : Application des Modèles de Freundlich et Langmuir respectifs pour l'adsorption du manganèse sur un charbon actif à 22°C.

### VI.1.3. Energie d'adsorption

La constante d'équilibre de l'adsorption  $K_a$  est reliée à l'énergie libre  $\Delta G^0$  par la relation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_a)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfait et  $T$  la température.

Et comme l'énergie libre  $\Delta G^0$  est reliée à l'enthalpie  $\Delta H^0$  et l'entropie  $\Delta S^0$  par la relation :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Nous aurons donc :

$$\ln(K_a) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont obtenus graphiquement à partir de la droite représentée par la fonction :

$$\ln(K_a) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

La valeur de  $K_a$  est calculée à partir de la relation :

$$K_a = \frac{C_a}{C_e}$$

Où  $C_a$  est la quantité adsorbée par litre de solution et  $C_e$  est la concentration à l'équilibre.

Les calculs de l'énergie libre, de l'enthalpie et de l'entropie donnent les résultats suivants :

**Tableau 8 : Energies d'adsorption du manganèse sur le charbon actif.**

Température (°C)	Energie libre (Kj mol <sup>-1</sup> )	l'entropie standard (Kj mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	l'enthalpie standard (Kj mol <sup>-1</sup> )
22	-3,81		
25	-3,85	0,036	14,49
30	-3,34		
35	-3,14		
40	-3,2		
45	-3,06		

L'enthalpie standard d'adsorption étant positive ce qui indique que l'adsorption est endothermique, sa valeur relativement faible indique que l'adsorption est physique. L'entropie positive suggère une augmentation du désordre à la surface du solide. Ce phénomène déjà observé a été expliqué dans le cas du traitement d'eau contenant des ions métalliques par de la Kaolinite par un changement dans l'absorbant et l'absorbât durant le processus d'adsorption [184]. La valeur négative de l'énergie libre confirme la spontanéité du processus.

## VI.2. Etude d'adsorption de Cr (III) sur charbon actif

### VI.2.1. Cinétique d'adsorption

La figure 39 montre la diminution de la concentration du chrome et l'augmentation de la quantité adsorbée sur un gramme de charbon actif en fonction du temps à 25°C et pour une concentration initiale de chrome de 100 mg/L. La cinétique est rapide au début de la réaction de l'adsorption est interprétée par le nombre important des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant. Après l'occupation de ces sites par les ions chrome, la vitesse de la réaction diminue.

Pour le premier ordre la vitesse de réaction est décrite par la relation :

$$-\frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} = k [\text{Cr}^{3+}]$$

Il vient alors :

$$\ln \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]_0} = -k t$$

La constante de la réaction est obtenue à partir de la pente de la fonction :

$$\ln \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]_0} = f(t)$$

Les résultats cinétiques montrent que l'adsorption est décrite par le modèle du pseudo premier ordre avec une constante de vitesse  $k_1=0,034775$  min.

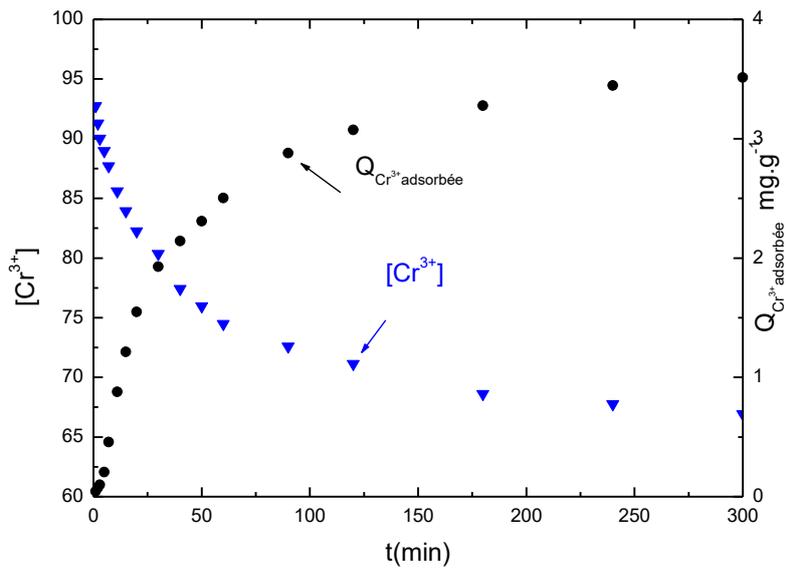


Figure 39 : Diminution de la concentration du chrome (III) et augmentation de la quantité adsorbée sur un gramme de charbon actif en fonction du temps. T = 25°C et  $[Cr^{3+}] = 100 \text{ mg/L}$ .

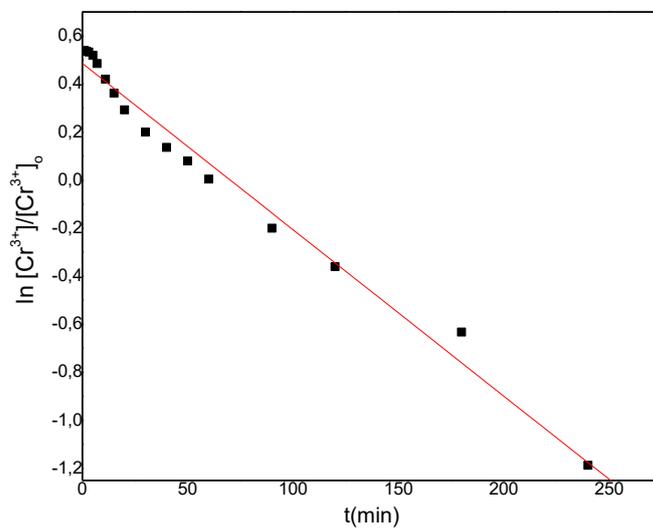


Figure 40 : linéarisation d'ordre 1.

VI.2.2. Isothermes de Langmuir et Freundlich

L'adsorption du chrome a été corrélée en utilisant le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

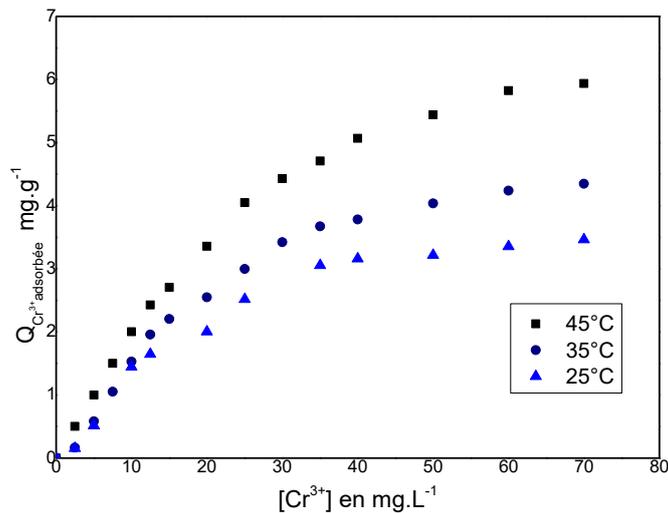


Figure 41 : Isothermes d'adsorptions des ions chrome sur le charbon actif à 25, 35 et 45°C.

La théorie de Langmuir suppose que l'adsorption se produit en couche monomoléculaire sur des sites identiques, énergiquement uniformes et ne pouvant retenir qu'une seule molécule par site. Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre-elles. L'équation de Langmuir peut s'écrire sous la forme :

$$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{k_1 k_2 C_e}{1 + k_1 C_e}$$

Où  $\frac{x}{m}$  ( $Q_e$ ) représente la quantité d'ions chrome adsorbée par gramme de charbon actif,  $C_e$  leurs concentration et  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes du système.

Pour la détermination de  $k_1$  et  $k_2$ , il convient d'utiliser une représentation graphique de l'équation de Langmuir, nous l'écrivons dans ce cas sous la forme :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{k_1 k_2} + \frac{C_e}{k_2}$$

L'isotherme de Freundlich est purement empirique, elle peut être représentée par l'équation :

$$Q_e = \frac{x}{m} = k C_e^n$$

Où k et n sont des constantes.

La linéarisation de l'équation précédente permet la détermination graphique de k et n, elle prendra dans ce cas la forme suivante :

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log C_e$$

Si nous devons choisir un type d'isothermes pour nos expériences, nous choisirons le type L.

Nous observons deux parties distinctes sur les isothermes. Le modèle de Langmuir semble être satisfaisant pour les faibles et les fortes concentrations en chrome.

Le modèle de Langmuir suppose que l'énergie d'adsorption est constante. Nous pouvons déduire de cela que les sites énergiquement favorables sont occupés en premier lieu. Les sites restants d'énergies semblables sont occupés après la fin de l'occupation des premiers. Avec l'augmentation de la température, le nombre de sites nécessitant plus d'énergie pour être occupés est réduit. C'est pour cela que la plage de l'isotherme décrite par le modèle de Langmuir est plus importante. De plus la quantité de chrome adsorbée augmente avec l'augmentation de la température, ce qui suggère qu'en est en présence d'un phénomène d'adsorption endothermique ce qui est confirmé par les calculs thermodynamiques.

