



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie / Physique

Présentée par

Seyed Mohammad Hossein SAJJADI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LORRAINE

Étude des extractions de composés organiques à l'aide de liquides ioniques et nanoparticules d'oxydes de métaux

Soutenue le **28 Novembre 2013**

Devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs:

M. Ahmed Ait- Kaci Pr. Université H. Boumediene d'Alger. Algérie
M. Yohann. Corvis MCF (HDR). Université de Paris Descartes (Paris 5)

Examineurs:

M. Hamid Aleboyeh Pr. Université de Haute Alsace – ENSCMu
M. Fabrice Mutelet MCF (HDR). Université de Lorraine – ENSIC
M. Marek Rogalski Pr. Université de Lorraine-Directeur de thèse
M. Ali Modarressi MCF (HDR). Université de Lorraine- Co-directeur de thèse

Thèse préparée au sein de Laboratoire de chimie et physique - approche multi-échelle des milieux complexes (LCP-A2MC) de l'université de Lorraine et l'école Doctorale de chimie et physique moléculaire.

Résumé

Le travail de thèse porte sur l'utilisation simultanée de liquides ioniques (LIs) et de nanoparticules d'oxydes de métaux (NPs) pour l'extraction des composés organiques à partir des solutions aqueuses et organiques.

Il a été constaté que les LIs présentent une excellente sélectivité par rapport aux composés organiques. Cette sélectivité a été souvent améliorée par la présence de NPs. Deux techniques d'utilisation des systèmes extractifs NPs/LIs ont été utilisées; La première consistait à l'extraction liquide/liquide à partir d'une phase aqueuse par une phase LI contenant suspension de NPs. Dans la seconde méthode les nanoextracteurs NPs/LI ont été dispersés directement en solution.

La qualité des résultats dépend de tous les paramètres du système étudié (la nature du solvant, du LI, des NPs et du composé organique extrait).

Nous nous sommes également intéressés au mécanisme de formation d'agrégats de NPs en solutions aqueuses contenant des liquides ioniques. Nous avons démontré que les nanoagrégats de NPs peuvent être souvent considérés comme nanoextracteurs imbibés de liquides ioniques et actifs en tant qu'extracteurs.

Nous avons démontré l'utilité du système NPs/LI pour l'extraction de composés organiques. Des nombreux tests ont permis d'établir les conditions dans lesquelles cette technique peut conduire à des résultats satisfaisants. L'utilisation de nanoextracteurs paraît très prometteuse pour élimination de solutés très dilués.

Summary

This study concerns a simultaneous utilisation of ionic liquids (ILs) and nanoparticles of metal oxydes (NPs) to extracting organic compounds from aqueous and organic solutions.

It was observed that the selectivity of organic compounds extracted with ILs makes is excellent and that may be enhanced when IL was used together with NPs. Two techniques were used to enhance the selectivity. At first, the liquid-liquid extraction was performed using a IL phase containing NP suspension in contact with an aqueous or organic phase. Secondly, the nanoextractors NPs/IL were directly dispersed in solution. The quality of results obtained was a complex function of ILs, NPs and organic compounds to be extracted.

The mechanism of NP aggregate formation in aqueous solutions of ILs was also studied. It was demonstrated that the nanoaggregates formed with NPs are soaked with ILs and may act as IL nanoextractors. Results presented demonstrated that NPs/IL systems may be useful in extraction of organic compounds. Indeed, numerous extraction experiments made it possible to define optimal conditions to carry out successful extractions. The most promising results were obtained with extraction of diluted solutes.

À mon épouse Niloofar

À notre fille Sarina

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans cette thèse, a été réalisé au laboratoire de Laboratoire de chimie et physique-approche multi-échelle des milieux complexes (LCP-A2MC) de l'université de Lorraine (Metz), sous la direction de Monsieur le professeur M. Rogalski et la co-direction de Monsieur Dr.A.Modarressi.

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Marek Rogalski, directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces quatre années de thèse et pour avoir réuni les conditions nécessaires au bon déroulement de mes travaux. L'expérience dans le domaine de la recherche qu'il m'a inculquée avec ses orientations et ses riches discussions scientifiques et sa générosité d'esprit. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Dr. Ali Modarressi, qui m'a encadré tout au long de cette thèse. Je le remercie pour ses encouragements, sa compréhension, sa grande disponibilité et son aide indispensable qui ont rendu ce travail de thèse très enrichissant sur le plan scientifique mais aussi sur le plan humain.

Que messieurs les professeurs Ahmed AIT KACI et Yohann CORVIS trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leur présence dans le jury m'honore.

J'ai eu le grand honneur que mon travail de recherche soit examiné par un jury, composé de messieurs les professeurs Hamid ALEBOYEH et Fabrice MUTELET de très grande qualité scientifique.

Je remercie Monsieur le professeur Ahmadou Dicko qui m'a ouvert les portes de son bureau et son laboratoire pour les guides utiles, ses encouragements, ses orientations, je lui suis très reconnaissant.

Que tous les collègues des départements et des Laboratoire de chimie et physique - approche multi-échelle des milieux complexes (LCP-A2MC) et surtout Dr.Pierre Magri.

Je ne peux trouver de mots pour remercier ma très chère femme et notre fille qui ont supporté toutes les patiences durant l'année de ma thèse, et également pour ses encouragements. Je tiens à témoigner pour elles, ma très grande reconnaissance.

Finalement je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

Symboles et Abréviations.....	16
INTRODUCTION GENERALE :	18
CHAPITRE I	20
I.1- Bases théoriques et littérature	21
I-1-1-Bases théoriques.....	21
I-1-2- Les différents types de solvants.....	23
I.2- Propriétés physicochimiques des Liquides Ioniques	24
I-2-1 – Historique.....	24
I-2-2-Écriture et nomenclature des LI.....	26
I-2-3-1- Structure des LI en phase liquide.....	27
I-2-3-2- Stabilité thermique (la température maximale d’emploi)	29
I-2-3-3-Viscosité.....	29
I-2-3-4- Densité	29
I-2-3-5-Toxicité.....	30
I-2-3-6- Solubilité.....	30
I.3- Nanoparticules en solution – stabilité des dispersions de NP et l’agrégation.....	33
I-3-1 - Les nanoparticules métalliques.....	33
I-3-2- Adsorption capillaire-Adsorption	34
I-3-2-1- La physisorption	34
I-3-2-2-La chimisorption	34
I-3-3- Les forces capillaires	35
I-3-4- Extraction en utilisant de LI/Nps.....	35
1-3-4-1-Utilisation des nanoparticules d’oxydes.....	36
I.4- Vers une stratégie d’utilisation de systèmes mixtes NPs/LI.....	38
I-4-1- Généralités de l’extraction.....	38
I-4-1-1-Expression du partage.....	38
I-4-1-2-Classification des différents systèmes d’extraction.....	40
I-4-1-3-Distribution par simple partage	40
I-4-1-4-Distribution impliquant un extractant chelatant et/ou acide (échange cationique).....	41
I-4-1-5-Distribution impliquant une solvation en phase organique	41
I-4-1-6-Distribution par formation de paires d’ions.....	42
I-4-1-7-Étude systématique d’un système d’extraction liquide-liquide.....	42
I-4-1-8-Etude thermodynamique.....	43
CHAPITRE II- MATERIELS ET METHODES.....	44
II.1- Matériaux.....	45

II.1.1-Nanoparticules	45
II.1.2 -Température d'ébullition des solvants utilisés.....	46
II.1.3- Liquides ioniques(LI).....	47
II.1.4-Composés organiques	48
II.2-Techniques expérimentales	49
II.2.1-Extractions – mise en équilibre et analyse	49
II.2.2-Préparation de systèmes NP/LI – enrobage	49
II.2.3- Caractérisation de systèmes NP/LI-Appareillage.....	50
II.2.3-1 - Spectrophotométrie UV	50
II.2.3-2- Potentiométrie.....	51
II.2.3-3- Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	51
II.2.3-4- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	52
II.2.3-4-1-Principe de mesure de la DSC	53
II.2.3-4- 2-Étalonnage de la DSC.....	54
II.2.3-4-2-1- Étalonnage de la ligne de base	54
II.2.3-4-1-2-Étalonnage de la cellule de mesure	55
II.2.3-4-1-3-Étalonnage en température	55
II.2.3-4-3-Préparation des échantillons	56
II.2.3-4-4-Exploitation des thermogrammes DSC	56
II.2.3-5– Granulométrie Laser.....	57
II.2.3-6- Microscope électronique à balayage (MEB).....	59
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION	62
III.1- Agrégation de NPs	63
III.1.1- Agrégation de NPs	63
III.1.1.1- Agrégation de NPs en solution aqueuse	64
III.1.1.2-Agrégation de NPs dans n-heptane	67
III.1.1.3 -L'étude MEB de NPs et NPs/LI.....	68
III.2- Extraction à l'aide des systèmes NPs/LIs.....	70
III.2.1.2 Extraction de l'anthracène à partir d'une solution aqueuse à l'aide d'agrégats [BMIM][Br]/ Al ₂ O ₃	76
III.2.1.3 -Extraction de l'acide salicylique à partir des solutions contenant des agrégats [mcpmim][Br]/ Al ₂ O ₃	77
III.2.2-Dispensions de Nps en LIs	79
III.2.2.1- Agrégation de NPs dans les liquides ioniques.....	79
III.2.2.2 Extraction à l'aide du système de NPs en LIs	81
III.2.3-Dispensions de NPs enrobées de LIs- Milieu aqueu.....	90
III.2.3.1- Préparation des particules NPs/LI.	90
III.2.3.2- Extraction de 2-nitrophénol.....	91

III.2.3.3- Extraction de 2,6-Dichlorophénol et de 2,3-Dichlorophénol	94
III.2.3.4- Extraction de diméthylphthalate.....	98
III.2.3.5- Extraction de 1-indanone	101
III.2.4-Extraction à partir du milieu organique	103
III.2.4.1 Extraction de l'alcool benzylique	104
III.2.4.2- Extraction du biphenyl-4-methanol.....	107
III.2.4.3- Extraction de dichlorophenol.....	109
III.2.4.4- Extraction de 2,3-Lutidine.....	110
III.2.4.5- Extraction de la pyridine	111
III.2.4.6- Extraction du dibenzothiophène.....	112
III.3- Résultats complémentaires.....	113
III.3.1-Adsorption sur NPs-Sorption de 1-benzoyl acétone	113
III.3.2- Interactions de NPs et LIs.....	116
III.3.2-1- Stabilité thermique de liquide ionique.....	116
III.3.2.2- La stabilité thermique de liquide ionique en présence de NPs	117
III.3.2.3- L'influence du solvant utilisé lors de l'élaboration de systèmes NPs/LI.....	121
III.3.2.4- l'influence de la nature de NPs.....	124
III.3.2.5- L'influence du pourcentage de liquide ionique, RLI.....	125
CONCLUSION GENERALE	128
BIBLIOGRAPHIE	131

LISTE DES FIGURES

Figure 1	28
Les liquides ioniques ont une structure proche de celle d'une phase solide	
Figure 2	28
Organisation de C_4C_1 -imPF ₆ dans son état liquide et solide à partir de mesures SAXS.	
Figure 3	28
Organisation de C_4C_1 -imPF ₆ à la température de fusion .	
Figure 4	43
Exemple de courbe de partage	
Figure 5	50
Courbe d'étalonnage du phénanthrène dans l'acetonitrile (gauche) et l'anthracène dans l'acetonitrile (droite)	
Figure 6	51
ATG TA Instruments 2050	
Figure 7	52
Les courbes ATG de dégradation des liquides ioniques	
Figure 8	52
DSC TA Instruments 2920 CE	
Figure 9	53
Schéma de la cellule de four DSC	
Figure 10	55
Allure de la courbe d'étalonnage de la ligne de base (A) courbe de chauffage, (B) ligne de base corrigée.	
Figure 11	56
Capsules hermétiques en aluminium utilisées	
Figure 12	57
Détermination de la température de fusion à partir d'un thermogramme DSC d'un corps pur.	
Figure 13	58
Schéma du granulomètre Malvern 48000.	
Figure 14	60
Image MEB de Al ₂ O ₃ anhydre (x10000)	
Figure 15	60
Image MEB de TiO ₂ anhydre (x50000) LI (x50000)	

Figure 16	62
La fraction de molécules à la surface en fonction de la taille de NPs et le rapport de nombre de molécules [surface /volume] dans les NPs [89]	
Figure 17	63
Surface spécifique de NPs étudiée ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) calculée en utilisant les tailles de NPs annoncées par le fabricant : TiO_2 (100 nm), ZnO (100 nm), Fe_2O_3 (50 nm), Al_2O_3 (50 nm), ZrO_2 (100 nm), NiO (50 nm), Fe_3O_4 (50 nm), Ag (100 nm), SiO_2 (10-20 nm).	
Figure 18	64
Histogramme de tailles d'agrégats de NPs de SiO_2 dans l'eau ($1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).	
Figure 19	64
Histogramme de tailles d'agrégats de NPs de SiO_2 dans l'eau ($1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) :	
a) après 5 min – taille moyenne = 738,3 nm;	
b) après 10 min – taille moyenne = 915,6 nm;	
c) après 15 min – taille moyenne = 1103 nm.	
Figure 20	65
Histogramme de tailles d'agrégats dans l'eau de NPs de : a) TiO_2 ($1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), b) ZnO ($1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).	
Figure 21	65
Histogramme de tailles d'agrégats dans l'eau de NPs de : a) Ag ($1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), b) Fe_2O_3 ($1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).	
Figure 22	66
Histogramme de tailles d'agrégats de NPs de Al_2O_3 dans l'eau ($1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).	
Figure 23	66
Histogramme de tailles d'agrégats dans n-heptane de NPs de :a) TiO_2 ($1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), b) ZnO ($1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).	
Figure 24	67
Les images MEB de NPs de : a) Ag; b) TiO_2 ; c) Fe_2O_3 enrobées de [OMIM] [NTf2].	
Figure 25	68
Les images MEB de NPs de TiO_2 enrobées de : a) [OMIM] [Cl]; b) [BMIM] [BF ₄].	
Figure 26	68
Les images MEB de NPs de : a) TiO_2 ; b) Al_2O_3 .	
Figure 27	70
Courbe de dosage potentiométrique des ions Br ⁻ par AgNO_3 :	
◆ - solution avant sorption ;	
■ – solution après sorption de LI par NPs.	
Figure 28	71
La taille d'agrégats de NPs de TiO_2 NP dans l'eau vs. Temps ($w_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).	
Figure 29	71
La taille moyenne d'agrégats IL/NP vs. la concentration de LI {[BMIM][Br] ($0 < w_{\text{LI}} < 16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) + TiO_2 NP ($w_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)}	
Figure 30	72
L'isotherme de sorption de [BMIM][Br] par des agrégats de NPs de Al_2O_3 NPs, w_{LI} ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), en fonction de la concentration de LI (c_{LI} / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) à $T = 298,15 \text{ K}$. Ligne droite entre $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ représente les données expérimentales avec une déviation standard de $\pm 0,02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. A la concentration de $c_{\text{LI}} = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $w_{\text{IL}} = 0,088 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$.	

Figure 31	72
L'isotherme de sorption de [BMIM][Br] par des agrégats de NPs de TiO ₂ NPs, w _{LI} (g·g ⁻¹), en fonction de la concentration de LI (c _{LI} /g·L ⁻¹) à T = 298,15 K. Ligne droite entre 2 g·L ⁻¹ et 12 g·L ⁻¹ représente les données expérimentales avec une déviation standard de +/-0,003 g·L ⁻¹ . A la concentration de c _{LI} = 10 g·L ⁻¹ , w _{LI} = 0,094 g·g ⁻¹ .	
Figure 32	73
L'isotherme de sorption de [BMIM][Br] par des agrégats de NPs de Fe ₃ O ₄ NPs, w _{LI} (g·g ⁻¹), en fonction de la concentration de LI (c _{LI} /g·L ⁻¹) à T = 298,15 K. Ligne droite entre 2 g·L ⁻¹ et 11 g·L ⁻¹ représente les données expérimentales avec une déviation standard de +/-0,002 g·L ⁻¹ . A la concentration de c _{LI} = 10 g·L ⁻¹ , w _{LI} = 0,002 g·g ⁻¹ .	
Figure 33	74
Images MEB de NPs de TiO ₂ . a) nanopoudre sèche; b) nanopoudre obtenue après centrifugation d'une solution de [BMIM][Br] contenant une suspension de NPs de TiO ₂ .	
Figure 34	76
Solubilité de l'acide salicylique dans des solutions aqueuses contenant NPs de Al ₂ O ₃ (d = 80 nm), c = 1,6 (g·L ⁻¹) à des concentrations variables cm de [mcpmim][Br] (courbe supérieure) et dans des solutions sans NPs (courbe inférieure).	
Figure 35	77
La taille d'agrégats IL/NP vs. Temps pour des mélanges {[mcpmim][Br] (w _{LI} = 3,27 (g·L ⁻¹) = const.) + Al ₂ O ₃ } après 24 h à T = 298,15 K. La courbe la plus basse correspond à w _{NP} = 0,27 (g·L ⁻¹). La taille de NPs augmente avec la concentration de LI. Les courbes au-dessus correspondent respectivement à de concentration de NPs de : 0,62 (g·L ⁻¹), 1,04 (g·L ⁻¹), 0,46 (g·L ⁻¹), 1,60 (g·L ⁻¹).	
Figure 36	78
Histogramme de tailles d'agrégats dans [EMIM][SCN] de : NPs de TiO ₂ et Fe ₂ O ₃	
Figure 37	79
Histogramme de tailles d'agrégats dans [DMIM][MP] de : NPs de TiO ₂ et Fe ₂ O ₃	
Figure 38	79
Histogramme de tailles d'agrégats dans [BMIM][SCN] de : NPs de TiO ₂ et Fe ₂ O ₃	
Figure 39	85
L'effet de NPs de TiO ₂ et de Fe ₂ O ₃ (0,1 wt % de LI) sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + [BMIM][MP]} à 298,15 K. TiO ₂ : ♦; Fe ₂ O ₃ : ▼, 0,0 m%.	
Figure 40	86
L'effet de NPs de TiO ₂ sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + [EMIM][SCN]} à 298,15 K. Concentrations de nanopoudre dans le LI : ♦ et; 0,1 m % : ▼, 0,0 m%	
Figure 41	86
L'effet de NPs de Fe ₂ O ₃ sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + [EMIM][SCN]} à 298,15 K. Concentrations de nanopoudre dans le LI : ♦ et ; 0,1 m % : ▼, 0,0 m%.	