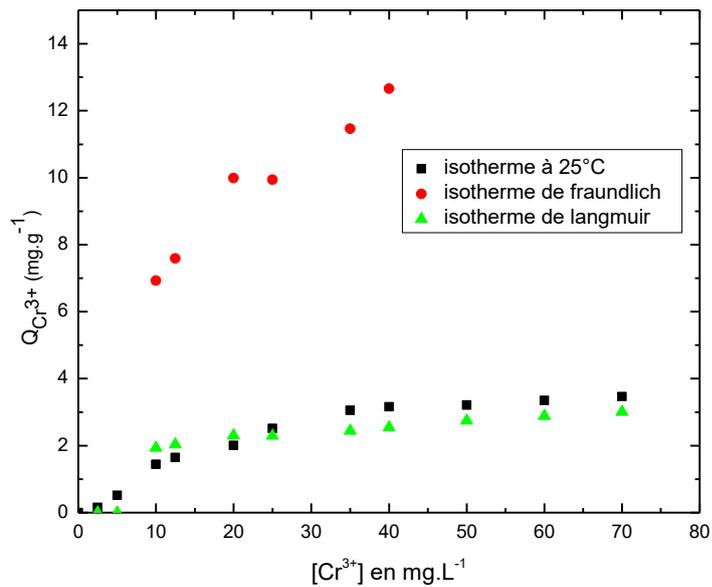


Figure 402 : Modèle de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption de chrome sur le charbon actif à 25°C.

### VI.2.3. Energie d'adsorption

La constante d'équilibre de l'adsorption  $K_a$  est reliée à l'énergie libre  $\Delta G^0$  par la relation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_a)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfait et  $T$  la température.

Et comme l'énergie libre  $\Delta G_o$  est reliée à l'enthalpie  $\Delta H^0$  et l'entropie  $\Delta S^0$  par la relation :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Nous aurons donc :

$$\ln(K_a) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont obtenus graphiquement à partir de la droite représentée par la fonction :

$$\ln(K_a) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

La valeur de  $K_a$  est calculée à partir de la relation :

$$K_a = \frac{C_a}{C_e}$$

Où  $C_a$  est la quantité adsorbée par litre de solution et  $C_e$  est la concentration à l'équilibre.

Les calculs de l'énergie libre, de l'enthalpie et de l'entropie donnent les résultats suivants :

**Tableau 9 : Energies d'adsorption de chrome sur le charbon actif.**

Température (°C)	Energie libre (Kj mol <sup>-1</sup> )	l'entropie standard (Kj mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	l'enthalpie standard (Kj mol <sup>-1</sup> )
25	-6,75	0,058	24,076
35	-6,16		
45	-5,58		

## VI.3. Caractérisation (liquides ionique)

## VI.3. 1. Analyses thermogravimétriques

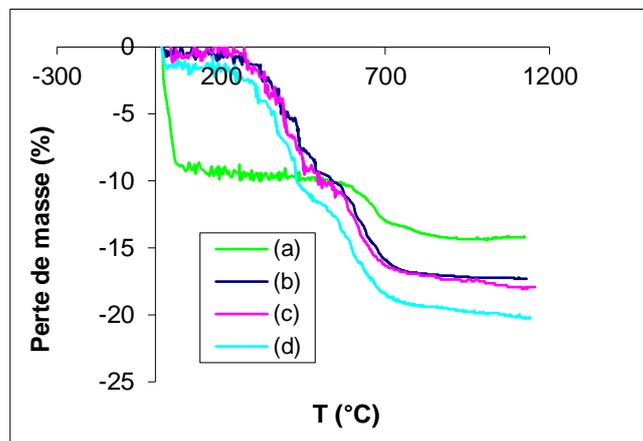


Figure 43 : Courbes d'analyse thermogravimétrique Kunipia brute (a), Kunipia (BMImCl) reflux à T60°C, 30 min (b); au four micro-ondes, 30 min (c), au bac à ultrasons 30 min puis lavage (d).

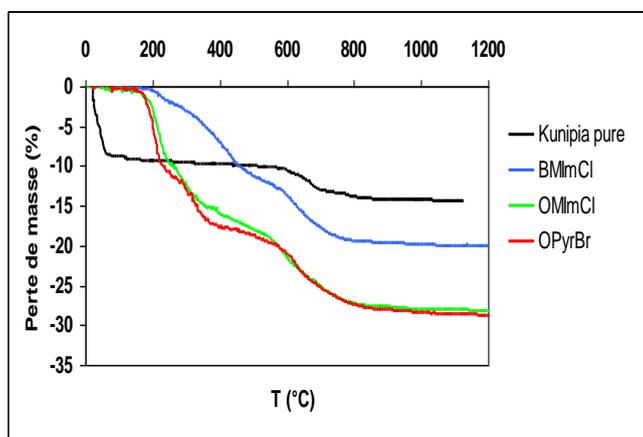


Figure 414 : Courbes d'analyse thermogravimétrique Kunipia (BMImCl, OMImCl, OPyrBr).

Les courbes d'analyse thermogravimétrique de la montmorillonite intercalée par BMImCl sont similaires, quelle que soit la méthode d'intercalation (Figure 43). Elles présentent une perte de masse entre environ 200 et 600°C, attribuée à la décomposition lente du liquide ionique (Figure 43 et 44). En effet, une perte de masse attribuée à la décomposition des liquides ioniques est observée en plus de la perte de masse liée à la

des hydroxylation (Figure 44). La décomposition des différents cations organiques débute vers 200°C et s'étend jusqu'à ~ 700°C, elle s'effectue en deux étapes pour OMImCl et OPyBr, ce qui laisse penser à un phénomène d'adsorption des cations organiques sur la surface des feuillets de l'argile. D'autre part, la décomposition de la matière organique s'étend sur une plage de température supérieure à celle des liquides ioniques purs (~ 300°C pour les trois liquides ioniques purs), ce qui est liée à la diffusion lente des produits de dégradation à travers les feuillets argileux. La perte d'eau interfoliaire n'est plus visible sur les thermogrammes des complexes argile-liquide ionique. La superposition des thermogrammes montre que la capacité d'imprégnation de la montmorillonite suit l'ordre OPyrBr > OMImCl > BMImCl. Cependant, après lavage de l'échantillon intercalé, une faible proportion de liquide ionique (~ 1%) semble avoir été échangée avec de l'eau.

### VI.3.2. Diffraction des rayons X

Pour la montmorillonite et la bentonite, quelle que soit la méthode et la durée d'intercalation, les diffractogrammes de rayons X montrent une augmentation de la distance basale  $d_{001}$ , pour l'ensemble des liquides ioniques. Les différentes méthodes présentent donc une efficacité identique avec une cinétique d'intercalation rapide. Pour la montmorillonite, la distance  $d_{001}$  augmente de 12,10 Å à 13,38 Å pour BMImCl; 13,79 Å pour OMImCl et 13,90 Å pour OPyBr (Figure 45). Pour la bentonite, un décalage de la raie (001) vers les bas angles est également observé selon le même ordre : la distance basale la plus importante est observée pour l'intercalation de OPyBr (14,12 Å, Figure 46). Le suivi par dosage de la concentration en halogénures (Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup>) montre clairement la dissociation des trois liquides ioniques et la seule intercalation des cations organiques BMIm<sup>+</sup>, OMIm<sup>+</sup> et OPy<sup>+</sup>.

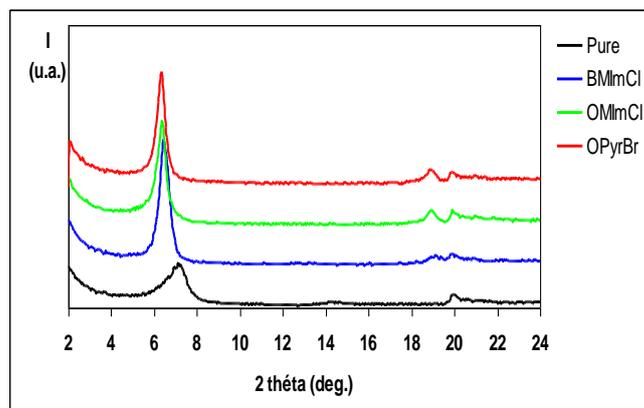


Figure 425 : Diffraction de rayons X de la montmorillonite brute et intercalée.

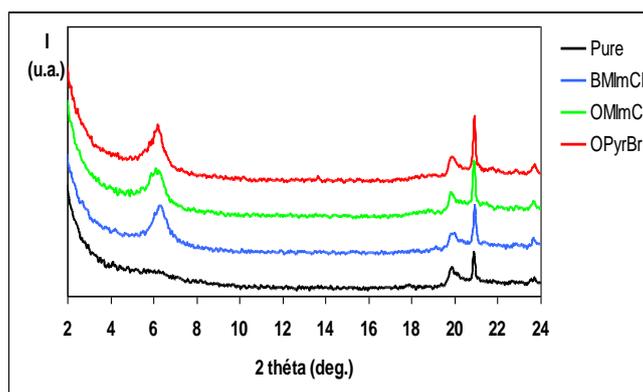


Figure 436 : Diffraction de rayons X de la bentonite brute et intercalée.