Figure 4287
L'effet de NPs de TiO ₂ sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + [DMIM][MP]} à 298,15 K. Concentrations de nanopoudre dans le LI : ◆ et 0,1 m % : ▼, 0,0 m%.	
Figure 4387
L'effet de NPs de Fe ₂ O ₃ sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + [DMIM][MP]} à 298,15 K. Concentrations de nanopoudre dans le LI : ◆ et 0,1 m % : ▼, 0,0 m%.	
Figure 4488
Le taux de distribution du thiophène en fonction de sa concentration dans la phase riche en n-heptane à T = 298.15.	
a) [EMIM][SCN] et pour les dispersions de NPs de TiO ₂ et Fe ₂ O ₃ ;	
b) [MMIM][MP] et pour les dispersions de NPs de TiO ₂ et Fe ₂ O ₃ ; [BMIM][SCN] et pour les dispersions de NPs de TiO ₂ et Fe ₂ O ₃ .	
c) [BMIM][SCN] et pour les dispersions de NPs de TiO ₂ et Fe ₂ O ₃	
Figure 4590
Solubilité de LIs	
a) La solubilité de LIs contenant l'anion [NTf ₂] en fonction du nombre de carbone de cation ;	
b) comparaison de la solubilité de avec l'anion [NTf ₂] et [PF ₆]. [44]	
Figure 4691
a) Isotherme de sorption de 2-nitrophénol par [OMIM][NTf ₂] ;	
b) coefficient de partage de 2-nitrophénol entre la phase aqueuse et LI. Quantité de sorbant = 0,014 g LI.	
Figure 4792
a) Isotherme de sorption de 2-nitrophénol par la dispersion de [OMIM][NTf ₂]/ TiO ₂ ;	
b) coefficient de partage de 2-nitrophénol entre la phase aqueuse et LI.	
Figure 4894
a) Isotherme de sorption de 2,3- dichlorphenol [OMIM][NTf ₂] ;	
b) coefficient de partage de 2,3- dichlorphenol entre la phase aqueuse et LI.	
Figure 4995
a) Isotherme de sorption de 2,3 dichlorphenol par la dispersion de [OMIM][NTf ₂] + TiO ₂ ;	
b) coefficient de partage de 2,3 dichlorphenol /TiO ₂ entre la phase aqueuse et LI.	
Figure 5096
a) Isotherme de sorption de 2,3-dichlorphenol par la dispersion de [OMIM][NTf ₂] + Ag ;	
b) coefficient de partage de 2,3-dichlorphenol /Ag entre la phase aqueuse et LI	
Figure 5197
a) Isotherme de sorption de 2,3-dichlorphenol par la dispersion de [OMIM][NTf ₂] + Fe ₂ O ₃ ;	
b) coefficient de partage de 2,3-dichlorphenol + Fe ₂ O ₃ entre la phase aqueuse et LI.	
Figure 5298
a) Isotherme de sorption de diméthylphthalate par :	
■ - [OMIM][NTf ₂] ;	
▲ - la dispersion de [OMIM][NTf ₂] + TiO ₂ ;	
b) L'extraction de diméthyl phthalate, concentration initiale, c = 0,393 g/L(v =20,0 ml), par des quantité variables de dispersion de [OMIM][NTf ₂] + TiO ₂ .	
Figure 5399
Sorption de diméthyl phtalate par les agrégats [OMIM] [NTf ₂] /TiO ₂ :	
Ligne solide - solution initiale ;	
Ligne en point- solution après la sorption par NPs de TiO ₂ ,	
Ligne en tiré - solution après la sorption par [OMIM] [NTf ₂] ;	
Ligne en tiré point-solution après la sorption par [OMIM] [NTf ₂] /TiO ₂ .	

Figure 54	100
a) Isotherme de sorption d'indanone par [OMIM][NTf ₂];	
b) coefficient de partage d'1-indanone entre la phase aqueuse et LI	
Figure 55	101
a) Isotherme de sorption d'indanone par [OMIM][NTf ₂]/TiO ₂ ;	
b) coefficient de partage d'1-indanone entre la phase aqueuse et LI [OMIM][NTf ₂]/TiO ₂	
Figure 56	103
Sorption de l'alcool benzylique à t = 40°C par les agrégats [Bmpyr] [TFO] /TiO ₂ à partir de n-heptane.	
Ligne solide – solution initiale, c = 1,63 g L ⁻¹ ;	
Ligne en point – solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO];	
Ligne en tiré - solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO] /TiO ₂ ;	
Figure 57	104
a) Sorption de l'alcool benzylique à t = 40°C par les agrégats [Bmpyr] [TFO] /ZnO à partir de n-heptane :	
Ligne solide – solution initiale, c = 1,39 g L ⁻¹ ;	
Ligne en point – solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO];	
Ligne en tiré - solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO] /ZnO;	
b) Sorption de l'alcool benzylique à t = 40°C par les agrégats [Bmpyr] [TFO] /Al ₂ O ₃ à partir de n-heptane	
Ligne solide– solution initiale, c = 1.31 g L ⁻¹ ;	
Ligne en point – solution après la sorption par Al ₂ O ₃ ;	
Ligne en tiré - solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO] /Al ₂ O ₃ .	
Figure 58	105
Sorption de l'alcool benzylique par [OMIM] [Cl] + TiO ₂ :	
■ - par [OMIM] [Cl]; triangle –	
par le système [OMIM] [Cl]/TiO ₂ .	
Figure 59	105
Sorption de l'alcool benzylique par : triangle- [Bmpyr] [TFO] /ZnO, ■ – [Bmpyr] [TFO] à 40° C,	
Figure 60	106
Sorption de biphenyl-4-methanol par [EMIM] [SCN] + charbon actif de :	
a) isotherme de sorption à t = 40°C,	
◆ - par le charbon actif;	
■ – par le système [EMIM] [SCN]/(charbon actif)	
b) cinétique de sorption de biphenyl-4-methanol par le système [EMIM] [SCN]/(charbon actif)	
Figure 61	107
Sorption de biphenyl-4-methanol à t = 40°C par les agrégats [Bmpyr] [TFO] /(charbon actif) à partir de n-heptane :	
Ligne noire – solution initiale, c = 0,25 g L ⁻¹ ;	
Ligne en pointillé – solution après la sorption par {[Bmpyr] [TFO] (30%)} / (charbon actif, 70%) ;	
Ligne en tiré noire - solution après la sorption par charbon actif;	
Ligne pointillé-tiré - solution après la sorption par {[Bmpyr] [TFO] (20%)} / (charbon actif, (80%).	
Figure 62	108
Isotherme de sorption par la dispersion de [EMIM] [SCN] + charbon actif de :	
a) 2,4- dichlorphenol ;	
b) 2,6- dichlorphenol.	

Figure 63	109
Sorption de 2,3-Lutidine à $t = 40^{\circ}\text{C}$ par les agrégats NPS/LI à partir de n-Heptane :	
a) Ligne noire – solution initiale, $c = 0,090 \text{ g L}^{-1}$;	
Ligne en tiré grise– solution après la sorption par [BMIM] [PF ₆] /(charbon actif) ;	
Ligne en pointillé noire - solution après la sorption par charbon actif;	
b) Ligne solide noire– solution initiale, $c = 0,088 \text{ g L}^{-1}$;	
Ligne en tiré – solution après la sorption par [BMIM] [PF ₆] /(argile) ;	
Ligne en pointillé - solution après la sorption par l'argile.	
Figure 64	110
Sorption de pyridine à $t = 25^{\circ}\text{C}$ par des agrégats NPS/LI à partir de n-heptane :	
Ligne noire – solution initiale, $c = 0,0696 \text{ g L}^{-1}$;	
Ligne en tiré – solution après la sorption par charbon actif ;	
Ligne en pointillé- solution après la sorption par [BMPyrrolidinium][trimethyl sulfonate] /(charbon actif);	
Figure 65	112
Changements de l'intensité de spectres UV-vis de solutions aqueuses de 1-benzoyle	
acétone (concentration initiale $C=0,027 \text{ g L}^{-1}$) en présence de :	
a) NPs de Al_2O_3 (mNP=0,010 g) ;	
b) de l'alumine activé (mNP=0,010 g) Les spectres UV-vis de 1-benzoyle acétone ont été	
mesurés à l'intervalle d'une heure.	
Figure 66	113
Cinétique d'adsorption de 1-benzoyle acétone (concentration initiale $C = 0,027 \text{ g L}^{-1}$) par :	
a) NPs de Al_2O_3 (mNP = 0,010 g) ;	
b) l'alumine activé (mNP = 0,010 g). $t = 25^{\circ}\text{C}$.	
Figure 67	114
Capacité d'adsorption à l'équilibre de 1-benzoyle acétone (concentration initiale $c=0,027 \text{ g.L}^{-1}$) par NPs de	
Al_2O_3 (mNP = 0,010 g) et par l'alumine activé. Capacité d'adsorption exprimée en :	
a) - (mg.g^{-1}) ;b) - (mg.m^{-2}).	
Figure 68	116
La décomposition de [C ₄ mim] [NTf ₂]	
Fig 69- Courbes ATG de décomposition de [OMIM] [NTf ₂], T_{vm} .	
La vitesse maximale est observée au maximum de la courbe de vitesse.	
Figure 69	117
Fig 69-Courbes ATG de décomposition de [OMIM] [NTf ₂], T_{vm} . La vitesse maximale est observée au	
maximum de la courbe de vitesse.	
Figure 70	122
L'influence du solvant sur la température du début de dégradation de [BMIM] [Cl] pur, Ti(LI), et de [BMIM]	
[Cl] dans la matrice de NPs de Al_2O_3 de 100 nm. Le solvant :	
a) dichlorométhane, b) éthanol, c) acétone, d) acétonitrile.	

Figure 71	124
L'influence de la nature de NPs sur la température du début de dégradation de de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs. Le solvant méthanol. NPs : a) Fe ₂ O ₃ , b) Ag, c) TiO ₂	

Figure 72	125
L'influence du pourcentage massique de LI, R _{LI} sur la température du début de dégradation de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs de SiO ₂ . R _{LI} a) 9%, b) 13%, c) 18% .	

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1	31
Miscibilité dans l'eau et quelques solvants organiques de certaines liquides ioniques ; PM (partiellement) ; M (miscible) ; I (immiscible) ; MeOH (Méthanol) ; ACN (Acétonitrile); Acet (Acétone) ; THF (Tetrahydrofurane) ; EtOAC (Acétate d'éthyle)	
TABLEAU 2	32
Comparaison des propriétés de liquides ioniques et les solvants organiques	
TABLEAU 3	45
Données sur les nano- poudres utilisées	
TABLEAU 4	46
Propriétés du charbon actif (PICA F22)	
TABLEAU 5	46
Analyse élémentaire de charbon actif utilisé	
TABLEAU 6	46
Propriétés solvants utilisés	
TABLEAU 7	47
Nomenclature de liquides ioniques	
TABLEAU 8	48
Propriétés de composés organiques utilisés	
TABLEAU 9	81
Données expérimentales dans le système ternaire en présence de NPs	

TABLEAU 10	91
Equilibre de sorption de 2-nitrophénol par [OMIM][NTf2]	
TABLEAU 11	93
Equilibre de sorption de 2-nitrophénol par [OMIM][NTf2]/ TiO ₂	
TABLEAU 12	94
Equilibre de sorption de 2,3-dichlorophenol par [OMIM][NTf2]	
TABLEAU 9	95
Equilibre de sorption de 2,3- dichlorophenol par la dispersion de [OMIM][NTf2] + TiO ₂	
TABLEAU 10	96
Equilibre de sorption de 2,3-dichlorophenol par la dispersion de [OMIM][NTf2] + Ag	
TABLEAU 11	98
Equilibre de sorption de diméthylphthalate par [OMIM][NTf2]	
TABLEAU 12	99
Equilibre de sorption de diméthylphthalate par la dispersion de [OMIM][NTf2] + TiO ₂	
TABLEAU 13	101
Equilibre de sorption d'indanone par la dispersion de [OMIM][NTf2]	
TABLEAU 14	102
Equilibre de sorption de d'indanone par la dispersion de [OMIM][NTf2]/TiO ₂	
TABLEAU 15	110
Sorpton de 2,3-Lutidine à partir de n-heptane	
TABLEAU 20	111
Sorpton de la pyridine dissous dans n-heptane	
TABLEAU 21	111
Sorpton de dibenzothiophene dissous dans n-heptane	
TABLEAU 22	115
La température décomposition (début) de certains Lis	
TABLEAU 23	118
Etude thermogravimétrique d'échantillons NPs/LI	
TABLEAU 24	122
L'influence du solvant sur la température du début de dégradation de [BMIM] [Cl] pur, Ti(LI), et de [BMIM] [Cl] dans la matrice de NPs de Al ₂ O ₃ de 100 nm, Ti (NPs/LI). μ – le moment dipolaire de solvant, D.	
TABLEAU 25	124
L'influence de la nature de NPs sur la température du début de dégradation de [OMIM] [NTf2] pur, T _i (LI), et de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs.	
TABLEAU 26	125
L'influence du pourcentage massique de LI, R _{LI} sur la température du début de dégradation de [OMIM] [NTf2] pur, T _i (LI), et de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs de SiO ₂ .	

Symboles et Abréviations

NP	Nano particules
LI	Liquide ionique
Ads.	Adsorption
μ	Le moment dipolaire de solvant
IM	Imidazolium
DCP	Dichlorophénol
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
β	Le taux de distribution
Ce	Concentration équilibre
S	selectivité
SBET	Surface spécifique mesurée en utilisant BET
C	Concentration
K	Distribution partage
τ	Le rapport massique de liquide ionique
<i>DSL</i>	La diffusion dynamique de la lumière
COV	Composés organiques volatils

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE :

Les problèmes liés au respect de l'environnement trouvent un écho grandissant dans l'opinion publique et poussent les industriels à intégrer la notion de développement durable à leurs procédés. L'axe principal étudié est le remplacement des solvants organiques volatils, souvent toxiques, qui sont énormément utilisés actuellement. Parmi les diverses stratégies de remplacement envisagées, l'utilisation de liquides ioniques (LI) basse température semble intéressante. Du point de vue environnemental, il a en effet déjà pu être montré que certains grands procédés industriels pouvaient être transposés dans ces solvants tout en éliminant une partie des inconvénients liés à l'usage des solvants classiques. D'autre part, nous aurons des nanoparticules, qui feront surement une grande partie de notre quotidien et le grand domaine d'applications tels que l'électronique, la médecine, l'environnement et l'optique seront largement concernés par le développement de « nano-objets ».

Les liquides ioniques sont des solvants aux propriétés particulières, utilisés comme solvants d'extraction, ils permettent un bon respect de l'environnement et sont souvent qualifiés de solvants verts du fait de leur très faible volatilité.

L'objectif de notre recherche est d'associer les propriétés des LI à celles de nanoparticules (NP) des oxydes métalliques pour former des extracteurs colloïdaux en suspension dans une solution aqueuse/organique contenant les composés à extraire. En effet, les nanoparticules présentent aussi de nombreux avantages, dont la principale est la taille de leur surface spécifique (très grande). Les extracteurs seront donc constitués de nanoparticules enrobées de LI par adsorption chimique et/ou physique.

Le premier chapitre de la thèse est consacré à l'étude bibliographique. Celle-ci permet de mieux connaître les propriétés des nano particules et des liquides ioniques utilisés. Ce chapitre contient deux parties : dans la première partie nous avons résumé des propriétés physiques et chimiques des liquides ioniques en s'appuyant sur leurs applications dans la chimie analytique, ensuite en considérant les généralités de l'extraction liquide-liquide, nous avons discuté les résultats récents des travaux sur l'extraction liquide-liquide à l'aide des liquides ioniques. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de nanoparticules et leurs comportements dans le milieu liquide.

Dans le deuxième chapitre, une description du protocole de mise en contact des nano particules et liquide ionique soit sous forme de l'enrobage soit sous la forme d'un mélange proportionnel ont été expliqués. Puis leur caractérisation à l'aide de différentes méthodes

seront mis en place. Comme, étape suivante, une variété de composés a été choisie afin de vérifier l'efficacité de ces systèmes.

Dans le troisième chapitre, nous énumérons des résultats obtenus, qui se composent également de deux parties; la première partie a été consacrée aux milieux aqueux, tandis que la deuxième partie est pour le milieu organique, dans ce chapitre nous allons également voir des résultats liés à l'interaction LI-NP sur la température de décomposition.