Pour étudier la réversibilité des intercalations, les complexes argile-liquide ionique ont été mis en suspension dans l'eau distillée (0,2 g de complexe, 25 mL H<sub>2</sub>O) et laissés sous agitation pendant 24 h. Après filtration, l'analyse par diffraction des rayons X des adsorbants montre une faible désintercalation des liquides ioniques (Figure 47 et 48). Pour la montmorillonite, environ 19 % de BMIm<sup>+</sup>, 13 % d'OMIm<sup>+</sup> et 14 % d'OPy<sup>+</sup> sont désorbés.

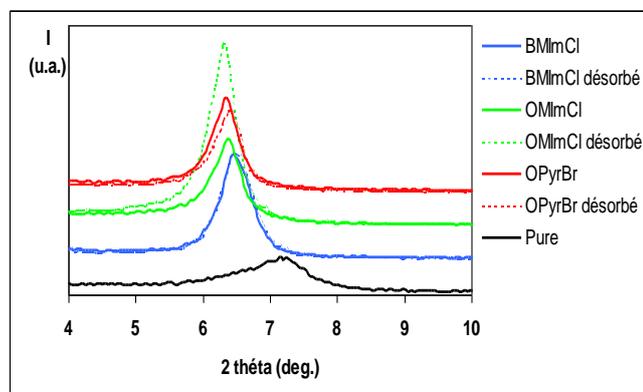


Figure 47 : Désorption des complexes Kunipia-LI (agitation 0,2g d'argile intercalée dans 25ml H<sub>2</sub>O, 24h).

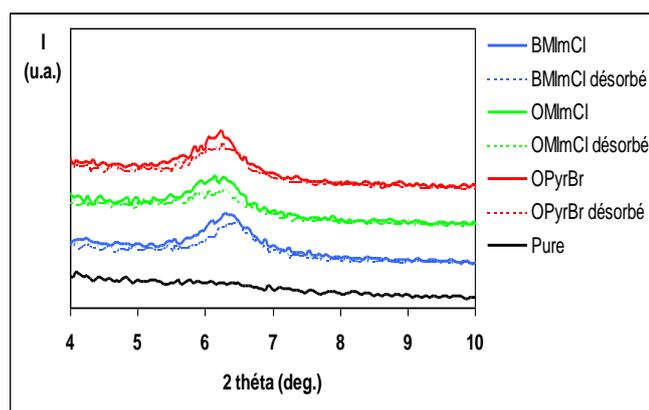


Figure 48 : Désorption des complexes Bentonite-LI (agitation 0,2g d'argile intercalée dans 25ml H<sub>2</sub>O, 24h).

### VI.3.3. Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouges des argiles mises en présence des liquides ioniques montrent la présence des bandes caractéristiques des composés organiques (Figure 49, 50). Les bandes entre 1375 et 1465 cm<sup>-1</sup> sont représentatives des groupements éthyléniques -CH<sub>2</sub> et méthyliques -CH<sub>3</sub> présents dans la chaîne latérale butyle ou octyle des liquides ioniques. Les bandes avant et après 3000 cm<sup>-1</sup> situées dans les domaines 2850 - 3000 cm<sup>-1</sup> et 3000 - 3100 cm<sup>-1</sup> sont respectivement caractéristiques des liaisons C-H aliphatiques (chaîne latérale liquides ioniques) et aromatiques (cation aromatiques

imidazolium et pyridinium). La bande à 1690-1640  $\text{cm}^{-1}$  est due au groupement C=N présent dans les cations organiques. Ces différentes bandes caractéristiques mettent en évidence la présence des liquides ioniques dans les argiles. Après lavage ( $\text{H}_2\text{O}$ , 24h), les bandes caractéristiques des liquides ioniques restent présentes, ce qui confirme les faibles désintercalation des cations organiques.

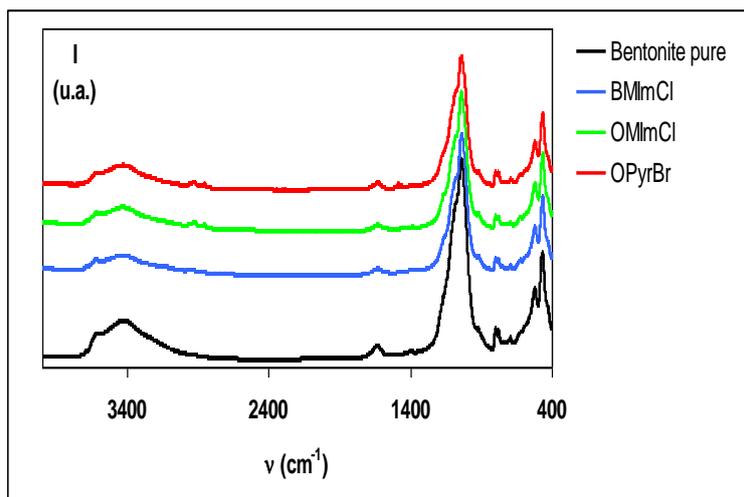


Figure 449 : Spectre infra-rouge de bentonite brute et intercalée.

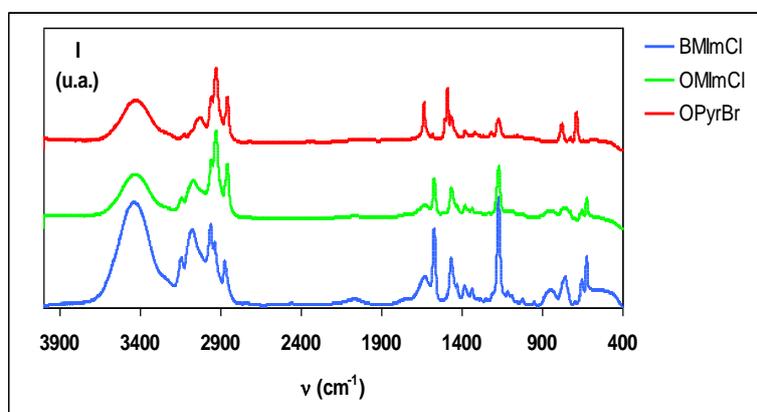


Figure 50 : Spectre infra-rouge des liquides ioniques purs.

### VI.3.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des trois liquides ioniques ont été étudiées sur les deux argiles (température ambiante,  $\text{pH} = 7$ , 24 h, 0,05 g d'argile dans 25 mL de solution aqueuse de liquide ionique).

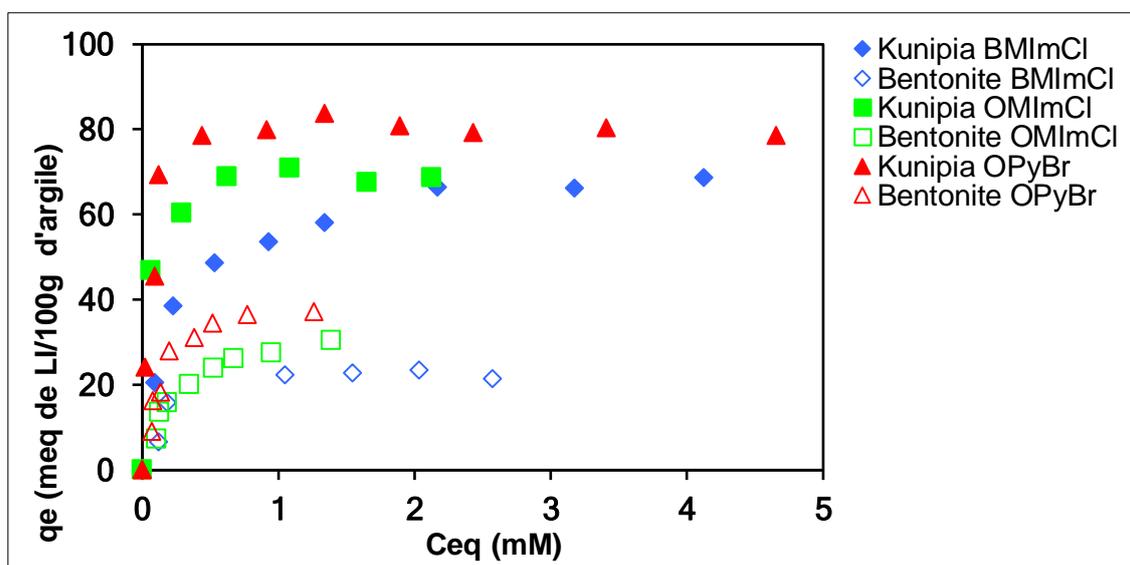


Figure 51 : Isothermes d'adsorption de BMImCl, OMImCl et OPyBr par la montmorillonite Kunipia et la bentonite.