CHAPITRE I

BASES THÉORIQUES ET

LITTÉRATURE

Liquides ioniques et nano

particules

I.1- Bases théoriques et littérature

I-1-1-Bases théoriques

La séparation des mélanges de constituants chimiques est un problème qui préoccupe les industriels et les scientifiques depuis de longues années, le plus familier est le procédé de distillation connu depuis plus de 2000 ans et semble-t-il mis en pratique industriellement depuis au moins 500 ans. L'Alambic est un appareil de bouilleur de crû servant à produire liqueurs et autres boissons riches en éthanol, son principe consiste à chauffer un mélange liquide à ébullition, séparer les vapeurs formées puis les condenser pour obtenir un nouveau liquide enrichi en composé le plus volatil. La séparation, est basée sur la différence de volatilité des constituants du mélange de liquides complètement miscibles à séparer. Dans un mélange binaire non azéotropique (ex. eau – méthanol), le constituant le plus volatil aura la température d'ébullition la plus basse (qualifié de 'léger' ; méthanol, $T_{\text{ébu}} = 64,3^{\circ}\text{C}$ à 1 bar) et le constituant le moins volatil aura la température d'ébullition la plus haute (qualifié de 'lourd' ; eau, $T_{\text{ébu}} = 100,0^{\circ}\text{C}$ à 1 bar). Bien entendu la séparation des mélanges ne cause pas de problème si la différence de volatilité des constituants ou la volatilité relative est assez élevée. Les plus grands utilisateurs de ce procédé sont les industries du pétrole, agroalimentaire et pharmaceutique.

Dans l'industrie telle que l'hydrométallurgie, les industries pharmaceutique, agroalimentaire et la pétrochimie [85, 82, 84], les procédés de séparation tiennent une place très importante. On peut généralement parler de deux types de procédé de séparation : distillation extractive [4, 45,72, 47] et extraction liquide-liquide [13, 57,76].

Dans le cas de la distillation extractive, les constituants d'un mélange binaire possèdent des températures d'ébullition voisines ou forment un azéotrope. Pour modifier la volatilité relative d'un constituant, un tiers corps, appelé entraîneur (E), est ajouté au mélange [31,62]. L'ajout de E amplifie la différence de volatilité entre les constituants et donc accentue la force motrice de la séparation. Ce corps ajouté ne doit pas former d'azéotrope avec les constituants du mélange à traiter et doit être peu volatil et surtout sélectif vis-à-vis du système à séparer.

La sélectivité se calcule à partir des coefficients d'activité à dilution infinie des constituants du mélange [35, 65, 70], lorsque l'on ne connaît pas la totalité du diagramme de phases liquide-vapeur du mélange avec le corps ajouté. On peut citer comme exemple, la séparation

des hydrocarbures aliphatiques (du butane au décane) ou des composés aromatiques comme, pour la séparation du benzène et du toluène avec du nitrobenzène ou de la production de cyclohexane ultra pur.

Dans le cas de l'extraction liquide-liquide, l'un des constituants du mélange a une affinité particulière avec le solvant souvent organique non miscible dans l'eau. L'étude expérimentale des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires permet d'évaluer thermodynamiquement la capacité du solvant à extraire le soluté souhaité.

L'extraction liquide-liquide à l'aide des liquides ioniques hydrophobes constitués généralement de l'anion Tf_2N^- ou PF_6^- sont utilisés pour séparer l'eau alcool et des biocarburants.

Grâce à leurs propriétés, de plus en plus étudiés de nos jours, les liquides ioniques (LI) sont des solvants intéressants. Utilisés comme solvants d'extraction [69] dans les deux procédés d'extraction cités plus haut, ils permettent un bon respect de l'environnement et sont souvent qualifiés de solvants verts du fait de leur très faible volatilité.

Bien que les liquides ioniques soient considérés comme les solvants verts, ils ne sont pas économiquement rentables. La popularisation de l'utilisation de ces composés est intimement liée à des impératifs économiques, et les liquides ioniques sont pour l'instant des composés coûteux. C'est pourquoi il est nécessaire de diminuer au maximum les quantités utilisées tout en gardant leur efficacité pour l'extraction.

L'objectif de nos recherches est d'associer les propriétés des LI à celles de nanoparticules (NP) d'oxydes pour former des extracteurs colloïdaux suspendus dans une solution aqueuse contenant les composés à extraire. En effet, les nanoparticules présentent elles aussi de nombreux avantages, dont la principale est l'importance de leur surface spécifique. Une nanoparticule est définie comme une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ. Les extracteurs seront donc constitués de nanoparticules enrobées de LI par adsorption chimique et/ou physique. Les composés à extraire sont notamment des composés organiques présents dans l'eau.

I-1-2- Les différents types de solvants

On a considéré jusqu'à ces derniers temps que les solvants sont réparties en trois catégories : la première catégorie concern ; les solvants organiques, tels que les hydrocarbures, amines, esters, nitriles, les solvants inorganiques, tels que l'eau, l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique ou l'ammoniac, ou encore les fluides supercritiques [64] tels que dioxyde de carbone; ces solvants font partie des solvants moléculaires constitués d'édifices neutres.

Le deuxième type de solvants concerne ; les sels fondus, ce sont des solvants ionisés, composés d'espèces chargées, les ions, le chlorure de sodium NaCl par exemple. Ils sont solides à température ambiante et liquides à température élevée (801°C pour NaCl). Ils présentent une grande stabilité thermique (plusieurs centaines de degrés) et ne sont pas volatils. Toutes ces propriétés sont intéressantes pour les chimistes, car ces solvants sont faciles à manipuler et à stocker à température ambiante, puisqu'ils sont sous forme de poudre. Tous les sels fondus n'ont pas une température de fusion élevée. La température de fusion d'un mélange de deux sels peut être inférieure aux températures de fusion des sels purs dans le cas de mélanges eutectiques. Ainsi, le chlorure de lithium LiCl qui fond à 610 °C, le chlorure de potassium KCl qui fond à 772 °C, lorsqu'on les mélange dans les proportions respectives de 40 et 60%, la température de fusion est abaissée à 360 °C.

On peut citer également un troisième type de solvant, c'est-à-dire des métaux liquides, dont certains sont utilisables à basse température: le sodium métallique fond à 97,9 °C, le potassium fond à 63,7 °C, et l'eutectique sodium/potassium (dans des proportions de 33,5 et 66,5%) fond à -12,6 °C. Ces liquides sont très corrosifs et beaucoup sont instables en présence d'oxygène.

A ces trois types de solvant il faut rajouter un quatrième type de solvants ; ce sont les liquides ioniques. Les chimistes les ont découvert en cherchant à abaisser la température de fusion des sels fondus. Toutefois, la différence de température de fusion ne distingue pas à elle seule les liquides ioniques des sels fondus classiques. Les liquides ioniques ont des propriétés spécifiques.

I.2- Propriétés physicochimiques des liquides ioniques

I-2-1 – Historique

Les solvants organiques usuels sont des composés organiques volatils (COV), l'industrie chimique consomme beaucoup de ces solvants toxiques ou inflammables, aujourd'hui leur remplacement est devenu un axe de recherche important de la chimie verte en vue de diminuer autant que possible l'émission de composés dans l'atmosphère. Afin d'atteindre cet objectif, de nombreuses propositions ont été faites parmi lesquelles l'utilisation des fluides supercritiques, de l'eau ou des liquides ioniques.

À priori, toute espèce chimique à l'état liquide peut être employée comme solvant dans une gamme de températures comprises entre sa température de fusion et sa température d'ébullition, à condition qu'elle ne se décompose pas avant l'ébullition, donc, les sels fondus à haute température sont des solvants, la principale limitation à l'utilisation des sels fondus classiques en tant que solvants c'est dans le domaine de chimie organique puisque des réactions mettant en jeu des molécules organiques est lié à l'incompatibilité de températures de travail. En effet les températures de travail sont incompatibles avec l'existence même de ces espèces.

Les liquides ioniques sont, de par leur tension de vapeur négligeable, des solvants très intéressants. Ils possèdent de plus des propriétés physico-chimiques spécifiques et ajustables qui ont conduit à leur utilisation dans de nombreux domaines de la chimie comme la chimie inorganique [23], la chimie des polymères [85] ou la chimie pharmaceutique[82].

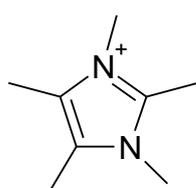
Bien que les premières synthèses des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate ont été mises au point en 1951, par Hurley et coll. [38], ces liquides ioniques, véritablement utilisables en tant que solvants de réactions n'ont connu l'intérêt que durant les années 70, dans le domaine de l'électrochimie.

Ceux-ci sont préparés par mélange entre le chlorure d'aluminium (AlCl_3) et les chlorures d'ammonium NH_4Cl correspondants, ou des mélanges de chlorure d'aluminium et de chlorures alcalins possédant une composition eutectique qui offre une faible température de fusion (par exemple : $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, 107 °C). En fonction de la stœchiométrie, il se forme divers anions complexes de l'aluminium AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ [33,66, 76], Ces milieux

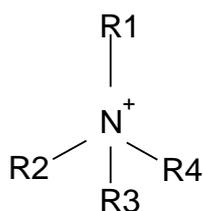
apparaissent également intéressants pour leur acidité de Lewis due à la présence en solution de ces ions. Dans un second temps, un autre mélange de chloroaluminates, basé cette fois sur AlCl_3 et un halogénure de 1-alkylpyridinium, a été étudié [29], [30]. Malheureusement, les liquides préparés à partir de chloroaluminates, qu'ils soient composés de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont trop facilement réductibles et donc très sensibles à l'hydrolyse, ce qui a limité leur champ d'application [28], [29].