La concentration en liquide ionique a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible ( $\lambda_{\text{BMImCl}} = \lambda_{\text{OMImCl}} = 211,1 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{OPyBr}} = 259,1 \text{ nm}$ ). Quelque soit le liquide ionique, sa capacité d'adsorption sur la montmorillonite est toujours supérieure à celle mesurée sur la bentonite (Figure 51). La capacité d'adsorption varie selon la nature du cation et la longueur de la chaîne du liquide ionique, elle suit l'ordre suivant :  $\text{OPy}^+ > \text{OMIm}^+ > \text{BMIm}^+$ . Cet ordre peut s'expliquer par des interactions plus fortes avec les cations possédant des chaînes plus longues. Ainsi, la capacité d'adsorption de la montmorillonite vis à vis de  $\text{OPy}^+$  ( $\sim 80 \text{ meq./100g}$ ) est environ 4 fois supérieure à celle de la bentonite vis à vis de  $\text{BMIm}^+$  ( $\sim 20 \text{ meq./100g}$ ).

En présence de NaCl ( $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), toutes autres conditions expérimentales étant identiques, une diminution de la capacité d'adsorption de la montmorillonite est observée pour les trois liquides ioniques (Figure 52). La capacité d'adsorption de  $\text{OPy}^+$  sur la montmorillonite diminue d'environ  $80 \text{ meq./100g}$  à  $70 \text{ meq./100g}$ . Les quantités de  $\text{OMIm}^+$  et  $\text{OPy}^+$  adsorbées par la montmorillonite ont également diminué d'environ  $20 \text{ meq.}$  Pour  $100 \text{ g}$  d'adsorbant. L'augmentation de la force ionique de la solution par

ajout de NaCl montre donc une modification non négligeable de la quantité de cation organique adsorbée par les deux solides, qui s'explique par la compétition entre les cations organiques et sodium. Ces résultats confirment ceux qui est obtenus par analyse thermogravimétrique.

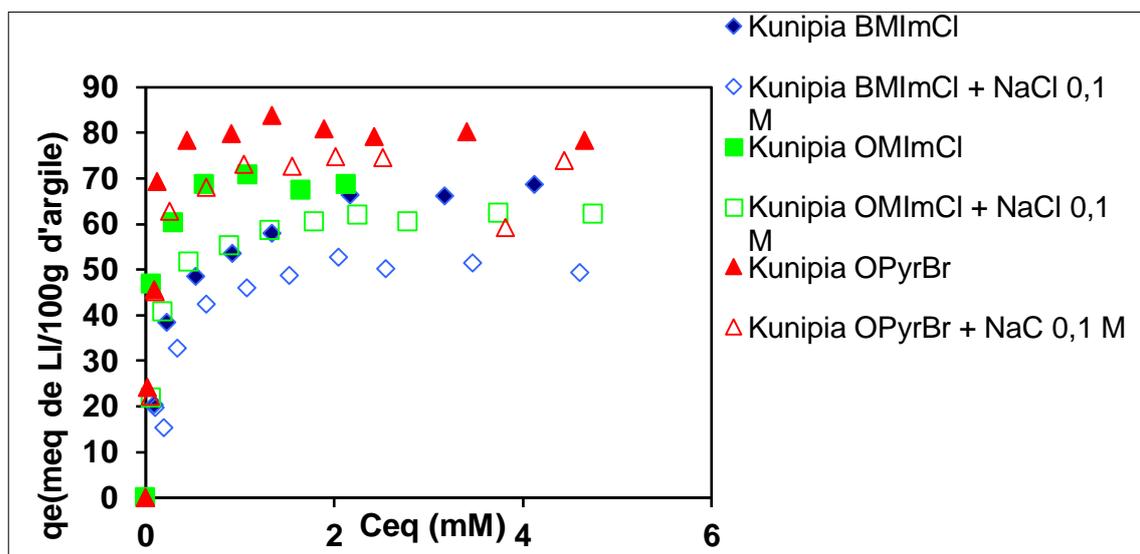


Figure 52 : Isothermes d'adsorption de BMImCl, OMImCl et OPyBr par la montmorillonite Kunipia en absence et en présence de NaCl ( $[NaCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

# Conclusion générale

# Conclusion générale

---

Les supports minéraux tels que les argiles présentent une sélectivité importante pour les métaux lourds en solution par rapport aux cations alcalins ou alcalino-terreux occupant initialement les sites d'échange. D'autres supports minéraux poreux comme le charbon actif présentent des propriétés adsorbantes vis à vis les métaux lourds. Les liquides ioniques sont aussi utilisés pour l'extraction des métaux lourds du fait de leurs propriétés complexantes.

Nous avons commencé notre travail par l'étude de l'adsorption du manganèse (II) et du chrome (III) sur un charbon actif commercial granulé. L'isotherme d'adsorption du manganèse (II) sur le charbon actif est de type S et suit le model de Freundlich pour les faibles concentrations et le modèle de Langmuir pour les concentrations élevées.

La vitesse de l'adsorption du manganèse (II) sur le charbon actif est rapide au début de la réaction ceci est expliqué par le nombre important des sites actifs disponibles à la surface du matériau. L'équilibre est atteint au bout de 7 heures. Après l'occupation de ces sites par les ions manganèse, la vitesse de la réaction diminue. Selon la modélisation de la cinétique elle suit le modèle premier ordre. Dans le premier domaine la constante de vitesse est de  $k_1 = 0,001610 \text{ min}^{-1}$ , dans le second, elle est de  $k_2 = 0,000488 \text{ min}^{-1}$ .

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'adsorption du manganèse (II) sur le charbon actif, nous avons effectué l'adsorption à trois différentes températures (25°C, 35°C et 45°C). La quantité maximale adsorbée augmente avec l'augmentation de la température, elle passe de 3,49 mg/g à 4,25 mg/g et à 4,78 mg/g pour 25°C, 35°C et 45°C respectivement.

Le calcul thermodynamique de l'adsorption du manganèse (II) sur le charbon actif a été réalisé pour différentes températures (22, 25, 30, 35, 40, 45)°C. La valeur positive l'enthalpie standard (14,4869 Kj/mol) indique que l'adsorption est endothermique, L'entropie positive (0,03625 Kj/mol) suggère une augmentation du désordre à

l'interface de l'adsorbant, sa valeur relativement faible montre que l'adsorption est physique. L'énergie libre quant-à-elle est positive dans tout le domaine de température étudié.

Pour l'adsorption du chrome (III) sur le charbon actif, les résultats cinétiques montrent que l'adsorption est décrite par le modèle pseudo premier ordre avec une constante de vitesse  $k_1 = 0,034775 \text{ min}^{-1}$ . L'équilibre est atteint au bout de 4 heures.

L'isotherme d'adsorption du chrome (III) sur le charbon actif obtenue est de type L et suit le modèle de Langmuir.

L'augmentation de la température engendre une augmentation de la quantité maximale du chrome adsorbé. Cette quantité est respectivement de 3,46 mg/g, 4,34 mg/g et 5,93 mg/g à 25, 35 et 45°C. Ceci indique que l'adsorption est endothermique.

Les calculs thermodynamiques donnent une valeur de 24,07637 Kj/mol pour l'enthalpie standard et 0,058155 Kj/mol pour l'entropie standard. L'énergie libre quant-à-elle est positive dans tout le domaine de température étudié. Les chaleurs d'adsorption obtenues montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique.

Dans le but d'améliorer le processus d'adsorption nous avons passé en deuxième étape à la modification des adsorbants par l'intercalation des liquides ioniques de première génération (Chlorure de 1-méthyl-3-butylimidazolium BMImCl, chlorure de 1-méthyl-3-octylimidazolium OMImCl et bromure de 1-octylpyridinium OPyrBr) dans une montmorillonite sodique synthétique (Kunimine Industriel, Japon) et dans une bentonite naturelle (Maghnia, Algérie). L'intercalation de ces derniers a été réalisée dans différentes conditions : irradiation par micro-ondes, irradiation ultrasonore à deux fréquences différentes (sonde à ultrasons 20 KHz et bac à ultrasons 45 KHz), par chauffage à reflux à 60°C et sous agitation classique à température ambiante.

Les mesures de la distance interfoliaire par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé l'intercalation quelque soit le liquide ionique utilisé.

La quantité des liquides ioniques adsorbée sur la montmorillonite est toujours supérieure à celle mesurée sur la bentonite. La capacité d'adsorption des liquides ioniques sur les deux argiles varie selon la nature du cation et la longueur de la chaîne alkyl du liquide ionique utilisé, elle suit l'ordre suivant : OPy<sup>+</sup>> OMIm<sup>+</sup>> BMIm<sup>+</sup>. Cet ordre peut s'expliquer par des interactions plus fortes avec les cations possédant des chaînes plus longues.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Hultberg B., Andersson, A. Isaksson A., Hypomethylation as a cause of homocysteine-induced cell damage in human cell lines, *Toxicology* 126, (1998), 203–212.
- [2] Rozada F., teroM. O, Moran A., Garcia A. I., *Bioresource technology*. 99, (2008), 6332-6338
- [3] El-Hussaini O.M., Rice N.M. Liquid-liquid extraction of niobium and tantalum from aqueous sulfate/fluoride solutions by a tertiary amine, *Hydrometallurgy*. 72, (2004) ,259–264.
- [4] Atanassova D., Stefanova V., Russeva E., Co-precipitative pre-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water, *Talanta* 47 , (1998) ,1237–1243.
- [5] Chen, J.P., Wang, W.,. Removing copper, zinc and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns. *Separ. Technol.* 19, (2000), 157–167.
- [6] RaimondoGermani Maria Vincenza Mancini Gianfranco Savellia, and NicolettaSpretib. *Tetrahedron Letters* 48, (2007), 1767–1769.
- [7] Zhao H., Malhotra S.V., Luo R.G., *Phys. Chem. Liquids* 41, (2003), p 487.
- [8] Aléexév V., *analyse quantitative. editionmir, moscou, 3 eme edition revu . moscou.* (1980),
- [9] Luis Robert:adsorption techniques de l'ingenieur, operations unitaires j 2730 I (1989).
- [10] F.Edeline, *l'épuration physico-chimiques des eaux, théorie et technologie.edition Cebedoc. Sprl, liege Belgique.* (1989).

- [11] Lagergren, S, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska VetenskapsakadHandl*, 24, (1898), 1-39.
- [12] Ho, Y.S., McKay, G, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34, (1999),451-465.
- [13] Weber, W.J., Morris, J.C, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89, (1963), 31-63.
- [14] Ayraci, E.,Hoda, N., Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere*, 60(11), (2005), 1600-1607.
- [15] Low, M.J. D, Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, *Chem, Rev*, 60, (1960), 267.
- [16] Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J, Colloid ,Int, Sci*, 47 (3), (1974),755-765.
- [17] Tóth, J, Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations, *J, Colloid, Int, Sci*, 163 (2), (1995), 299-302.
- [18] Pignatello, J.J, , The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media, *Adv, Agro*, 69, (2000),1-73.
- [19] Karimi-Lotfabad, S.,Pickard, M.A., Gray, M.R, Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil, *Environ, Sci, Technol*, 30, (1996),1145-1151.
- [20] Hinz, C, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99 (3-4), (2001), 225-243.
- [21] Smith, J.A., Jaffe, P.R., Chiou, C.T, Effect of tetraquaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water, *Environ, Sci, Technol*, 24, (1990), 1167-1172.

- [22] Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z., Mingelgrin, U., Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays, *Appl, Clay, Sci*, 24 (3-4), (2004), 159-166.
- [23] Sposito, G, *The Surface Chemistry of Solids*. Oxford University Press, New York, USA, (1984).
- [24] Van Bemmelen, J.M, *Über die Adsorptionsverbindungen und das Adsorptionsvermögen der Ackererde*, *Landwirtsch Versuchsstat*, 35, (1888), p 69.
- [25] Freundlich, H, *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany, (1909).
- [26] Langmuir, I, *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. *J, Amer, Chem, Soc*, 40, (1918), 1361-1403.
- [27] Edeline, F, *L'épuration physico-chimique des eaux* Editions CEBEDOC spril, (1992).
- [28] Freundlich H. *Colloid and capillary chemistry*, Ed. Méthuen London, (1926).
- [29] M. Tatiana DIATTA., « Matière première argileuses du Sénégal : caractéristique et applications aux produits céramiques de grande diffusion », these de doctorat, Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Ingénierie (ED-STI) & Ecole Doctorale, Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA), Université Assane Seck De Ziguinchor et l'Université De Limoges, **Le 23 Mai 2016**.
- [30] Caillère S., *Minéralogie des argiles*. 2. Classification et nomenclature. *Actualités scientifiques et agronomiques*, (1982).
- [31] AMAR .H, *Etude De l'adsorption et teste d'élimination de phényle parabène sur une argile naturelle*. UNIVERSITE Dr. MOULAY TAHAR SAIDA FACULTE DES SCIENCES 17, (2019), p 40.

[32] Ruellon, A and Deletang, J., Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Orstom. Paris, (1997).

[33] Eslinger and Peaver. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988).

[34] Luckham P F, Rossi S., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions ADV Colloid Interfac, 82, (1999), 43 – 92.

[35] Merring J., Pedro J., Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles, 21, 1, (1969), 1-30.

[36] Gherardi B., organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique: université d'orléans , (1998), p 160.

[37] Benguella, B., « Valorisation des argiles algérienne: application à l'adsorption des colorants textiles en solution. »Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2009),.

[38] Caillère, S., Hénin, S., Rautereau, M., Minéralogies des argiles: Classification et nomenclature. Tome 2. 2 ème édition Masson, Paris, (1982).

[39] CaillereS., Henin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles, Tome 1 : Structure et propriétés physico-chimiques, 2<sup>ème</sup>édition, INRA : *Actualités scientifiques et agronomiques 8*, éd. Masson, (1982a), p 182.

[40] DecarreauA., Matériaux Argileux: structure, propriétés et applications (ouvrage collectif), Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Decarreau A. ed., (1990), p 586.

[41] Bardon C., Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. Revue de l'IFP, 38, (1983), 621- 626.

[42] Omar Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques, Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé, (2003).

[43] Swartzen-Allen S .L. et Matijevic E . Surface and Colloid Chemistry of clay s, *Chemical Reviews*, 74( 3), (1974), 385-400 .

[44] Fripiat J. J., Leonard A., Uytterhoeven J. B., Structure and properties of silicon aluminas II. Lewis and Brönsted acid sites, *Journal of Physical Chemistry*, Ithaca, 69, (1965), 3274-3279.

[45] Ryland L. B., Tamele M. W., Wilson J. N., *Cracking Catalysts* : in *Catalysis*, Emmet P. H. ed., VII, 93, Reinhold Publishing Cie, New York, United States, (1960).

[46] Knight, W.C., Bentonite, *The Engineering and Mining Journal* 66, (1898), p 491, cité par Grim (1968)

[47] Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill, New York, (1968), pp 596.

[48] Pourhakkak, P. , Taghizadeh, M., Taghizadeh , A., Ghaedi, M., *Adsorption: Fundamental Processes and Applications. Interface Science and Technology*, v. 33, (2021), 71-210.

[49] Swayze, G.A., Lowers, H.A., Benzel, W.M., Clark, R.N., Driscoll, R.L., Perlman, Z.S., Hoefen, T.M., and Dyar, M.D., Characterizing the source of potentially asbestos-bearing commercial vermiculite insulation using in situ IR spectroscopy, *American Mineralogist*, v. 103, (2018), 517-549.

[50] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II*, Edition Masson, Paris, (1982).

[51] A. Bouchet, A. Meunier, P. Sardini, *Minéraux argileux*, Edition Eyrolles, 2000.

[52] Akyuz S, Akyuz T, FT-IR spectroscopic investigations of adsorption of 2-, 3- and 4-pyridinecarboxamide on montmorillonite and saponite from Anatolia *Vibrational Spectroscopy* 42, (2006), 387–391.

- [53] Missana T, Garcia Gutierrez M Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 8-14, **(2007)**, 559-567
- [54] Tor A Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite *Desalination* 201, **(2006)**, 267-276.
- [55] Teng M-Y, Su-Hsia Lin Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds *Desalination* 201, **(2006)**, 71-81.
- [56] Mohanty, A., in: Proc. Pira Int. Conf., Miami, FL, February, **(2005)**, 22-24.
- [57] Kato.M, Usuki.A, in: T.J. Pinnavaia, G.W. Beall (Eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons Ltd., New York, **(2000)**, p. 97.
- [58] Swartzen-Allen S L, Matijevic E Surface and colloid chemistry of clays *Chemical Reviews*, 74, 3, **(1974)**, 385-400.
- [59] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F, *Active carbon*, New York, Marcel Decker, **(1988)**.
- [60] Baudu M., LE Cloirec P., Martin G. Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés organiques en solution aqueuse-*Chemical Engineering*, 41, **(1989)**, 81-89.
- [61] Smisek M., Cerny S., *Active Carbone; Manufacture, properties and applications*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **(1970)**.
- [62] Slasli, M. A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, *Approches théorique et expérimentale*, Thèse de l'Université de Neuchâtel, **(2002)**.
- [63] Cookson J.T, *Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon*, in *carbon adsorption Handbook*. Edited by CHEREMISINOFF P.N. and ELLERBUSH F, Ann Arbor Science-USA, 7, **(1978)**, 241-279.