Au début des années 80, Wilkes et ses collaborateurs [88] ont proposé une méthode générale permettant d'accéder à une plus grande variété de liquides ioniques permettant de moduler aisément leurs propriétés. (Wilkes & Zaworotko, 1992 ; Fuller et al, 1994)[89,27]. Aujourd'hui les liquides ioniques les plus utilisés sont des sels formés par l'association des cations organiques et les anions inorganiques. Les cations organiques ont une structure composée de cations centrés sur l'azote (tétraalkylammonium, alkylpyridinium, alkylimidazolium), le phosphore (phosphonium) ou le soufre (sulfonium). les alkylphosphoniums ($[\text{PR}_x \text{H}_{4-x}^+] [\text{x}^-]$) et les alkylpyridiniums ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{NR}^+] [\text{x}^-]$), liquides à température ambiante, mais dont l'instabilité à l'air libre limite l'emploi. Les plus récents – et aussi les plus intéressants – ont été découverts il y a une quinzaine d'années : ce sont les cations méthylimidazolium (mim), liés à divers anions inorganiques, Cl^- (ion chlorure), PF_6^- (anion de l'acide hexafluorophosphorique) par exemple, ou organiques (tosylate ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$), phénylphosphonate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}^-$), dont les tailles sont variables.

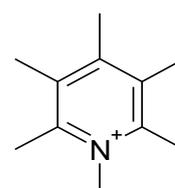
Les cations sont en général:



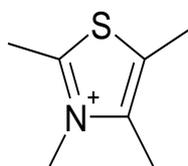
Imidazolium



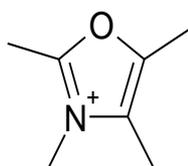
Tetraalkylammonium



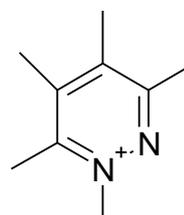
Pyridinium



Thiazolium



Oxazolium



Pyridazinium

C'est probablement dans les anions inorganiques que la plus grande diversité de structure peut être trouvée, les anions inorganiques régulièrement utilisés sont (comme par exemple Cl^- , Br^-

AlCl_4^- , PF_6^- et BF_4^- , NO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, etc.), imide: $\text{N}-(\text{SO}_2\text{R})_2$, sulfonate : $\text{O}-(\text{SO}_2\text{R})$. Plus d'une centaine d'entre eux sont commercialisés. La température de fusion de ces sels d'onium est inférieure à 100°C (Boon et al, 1986) [10]. Leurs points de fusion varient en fonction de la nature de l'anion et du cation et peuvent être à l'état liquide à une température peu élevée. Certains même sont liquides à température ambiante (on parle alors de Room Temperature Ionic Liquid, RTIL) ($20-25^\circ\text{C}$).

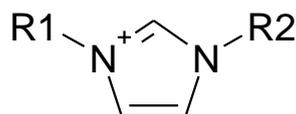
Basés sur une technologie innovante les liquides ioniques ont pour caractéristiques d'être :

- Non d'être volatils (pas de diffusion dans l'atmosphère), ininflammables (très faible tension de vapeur), stables à haute température, hydrophiles ou hydrophobes.

- d'avoir un grand pouvoir de solvatation tant sur des composés organiques qu'inorganiques sans pour autant se coordonner au produit solvaté. De plus un des grands avantages des liquides ioniques réside dans la possibilité d'adapter leur structure de celui-ci en fonction des propriétés souhaitées. Ils ont été qualifiés de « designer solvant », puisqu'en modifiant à volonté la nature du cation ou de l'anion, il est possible d'accéder à des propriétés tout à fait originales.

I-2-2-Nomenclature des LI

Ici nous nous contentons de donner les formules et nomenclature ainsi que les acronymes des liquides ioniques à base de cation imidazolium, les liquides ioniques les plus largement utilisés.



Deux types de formulations des liquides ioniques ont été employés :

- i. La première lettre des radicaux alkyles, est utilisée pour donner la formule chimique ; par exemple le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium sera noté [bmim][Cl].
- ii. le nombre de carbones est utilisé pour donner la formule chimique, le composé précédent sera ainsi noté [C₄C₁im][Cl] ou bien [C₄mim][Cl].

Pour la nomenclature des cations, on nomme d'abord les groupes alkyles dans l'ordre alphabétique et ensuite imidazolium, quelques acronymes des liquides ioniques sont cités ci-après.

Nom du cation	R1	R2	acronyme
1,3-diméthylimidazolium	CH ₃	CH ₃	DMIM
1-butyl-3-méthylimidazolium	C ₂ H ₅	CH ₃	BMIM
1-éthyl-3-méthylimidazolium	C ₂ H ₅	CH ₃	EMIM
1-octyl-3-méthylimidazolium	C ₈ H ₁₇	CH ₃	OMIM

I-2-3-1- Structure des LI en phase liquide

Des mesures de viscosité et de conductivité, laissent penser, que les ions de liquides ioniques à l'état liquide sont associés, au moins partiellement, même si de nombreuses publications définissent encore les liquides ioniques comme « des milieux entièrement composés d'ions » [27,89]. Néanmoins, tous les auteurs s'accordent à dire que les liquides ioniques sont fortement structurés [24, 36, 3, 8, 87]. La température de fusion des composés ioniques est liée à la structure et aux interactions entre les ions. La force de cohésion est de nature coulombien entre les ions et des interactions de type Van der Waals, sans oublier l'établissement de liaisons hydrogènes.

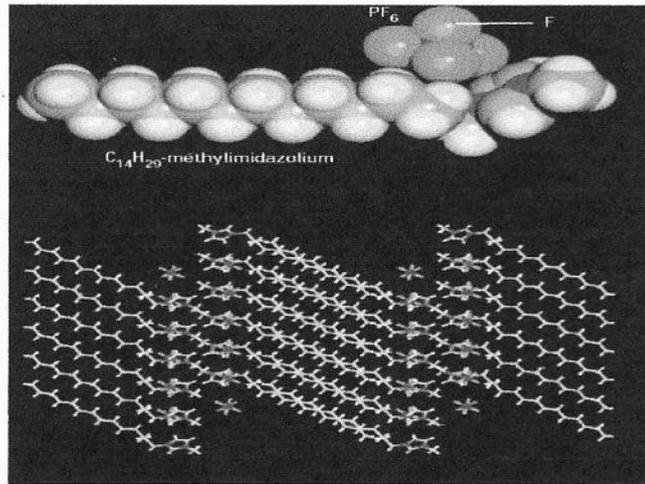


Figure 1- Organisation de $C_{14}C_1$ -im PF6 [8].

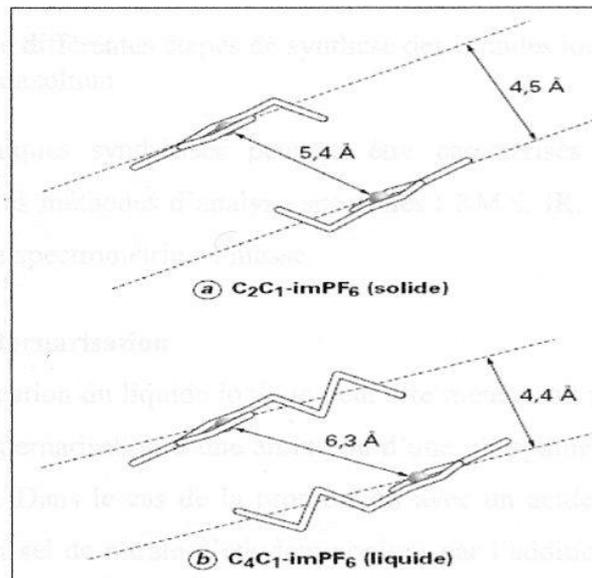


Figure 2- Organisation de C_4C_1 -imPF₆ dans son état solide et liquide à partir de mesures SAXS. [87]

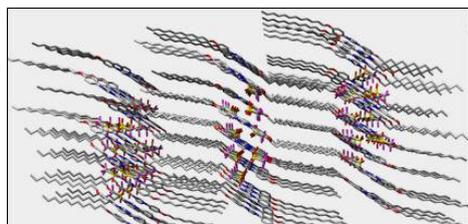


Figure 3- Organisation de C_4C_1 -imPF₆ à sa température de fusion [87].

I-2-3-2- Stabilité thermique

Les liquides ioniques ont en général des températures de décomposition assez élevées [55], [59]. En effet, la stabilité thermique d'un liquide ionique est liée à la nature et la structure de l'anion. Ainsi, les anions présentant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, dans l'ordre suivant [83] :



En revanche, des substituants alkyles ramifiés sur le cation abaissent la température de décomposition [75]. Celle-ci, qui a souvent lieu entre 350 et 400 °C, est due à l'élimination du substituant alkyle sur la position N du squelette imidazolium. Ces deux phénomènes (bas point de solidification et haut point de décomposition) expliquent la grande gamme de température accessible.