- [64] Mattson J.S., MARK H.B, Activated carbon surface chemistry and adsorption from solution. Mercel Dekker, Inc.New York, (1971).
- [65] DUBININ,. Mikhail Mikhailovich. Surface and porosity of adsorbents, J of Uspekki Khim. 24, 1955, p 3.
- [66] Thermya SA (Société d'ingénierie bordelaise experte dans la conversion de biomasse en Carbone), Villenave d'Ornon -France.
- [67] De Laat J., "Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grain - Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation" -Thèse de l'université de Poitiers, n° d'ordre, (1988), p 485.
- [68] Leon y Leon C A , Solar J M, Calemma V, Radovic L R., Evidence for the protonation of basal plane sites on carbonCarbon 30, 5, (1992), 797-811.
- [69] López-Ramón M V, Stoeckli F, Moreno-Castillac C, Carrasco-Marín F., Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetryCarbon, 38, (2000), 825-829.
- [70] Chen J P, Wu S, Chong K-H Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption Carbon, 41, (2003), 1979-1986.
- [71] Liu S. X., Chen. X., Chen X. Y., Liu Z. F., Wang H. L., Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modificationJournal of Hazardous Materials, 141, 1, (2007), 315-319.
- [72] Carrasco-Marín F, Mueden A, Centeno T A, Stoeckli F, Moreno-Castilla C J., Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation ChemSoc Faraday Trans, 93, (1997), 2211-2215.
- [73] Boehm H.P., Eleys d.d., Pines h., Chemical identification of surface groups, in Advances in Catalysis. Weisz Eds. AcademicpressNews-York, 16, (1966), 179-274.

[74] Francois, Y., Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC Yannis Francois, **(2006)**, 17-18.

[75] P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic liquids in synthesis, Ed. Wiley-VCH, **(2002)**.

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

[77] Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim, **(2003)**.

[78] Francois, Y., Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC Yannis Francois, **(2006)**, p 18-19.

[79] Fischer T.; Sethi A.; Welton T.; Woolf J., Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids, Tetrahedron Lett. 40, 4, **(1999)**, 793-796.

[80] Hitchcock P.B.; Seddon K.R.; Welton T., Hydrogen-bond acceptor abilities of tetrachlorometalate(II) complexes in ionic liquids, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **(1993)**. 2639-2643.

[81] Anthony J.H. ; Mertens D. ; Dölle A. ; Wasserscheid P.; Carper W.R., Molecular Reorientational Dynamics of the Neat Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate by Measurement of <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Relaxation Data, Chem. Phys. Chem. 4, 6, **(2003)**, p 588-594.

[82] Billard I.; Moutiers G.; Labet A.; El azzi A.; Gaillard C.; Mariet C.; Lützenkirchen K., Stability of Divalent Europium in an Ionic Liquid: Spectroscopic Investigations in 1-Methyl-3-butylimidazolium Hexafluorophosphate Inorg. Chem. 42, 5, **(2003)**, 1726-1733.

[83] WILKES J.S.; ZWAROTKO M.J., Manifestations of noncovalent interactions in the solid state. Dimeric and polymeric self-assembly in imidazolium salts via face-to-face cation – cation  $\pi$ -stacking, *Supramol. Chem.* 1, 3-4, (1993), 191-193.

[84] FULLER J.; CARLIN R.T.; DE LONG H.C.; HAWORTH D., Ces méthodes peuvent être utilisées seules ou en combinaison pour éliminer efficacement les métaux lourds de l'environnement Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts, *Chem. Soc. Chem. Comm*, 299, (1994), p 2639.

[85] WILKES J.; ZAWOROTKO. M., J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, . *Chem. Soc. Chem..Commun.* 13, (1992), p 965.

[86] FICHTHORN K.A; QIN Y., Molecular-Dynamics Simulation of Colloidal Nanoparticle Forces, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, (2006), 5477-5481.

[87] Lehmann. K., Weyerhausen B., Industrial application of ionic liquids as performance additives, *Green Chem.*, 7, (2005), 15-19.

[88] TUCKER J. L., Green Chemistry, a Pharmaceutical Perspective, *Org. Proc. Res. & Dev.*, 10, 2, (2006), 315-319.

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

[90] Han X, Armstrong DW. Ionic liquids in separations. *Acc Chem Res*; 40, (2007), 1079-86.

[91] Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique Thibaut Gutel p 18.

- [92] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salt. Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), **(1914)**, 405.
- [93] F.H. Hurley, T.P. Wier, J. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts, Electrochem. Soc. 98, **(1951)**, 203.
- [94] WILKES J.S.; LEVISKY J.A.; WILSON R.A.; HUSSEY C.L., Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, Inorg. Chem. 21, **(1982)**, 1263-1264.
- [95] Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. J., Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts, Chem. Soc., Chem. Comm. **(1990)**, 1715-1716.
- [96] Jaeger, D. A.; Tucker, C. E., Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt, Tetrahedron Lett., 30, 14, **(1989)**, 1785-1788.
- [97] Evans D.F., Yamouchi A., Wei G.J., Bloomfield V.A., Micelle size in ethylammonium nitrate as determined by classical and quasi-elastic light scattering, J. Phys. Chem., 87, 18, **(1983)**, 3537-3541.
- [98] Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim, **(2003)**.
- [99] Welton, T. Chem. Rev., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, 99, **(1999)**, 2071-2083.
- [100] Wasserscheid, P., Welton, T., Ionic liquids in synthesis, Wiley-VCH, New-York, **(2003)**.
- [101] Varma, R.S., Namboodiri V.V., An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves, Chem. Commun. **(2001)**, 643-644
- [102] Lecocq, V.; Graille, A.; Santini, C. C.; Baudouin, A.; Chauvin Y.; Basset, J.-M.; Bouchu, D.; Fenet, B. New J. Chem., 29, **(2005)**, 700-706.

- [103] Abbott, A. Electrochemistry in media of low dielectric constant, *Chem. Soc. Rev.* 22, (1993), 435-440.
- [104] Noda, A.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. J., Pulsed-Gradient Spin-Echo  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids, *Phys. Chem. B*, 105, 20, (2001), 4603-4610.
- [105] Seddon K.R., Stark A., Torres A.-J., Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.*, 72, (2000), 2275-2287.
- [106] Francois, Y Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC Yannis Francois, (2006), p 25-26.
- [107] Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatlowksi R.P., Visser A.E., Rogers R.D., Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction, *Chem. Commun.* (1998), 1765-1766.
- [108] Billard, I.; Moutiers, G.; Labet, A.; El Azzi, A.; Gaillard, C.; Mariet, C.; Luetzenkirchen, K., Stability of Divalent Europium in an Ionic Liquid: Spectroscopic Investigations in 1-Methyl-3-butylimidazolium Hexafluorophosphate, *Inorg. Chem.* 42, (2003), 1726-1733.
- [109] Berthier, D.; Varenne, A.; Gareil, P.; Digne, M.; Lienemann, C.-P.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H., Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids, *Analyst*, 129, (2004), 1257-1261.
- [110] Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T., Molecular states of water in room temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, (2001), 5192-5200.

- [111] Alfassi, Z. B.; Huie, R. E.; Milman, B. L.; Neta, P., Electrospray Ionization Mass Spectrometry of Ionic Liquids and Determination of Their Solubility in Water, In *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 377, (2003), 159-164.
- [112] Holbrey, J. D.; Seddon, K. R.; Wareing, R., A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors, *Green Chem.* 3, (2001), 33-36.
- [113] Stepnowski, P.; Nichthauser, J.; Mrozik, W.; Buszewski, B., Usefulness of pi...pi aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations, *Anal. Bioanal. Chem.* 385, (2006), 1483-1491.
- [114] Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A., The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439, (2006), 831-834.
- [115] Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C. In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim,; 2, (2005), 413-431.
- [116] Marsh K.N., Boxall J.A., Lichtenhaler R., Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review, *Fluid Phase Equilibria*, 219, 1, (2004), 93-98.
- [117] Fredlake C.; Crosthwaite J.; Hert D.; Aki S.; Brennecke J., J., Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids, *Chem. Eng. Data.* 49, (2004), 954.
- [118] Dzyuba, S. V.; Bartsch Richard, A., Influence of Structural Variations in 1-Alkyl (aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on Physical Properties of the Ionic Liquids, *Chem. Phys. Chem*, 3, 2, (2002), 161-166.
- [119] Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chem.*, 3, (2001). 156-164.

- [120] Kenta. F , Shiro. S, Shin-ichi.I , Liquid structure and conformation of a low viscosity ionic liquid, N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) imide studied by high-energy X-ray scattering. *Journal of Molecular Liquids* 143, (2008), 64-69.
- [121] Bonhôte P., Dias A-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M., Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg. Chem.*, 35, (1996), 1168-1178.
- [122] Xu W., Wang L-M., Nieman R.A., Angell C.A., Ionic Liquids of Chelated Orthoborates as Model Ionic Glassformers; *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), 11749
- [123] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182-183, (2002), 419-437.
- [124] Swartling D.; Ray L.; Compton S.; Ensor D., Preliminary investigation into modification of ionic liquids to improve extraction parameters, *Bull. Biochem. Biotechnol.* 13, (2000), 1-7.
- [125] Chiappe C., Pieraccini D. J., Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity, *Phys. Org. Chem.* 18, 4, (2005), 275-297
- [126] Francois Y., Zhang K., Varenne A., Gareil P., New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid-molecular solvent mixtures, *Anal. Chim. Acta*, 562, 2, (2006), p 164-170.
- [127] Ngo H.L., LeCompte K., Hargens L., McEwen A.B., Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids, *Thermochim. Acta.* , 97-102, (2000), 357-358.
- [128] Chun S., Dzyuba S.V., Bartsch R.A., Influence of Structural Variation in Room-Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether, *Anal. Chem.* 73, 15, (2001), 3737-3741.