I-2-3-3-Viscosité

La viscosité des LIs est en général plus élevée que celle des solvants organiques usuels. Il a été démontré [83] que la viscosité des LIs de type 1-alkyl-3-méthyl imidazolium dépend de la longueur de chaîne des groupements alkyle, une augmentation de celle-ci et la forte interaction entre les paires d'ions, ainsi que la formation des liaisons hydrogène pourrait être la cause de viscosité importante et diminution de pression de vapeur dans le liquide ionique. Pour un même cation la diminution de viscosité est plus sensible avec la nature de l'anion [9]. Pour un même cation, la viscosité diminue dans l'ordre suivant : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$. En accord avec le fait que, la viscosité diminue quand la température augmente [75].

I-2-3-4- Densité

Les liquides ioniques ont une densité (d) comprise entre (1 à 1,5). Dans le cas des LIs à base de cation imidazolium, l'augmentation de la chaîne alkyle diminue la densité [11,21,26], ainsi que l'addition d'un troisième substituant sur le cation la densité diminue [26]. Par contre la densité augmente toujours pour un même cation quand la masse molaire de l'anion associé augmente et cela selon l'ordre : $\text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- \approx \text{BF}_4^- < \text{Tf}_2\text{N}^-$

Tous ces effets semblent être reliés à l'encombrement du cation et de l'anion. D'une manière générale, l'augmentation de la température induit une baisse de la densité.

Plusieurs études parues en fonction de la température [21], [26], [60], n'explorent qu'une trop faible plage (au maximum 25 °C) pour que des tendances claires puissent être dégagées, notamment en ce qui concerne un éventuel comportement d'Arrhenius.

I-2-3-5-Toxicité

La toxicité des LIs est mal connue, la très faible volatilité de ces produits, ainsi que leur caractère non inflammable, limitent les dangers encourus, même à température élevée. Toutefois, la prudence est recommandée en cours de manipulation. Néanmoins certaines études récentes montrent que la toxicité des liquides ioniques à base de cation imidazolium augmente avec la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation et celle-ci diminue avec l'introduction d'une chaîne polaire et favorise leur biodégradabilité, tandis que l'anion a un effet moins important sur la toxicité[52, 68, 74, 75].

I-2-3-6- Solubilité

La solubilité dépend de la nature du solvant (eau ou les solvants organiques)

La solubilité des liquides ioniques dans l'eau est gouvernée par la nature de l'anion et la longueur de chaîne alkyle fixée sur le cation. Les chaînes alkyles sont hydrophobes, donc une augmentation de celles-ci diminue la solubilité de LIs à anion identique, alors que les anions sont en principe hydrophiles et peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau, Néanmoins la force de la liaison hydrogène augmente dans l'ordre suivant; $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{Tf}_2\text{N}^- < \text{NO}_3^-$ [12].

Les solvants organiques polaires comme les alcools à courte chaîne, le dichlorométhane ou l'acétonitrile dissolvent bien les LIs. Cette miscibilité dépend également de la nature du cation et de l'anion formant le liquide ionique. Cependant, il est important de noter que les LIs ne sont pas miscibles aux solvants apolaires surtout, lorsque ceux-ci sont des alcanes.

Le tableau 1 récapitule la miscibilité de quelques LIs dans l'eau et dans quelques solvants organiques de certaines liquides ioniques et le tableau 2 montre une comparaison des propriétés des liquides ioniques avec celles des solvants organiques.

TABLEAU 1 : Miscibilité dans l'eau et quelques solvants organiques de certaines liquides ioniques ; PM (partiellement miscible) ; M (miscible) ; I (immiscible) ; solvants : MeOH (Méthanol) ; ACN (Acétonitrile) ; Acet (Acétone) ; THF (Tetrahydrofurane) ; EtOAC (Acétate d'éthyle)

Liquide ionique		Solvant					
Imidazolium (cation)	Anion	Eau	MOH	ACN	THF	EtOAC	Acet
[C ₂ mim]	[PF ₆]	M	M				M
	[CH ₃ SO ₃]	M		M			M
	[CF ₃ CO ₂]				M	PM	
	[TF]				M	M	
	[NTf ₂]	I	M	M			
[C ₄ mim]	[Cl]	M					
	[I]	M					
	[BF ₄]	M	M			M	I
	[PF ₆]	M	M				M
	[CH ₃ SO ₃]	M		M			M
	[CF ₃ CO ₂]				M	M	
	[Tf]	I	M	M			
	[NTf ₂]	I	M	M			
Ammonium							
	NH ₃ (C ₂) NO ₃	M	M	M	M	M	
	NH ₃ (N-C ₃) NO ₃	M	M	M	M		
	NH (N-C ₄) ₃ NO ₃	PM	M	M	M		
	NH ₂ (N-C ₃) ₂ SCN	M	M	M	M		
	NH ₂ (N-C ₄) SCN	M	M	M	M		

TABLEAU 2 : Comparaison des propriétés de liquides ionique et les solvants organiques

Propriété	Solvant organique	Liquide ionique
Le nombre	>1000	>1000 000
L'application	Uni fonctionelle	Multi fonction
Capabilité catalytique	rare	Beaucoup et adaptable
Chiralité	rare	Beaucoup et adaptable
Pression de vapeur	Obéit à l'équation de Clapeyron	Négligeable
Inflammabilité	inflammable	nonflammable
Solvatation	Faible	Forte
Adaptabilité	limitée de solvants disponibles	illimité (designer solvants)
Polarité	Concepts classiques de polarité	Concept de polarité discutable
Coût	Normalement pas cher	de 2 fois à 100 fois plus chers que les solvants organiques
Recyclabilité	Pour des raisons environnemental	Pour des raisons économique
Viscosité/cP	0,2-100	22-40,000
Densité	0,6	1,0-1,5
Indice de réfraction	1,3-1,6	1,5-2,2

I.3- Nanoparticules en solution – stabilité des dispersions de NP et agrégation

I-3-1 - Les nanoparticules métalliques

La nanoparticule (Np) consiste en un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, conduisant à un objet dont au moins l'une des dimensions est de taille nanométrique (de 1 à 100 nm). Elles sont de plus en plus utilisées dans divers domaines (en chimie et physique des matériaux, mais également en tant que marqueurs cellulaires en biologie) et ont connu une forte expansion depuis les années 1990.

Leur faible taille confère aux nanoparticules des propriétés particulières, telles que leurs propriétés de surface. En effet, le très faible diamètre des nanoparticules induit selon la loi de Laplace une différence énergétique importante comparée à la surface plane : $P_2 - P_1 = 2A/R$; où P_1 et P_2 représentent respectivement la pression sur les côtes convexes et concaves, A représente la tension superficielle de la limite de séparation, R représente le rayon de courbure de la surface de séparation.

On voit que la différence de pression entre le liquide adsorbé à la surface d'une nanoparticule et le solvant peut atteindre des valeurs importantes. De cette faible taille des nanoparticules résulte une surface spécifique importante. En effet, le rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre total d'atomes est de plus en plus important lorsque la particule est de plus en plus petite et les propriétés de cette dernière s'en retrouvent changées. Par exemple, leur stabilité est fonction de la taille des particules, le point de fusion est modifié et les diagrammes de phases différents de ceux de la matière ordinaire.

Pour notre étude, il est important qu'une nanoparticule puisse former une suspension stable en solution. Les trois types d'interactions majeurs dans l'approche des particules colloïdales sont les forces de coulomb (attractives ou répulsives) associées à la charge des particules (couche de Stern), les forces répulsives résultant de la solvatation, et l'adsorption (Russel W.B. et al.1989) [69].

Une autre application proche de nos objectifs est la vectorisation de médicaments, en particulier d'agents anti-cancer. Ces derniers fixés à la surface de Nps et protégés par une couche d'acide oléique peut être véhiculé dans l'organisme jusqu'aux cellules cibles du corps humain.

I-3-2- Adsorption capillaire-Adsorption

L'adsorption est un phénomène qui résulte des interactions entre un fluide et une surface. Suite à ces interactions, nous observons un partage des molécules entre le fluide et la surface. L'adsorption est un phénomène réversible, ainsi le partage d'équilibre est une fonction des paramètres d'état du système. En fonction de la nature des interactions présentes, nous observons soit une physisorption soit une chimisorption.

I-3-2-1- La physisorption

Si les molécules identiques existent dans des états physiques différents, c'est parce qu'elles sont soumises à des interactions intermoléculaires qui s'expriment via des forces intermoléculaires. Les forces les plus générales sont les forces de Van der Waals (forces d'attractions physiques entre les molécules). Elles sont constituées par trois composantes, les forces de Keesom (entre les dipôles permanents), importantes avec les molécules polaires (environ 20 kJ.mol^{-1}), les forces de Debye (dipôles induits), souvent négligeables inférieures à 2 kJ.mol^{-1} et les forces de London (dipôles instantanés) qui sont les plus importantes, de l'ordre de 40 kJ.mol^{-1} . Plus fortes et de plus longue portée sont les forces de Coulomb entre les espèces chargées. Enfin, les forces qui conduisent à la formation d'une liaison hydrogène réalisée entre des atomes électropositifs (H) associés à des atomes fortement électronégatifs (tels que F, O, N) de molécules voisines).