- [129] Pringle J.M., Golding J., Baranyai K., Forsyth C.M., Deacon G.B., Scott J.L., McFarlane D.R., The effect of anion fluorination in ionic liquids – physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts, *New J. Chem.*, 27, 10, (2003), 1504-1510.
- [130] Chengshuai Lin a,b,c, Fnabi Lib,\*, Xiaomin Li a,b,c, oan zhang a, yaouk kurng a ,The effet of iron oxides and oxalate on the photodegradation of mercaptboenzothiazole.
- [131] Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, *J. Chim. Soc., Dalton Trans.* (1999), 2133-2140.
- [132] Anthony, J. L.; Brennecke, J. F.; Holbrey, J. D.; Maginn, E. J.; Mantz, R. A.; Rogers, R.D.; Trulove, D. C.; Visser, A. E. ; Welton, T., Physicochemical properties of ionic liquids. *Ionic liquids in synthesis*, (2003), p 41.
- [133] Wang. Y; LI H; Han S., J. Structure and conformation properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide ionic liquids: A density-functional theory study, *Chem. Phys.* 123, (2005), 174501.
- [134] Jacob M. Crosthwaite, Joan F. Brennecke. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions. *Fluid Phase Equilibria* 228–229, (2005), 303–309.
- [135] G. Li a,b, Qing Zhoub, S . Zhangb, JianweiLi, Solubilities of ammonia in basic imid4azolium ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 297, (2010), 34–39.
- [136] S. Wang , J. Jacquemin , Liquid–liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *J. Chem. Thermodynamics* 41, (2009) , 1206–1214.
- [137] Moutiers, G., Billard, I., Les liquides ioniques : des solvants pour l’industrie Techniques de l'ingénieur, Réf : AF6712 v1, (2005).

- [138] Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Sheppard, O.; Hardacre, C.; Rogers, R. D. Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures, *Chem. Comm.*(**2003**), 476-477.
- [139] Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique Thibaut Gutel p 33.
- [140] Hagiwara. R., Ito. Y., Room temperature ionic liquids of alkyimidazolium cations and fluoroanions, *Journal of Fluorine Chemistry*, 105, 2, (**2000**), 221-227
- [141] Endres, F.; Bukowski, M.; Hempelmann, R.; Natter, H. Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 29, (**2003**), 3428-3430.
- [142] Ohno, K. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; John Wiley & Sons: Chichester, (**2004**).
- [143] Ohno, H.; Yoshizawa, M. Evolution of ionic liquids as electrolytes, *Electrochemistry*, 70, (**2002**), 136-140.
- [144] Moustafa, E. M.; Zein El Abedin, S.; Shkurankov, A.; Zschippang, E.; Saad, A. Y.; Bund, A.; Endres, F. J. Electrodeposition of Al in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids: In Situ STM and EQCM Studies, *Phys. Chem. B*, 111, 18, (**2007**), 4693-4704.
- [145] V. Strehmel , H . Rexhausen , P. Strauch. Synthesis of a new ionic spin probe for investigation of polar and non-polar solvents. *Tetrahedron Letters* 49, (**2008**), 7143–7145.
- [146] R. Fortunato, A.M. Afonso, M.A.M. Reis, G. Crespo, Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms. *Journal of Membrane Science* 242, (**2004**), 197–209.

- [147] Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Gregory, A. C.; Gooden, N. G., Reactions of dichlorobis(ditertiaryphosphine)-ruthenium(II) with carbon monoxide: Preparation of dicarbonylbis(ditertiaryphosphine) ruthenium(II) cations, *Polyhedron*, 1, 1, (1982), 97-103.
- [148] Webb, P. B.; Sellin, M. F.; Kunene, T. E.; Williamson, S.; Slawin, A. M. Z.; Cole Hamilton, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* (2003), 125, 15577-15588.
- [149] Thomazeau, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Luts, S.; Gilbert, B. J. *Am. Chem. Soc.* (2003), 125, 5264-5265.
- [150] Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K. J., Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid pKa of imidazolium cations in aqueous solution, *Am. Chem. Soc.* 126, (2004), 4366-4374.
- [151] Arduengo, A. J., Looking for Stable Carbenes: The Difficulty in Starting Anew, *Acc. Chem. Res.* 32, (1999), 913-921.
- [152] Campbell, P.; Santini, C. C. In;; CNRS-CPE Lyon: Lyon, (2007); p 60.
- [153] Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A., Selective Catalytic Hydrodimerization of 1,3-Butadiene by Palladium Compounds Dissolved in Ionic Liquids, *Organometallics*. 17, (1998), 815-819.
- [154] Oxley, J. D.; Prozorov, T.; Suslick, K. S., Sonochemistry and Sonoluminescence of Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 125, (2003), 11138-11139.
- [155] Poole, C. F., Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids, *J. Chromatography*. 1037, (2004), 49-82.
- [156] Baker, S. N.; Baker, G. A.; Bright, F. V., Temperature-dependent microscopic solvent properties of 'dry' and 'wet' 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: correlation with ET(30) and Kamlet-Taft polarity scales, *Green Chem.* 4, (2002), 165-169.

[157] Chiappe, C.; Pieraccini, D., Determination of Ionic Liquids Solvent Properties Using an Unusual Probe: The Electron Donor–Acceptor Complex between 4,4'-bis(Dimethylamino)-benzophenone and Tetracyanoethene, *J. Phys. Chem. B.* 110, (2006), 4937-4941.

[158] Muldoon, M. J.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R., Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (2001), 433-435.

[159] Smiglak, M.; Reichert, W. M.; Holbrey, J. D.; Wilkes, J. S.; Sun, L.; Thrasher, J. S.; Kirichenko, K.; Singh, S.; Katritzky, A. R.; Rogers, R. D., Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth?, *Chem. Comm.* (2006), 2554-2556.

[160] Jastorff, B.; Moelter, K.; Behrend, P.; Bottin-Weber, U.; Filser, J.; Heimers, A.; Ondruschka, B.; Ranke, J.; Schaefer, M.; Schroeder, H.; Stark, A.; Stepnowski, P.; Stock, F.; Stoermann, R.; Stolte, S.; Welz-Biermann, U.; Ziegert, S.; Thoeming, J., Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids – basis for an eco-design of sustainable products, *Green Chem.* 7, (2005), 362-372.

[161] Stolte S.; Matzke M.; Arning J.; Boschen A.; Pitner W.R.; Biermann U.; Jastorff B.; R. Anke, J., Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids, *Green Chem.* 9, (2007), 1170-1179.

[162] Ferrage E., Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00 $\ell$  de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne. Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, Géochimie environnementale, Grenoble, (2004).

[163] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez. « Covalent radii revisited », dans *Dalton Transactions*, (2008), 2832 – 2838.

[164] K. Kordesch, et al. In: D. Linden (Ed.), Rechargeable Alkaline Manganese Dioxide Cells, Battery Handbook, (1995).

[165] Marcel Pourbaix. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C, (1963), 289-291.

[166] Knocke W.R. & al. "Removal of Soluble Manganese from Water by Oxide-Coated Filter Media", AWWA, Denver, USA., (1990).

[167] Bowler, R.M, Koller, W, Schulz, P.E. Parkinsonism due to manganese in a welder: neurological and neuropsychological sequelae. Neurotoxicology 27, (2006 b), 237-332.

[168] Yao, J.K., Reddy, R.D., van Kammen, D.P., Oxidative damage and schizophrenia: an overview of the evidence and its therapeutic implications. CNS Drugs 15, (2001), 287-310.

[169] Pae, C.U., Paik, I.H., Lee, C., Lee, S.J., Kim, J.J., Lee, C.U. Decreased plasma antioxidants in schizophrenia. Neuropsychobiology 50, (2004), 54-56.

[170] Zidenberg-Cherr, S. et Keen, C.L., Enhanced tissue lipid peroxidation: mechanism underlying pathologies associated with dietary manganese deficiency. Dans: Nutritional bioavailability of manganese. C. Kies (dir. de publ.). American Chemical Society, Washington, DC, (1987), p. 56.

[171] ATSDR., Toxicological profile for manganese. Agency for Toxic Substances and disease Registry, US Department for Health and Human Services, Atlanta (USA), (2000), 466 p.

[172] Huang CC ; Lu CS; Chu NS ; Hockberg F ; Olanow W ; Caine DB. Progression after chronic exposure to manganese. Neurology; 43 , (1993), 1479-1483.

[173] Luke, J. J; Van de Wetering, C. I; Knudson, C. M. Lymphoma development in Bax transgenic mice is inhibited by Bcl-2 and associated with chromosomal instability. Cell Death Differ. 10, (2003), 740-748.

- [174] Valtcho D. Zheljaskova, Lyle E. Crakerb, Baoshan Xingb, Niels E. Nielsenc, Andrew Wilcoxd. Aromatic plant production on metal contaminated soils. *Science of the Total Environment* 395., **(2008)**, 51-62.
- [175] American Public Health Association/American Water Works Association/Water Pollution Control Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 16<sup>e</sup> édition. American Public Health Association, Washington, DC, (1985).
- [176] McDonald R.A., Water treatment technology review: control of chemical contaminants . Mandaté par le Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social àM.R.2 -- McDonald et Associates (version préliminaire), **(1985)**.
- [177] Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, N°24, **16 Avril 2006**.
- [178] M. E. LOSI, C. Amrhein, Jr. WT. Frankenberger. Environmental Biochemistry of chromiu. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 136, **(1994)**, 91- 121.
- [179] D. K. Schiffer, A.Hochhausser, D. F Evans. E. L. Cussler, *Nature* 250, **(1974)**, P 484.
- [180] M. A. Hughes. M. T. Leaver, The solvent extraction of anions from chromium bearing liquors-binary equilibria. *Inter. Solv. Extr. Conference (ISEC)*. 2, **(1974)**, 1147-1167.
- [181] G. V. Alexceff, K.Stain, P. Parter, L. Zeisc, G. Popejoy, G. Murchisun, *Science and Total Environment*. 86, **(1989)**, 156-168.
- [182] Wasserscheid P., Welton T.,*Ionic liquids in synthesis*, Ed. Wiley-VCH , **(2002)**.
- [183] Griffiths, P.R.Haseth, J.A.Fourier ,*transform infrared spectroscopy in raphs on analytical chemistry and its applications*, **(1986)**, p 38.

[184] Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F.: Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, 37 (4), (2003), 948-952.

# Résumé

---

La pollution par les métaux lourds ne cesse d'augmenter ces dernières années. Elle menace tous les écosystèmes ainsi que la santé humaine. Ce travail a pour premier objectif l'étude de l'adsorption et l'échange cationique du chrome (III) et du manganèse (II), sur le charbon actif, deux éléments représentatifs de la pollution des eaux par les métaux lourds. Les études expérimentales comportaient un aspect thermodynamique et un aspect cinétique. L'étude théorique portait sur la modélisation de l'état d'équilibre (Modèles de Langmuir et Freundlich) et pour la cinétique la détermination de l'ordre de réaction. L'effet de la température sur le processus d'adsorption a été étudié à trois températures 25°C, 35°C et 45°C. Dans la deuxième partie ; nous avons procédé à l'intercalation des liquides ioniques sur une montmorillonite sodique (Kunipia de Kunimine Industries, Japon) et une bentonite naturelle (Maghnia, Algérie). Trois Liquides Ioniques ont été utilisés : le chlorure de 1-méthyl-3-butylimidazolium (BMImCl), le chlorure de 1-méthyl-3-octylimidazolium (OMImCl) et le bromure de 1-octylpyridinium (OPyrBr). Chaque intercalation a été réalisée par cinq procédés différents : irradiation par micro-ondes, irradiation ultrasonore à deux fréquences différentes (sonde à ultrasons 20 KHz et bac à ultrasons 45 KHz), chauffage sous reflux à 60°C et agitation classique à température ambiante. Après synthèse, les structures des matériaux mixtes ont été déterminées par trois techniques analytiques complémentaires : la thermogravimétrie, la spectroscopie Infra-Rouge et la diffraction des rayons X. Les mesures de la distance interfoliaire par diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé l'intercalation quelle que soit le liquide ionique utilisé. La quantité des liquides ioniques adsorbée sur la montmorillonite est toujours supérieure à celle mesurée sur la bentonite. La capacité d'adsorption des liquides ioniques varie selon la nature du cation et la longueur de la chaîne alkyl du liquide ionique, elle suit l'ordre suivant : OPyr<sup>+</sup> > OMIm<sup>+</sup> > BMIm<sup>+</sup>.

**Mots clés** : liquide ionique, intercalation, montmorillonite, bentonite, charbon actif, adsorption, manganèse (II), chrome (III).

# Summary

---

The pollution caused by heavy metals has been increasing in recent years, posing a threat to ecosystems and human health. This study focuses on the adsorption and cation exchange of chromium (III) and manganese (II) on activated carbon, two representative elements of heavy metal water pollution. The experimental studies included both thermodynamic and kinetic aspects. The theoretical study involved modeling at equilibrium state (Langmuir and Freundlich models) and for kinetics (determination of reaction order). The effect of temperature on the adsorption process was studied at three temperatures: 25°C, 35°C, and 45°C. In the second part of the study, ionic liquids were intercalated into sodium montmorillonite (Kunipia by Kunimine Industries, Japan) and natural bentonite (Maghnia, Algeria). Three ionic liquids were used: 1-methyl-3-butylimidazolium chloride (BMImCl), 1-methyl-3-octylimidazolium chloride (OMImCl), and 1-octylpyridinium bromide (OPyrBr). Each intercalation was carried out using five different methods: microwave irradiation, ultrasonic irradiation at two different frequencies (20 KHz and 45 KHz), reflux heating at 60°C, and classical agitation at room temperature. After synthesis, the structures of the mixed materials were determined using three complementary analytical techniques : thermogravimetry, infrared spectroscopy, and X-ray diffraction. X-ray diffraction measurements of interlayer distance confirmed intercalation regardless of the ionic liquid used. The amount of ionic liquids adsorbed on montmorillonite was always higher than that measured on bentonite. The adsorption capacity of the ionic liquids varies according to the nature of the cation and the length of the alkyl chain of the ionic liquid, following the order: OPy<sup>+</sup> > OMIm<sup>+</sup> > BMIm<sup>+</sup>.

**Keywords :** ionic liquid, intercalation, montmorillonite, bentonite, activated carbon, adsorption, manganese (II), chromium (III).

## ملخص

شهدت السنوات الأخيرة تزايد التلوث بالمعادن الثقيلة وهذا ما يهدد جميع النظم البيئية وصحة الإنسان. يهدف هذا العمل في المقام الأول إلى دراسة امتزاز وتبادل الأيونات للكروم (III) والمغنزيوم (II) على الفحم النشط، وهما عنصران ممثلان لتلوث المياه بالمعادن الثقيلة. تضمنت الدراسات التجريبية جانبًا ديناميكيًا حراريًا وجانبًا حركيًا. ركزت الدراسة النظرية على تصميم في الحالة المستقرة (نموذج فرنديش ونموذج لنغموير) وعلى الخواص الحركية (تحديد درجة التفاعل). تم دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز عند ثلاث درجات حرارة مختلفة وهي 25 درجة مئوية و35 درجة مئوية و45 درجة مئوية. في الجزء الثاني، قمنا بعملية تغيير تركيبة المونتموريونيت الصوديوم (كونيبيا من شركة صناعات كونمين، اليابان) والبنتونيت الطبيعي (مغنية، الجزائر). باستعمال السوائل الأيونية، لأجل ذلك استخدمنا ثلاثة سوائل أيونية: 1-ميثيل-3-بيوتيل ميدازوليوم كلوريد (BMImCl)، 1-ميثيل-3-أوكثيل ميدازوليوم كلوريد (OMImCl) و 1-أوكثيل بيريريدينيوم بروميد (OPyrBr). تم إجراء كل عملية بينية باستخدام خمس طرق مختلفة: الإشعاع بالميكروويف، والإشعاع بالموجات فوق الصوتية عند ترددين مختلفين (20 كيلوهرتز للموجات فوق الصوتية بالمسبار و45 كيلوهرتز لحوض الموجات فوق الصوتية)، وتسخين التقطير التفاعلي عند 60 درجة مئوية، والتحرك التقليدي عند درجة حرارة الغرفة. بعد التوليف، تم تحديد هياكل المواد المختلطة باستخدام ثلاث تقنيات تحليلية مكملة: التدفق الحراري، والطيفية تحت الحمراء وانعكاس الأشعة السينية. أكدت قياسات المسافة بين الطبقات باستخدام تقنية انعكاس الأشعة السينية عملية البينية بغض النظر عن السائل الأيوني المستخدم. كمية السوائل الأيونية الممتصة على المونتموريونيت دائمًا أعلى من تلك المقاسة على البنتونيت. تتفاوت قدرة الامتزاز للسوائل الأيونية حسب طبيعة الكاتيون وطول سلسلة الألكيل في السائل الأيوني، تتبع الترتيب التالي:  $OPy+ > OMIm+ > BMIm+$ .

**الكلمات المفتاحية:** سوائل أيونية، بينية، مونتموريونيت، بنتونيت، فحم نشط، امتزاز، مغنيز (II)، كروم (III).