I-3-2-2-La chimisorption

Elle est caractérisée par la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il s'agit véritablement d'une réaction chimique entre les deux. La chimisorption donne lieu à la formation d'une liaison covalente ou ionique. L'énergie de chimisorption est proche de l'énergie d'une liaison covalente ($100 \text{ à } 700 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Il s'agit d'un processus sélectif, produisant une modification des molécules adsorbées et généralement plus difficilement réversible que dans le cas de la physisorption.

Les principales caractéristiques des deux mécanismes sont résumées ci-après.

I-3-3- Les forces capillaires

On appelle « forces capillaires » les interactions entre les particules séparées par un film liquide [34, 47, 65]. Dans certains cas, la phase liquide forme des ponts capillaires entre les particules. Les forces capillaires sont perpendiculaires par rapport au plan de contact à la surface des particules. Elles peuvent être répulsives ou attractives en fonction de la concavité du pont capillaire. Les forces attractives conduisent à une agrégation en 3D. Par exemple : la formation spontanée, dans l'eau, de ponts capillaires remplis d'air qui sont à l'origine des forces hydrophobes de surface. Les ponts capillaires sont à l'origine de la formation de très nombreuses structures d'agrégats. Les forces capillaires sont parfois comparées aux interactions récepteur-ligand en chimie, mais cette comparaison, certainement abusive, reflète bien le rôle de forces capillaires dans la formation des structures organisées. La formation d'une structure liée par les forces capillaires exige l'existence de deux phases liquides (soit de l'interface liquide-gaz). Par exemple, l'ajout d'une faible quantité d'huile dans une eau contenant des particules apolaires conduit à l'agrégation de ces particules par les forces capillaires. En effet, l'huile se retrouve à la surface des particules et les forces capillaires sont générées à l'interface eau-huile. Le bilan énergétique du système liquide-liquide-nanoparticule conduit à la formation de clusters à un nombre de particules défini.

Dans notre étude nous avons essayé de montrer l'application des nano particules enrobées par certains liquides ioniques dans le procédé d'extraction.

En fait, différentes techniques sont utilisées pour la séparation des résidus des espèces non souhaités dans les milieux réactionnels (e.g l'eau). Notre démarche association NP/LI pourrait dès lors être considéré comme originale. Pour l'extraction, plusieurs composés organiques dissous dans l'eau ont été étudiés, ce qui pourrait être utilisé dans le domaine de la chimie environnementale pour la séparation des polluants dans l'eau. Nous avons également entrepris quelques expériences en milieu organique.

I-3-4- Extraction en utilisant de LI/NPs

Les solvants organiques non miscibles avec l'eau sont couramment utilisés pour l'extraction liquide-liquide. Cependant ils présentent de nombreux inconvénients (inflammabilité, possibilité d'explosion...). Les liquides ioniques, ayant une bonne sélectivité, peuvent donc être intéressants pour remplacer solvants classiques. En effet, propriétés des LI, en font des solvants non toxiques[7]. Les nanosciences ou nanotechnologies sont définies comme étant les sciences ou technologies des systèmes nanoscopiques. Le préfixe « nano » se réfère au

nanomètre. C'est-à-dire que les systèmes considérés possèdent une ou plusieurs dimensions nanométriques (de 1 à 100 nm). Des particules ayant des dimensions de l'ordre du nanomètre sont donc appelées nanoparticules (NP).

Les propriétés chimiques et physiques des nanoparticules diffèrent de celles de la matière ordinaire, ce qui les rend intéressantes pour un grand nombre d'usages.

L'arrangement atomique de petites particules entraîne des changements au niveau des propriétés physiques et chimiques des matériaux. En effet, le rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre total d'atomes est de plus en plus important lorsque la particule est de plus en plus petite et les propriétés de cette dernière s'en retrouvent changées. Par exemple, leur stabilité est fonction de la taille des particules, le point de fusion est modifié et les diagrammes de phases diffèrent de ceux de la matière ordinaire [63].

Les trois principaux avantages des Np sont, une grande surface d'échange, un maintien en suspension en solution qui permet les réactions chimiques ou les extractions, et enfin une séparation facile du système Np /liquide.

1-3-4-1-Utilisation des nanoparticules d'oxydes

Les NP d'oxyde sont aujourd'hui étudiées pour des applications très diverses, par exemple pour la dépollution de l'eau. En effet, les NP d'oxyde deviennent instables en présence d'une forte concentration en ions et peuvent alors s'agglomérer et piéger les bactéries présentes dans les eaux usées [70]. La séparation des Np du liquide s'effectue ensuite par centrifugation ou à l'aide d'un aimant pour les NP de fer ou ferromagnétiques [13].

Les Np sont aussi étudiées pour leur utilisation dans la délivrance d'agents anti-cancéreux. La molécule de traitement à administrer est fixée sur la Np. L'ensemble est protégé par une couche d'acide oléique, qui est une longue chaîne carbonée. Cette méthode permet de fixer des médicaments immiscibles à l'eau sur les Np et elle permet aussi une administration du traitement au cœur des cellules du corps humain [76].

Les liquides ioniques sont considérés aujourd'hui comme de nouveaux solvants, souvent qualifiés de solvants verts, présentant un certain nombre de propriétés spécifiques.

Malgré tout, le prix de ces produits [72] ne peut pas être négligé. Il convient donc nécessairement de diminuer au maximum les quantités utilisées pour les extractions. C'est cet aspect qui est à l'origine de notre étude. En effet, notre objectif consiste à former des extracteurs colloïdaux suspendus à l'intérieur d'une solution aqueuse qui contient les composés à extraire. Ces

extracteurs sont constitués de nanoparticules enrobés de liquides ioniques. Les nanoparticules restent en suspension en solution et, de par leur grande surface spécifique, l'interface solution/surface solide est importante. Si la surface des nanoparticules est recouverte par un solvant (LI), nous obtenons un système extractif efficace (grande surface d'échange liquide/liquide) qui nécessite qu'une faible quantité de liquide ionique.

En solution aqueuse, les liquides ioniques se comportent comme de simples sels et peuvent être adsorbés à des surfaces solides comme des ions ou comme des paires ioniques selon le caractère lyotropique de l'anion, l'hydrophobicité du cation et la polarité de la surface. Cependant, les anions et les cations des LIs sont souvent liés par des liaisons hydrogènes et peuvent être adsorbés sous forme moléculaire. La phase LI adsorbée présente des propriétés similaires à celles d'un LI pur. On peut donc avancer que le mécanisme d'extraction entre la solution aqueuse et le liquide ionique adsorbé est similaire à celui qui se produit entre la solution aqueuse et le liquide ionique pur. Ces systèmes extractifs sont semblables à des micelles. Cependant, les micelles n'existent pas en dehors de la solution tandis que nos extracteurs peuvent être facilement séparés par simple filtration.

Pour réaliser ce projet, Il est nécessaire de connaître le mécanisme de formation des nano extracteurs et de caractériser leurs propriétés. Nous attribuons donc une importance fondamentale à l'adsorption du liquide ionique à la surface des nanoparticules. L'adsorption physique à la surface d'un solide s'effectue en fonction de l'affinité chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Dans le cas qui nous intéresse, l'adsorption physique des liquides ioniques, fortement polaires, à la surface des oxydes métalliques, non polaires, est faible et est probablement insuffisante.

Cependant, il semble possible de former des petits agrégats de nanoparticules par des forces capillaires induites par une interface liquide/liquide formée par la solution aqueuse et le liquide ionique. Ce mécanisme implique alors une séparation de phase eau/LI.

I.4- Vers une stratégie d'utilisation de systèmes mixtes NPs/LI

Association des propriétés des LI aux Nanoparticules d'oxyde pour la formation d'extracteurs. Propriétés des nanoparticules. Pour cela, Nous allons dans première temps, résumer les généralités de l'extraction et l'adsorption.

I-4-1- Généralités sur l'extraction

L'extraction liquide-liquide, encore appelé extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions immiscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un ou plusieurs solutés à extraire. Chaque soluté (M) est partagé entre deux phases. L'équilibre est alors caractérisé par un coefficient de distribution K_c , égal au rapport des concentrations dans chacune des phases.

On peut favoriser le passage d'un soluté d'une phase à une autre, par exemple de la phase aqueuse à la phase organique, en ajoutant un composé permettant la mise en œuvre de réactions acide-base, formation de complexes ou de paires d'ions [6].

I-4-1-1-Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. Nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M. Nous supposons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple).

Le partage est régi par la loi d'action de masses et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique : K

$$K_c = \frac{a_{\overline{M}}}{a_M} \quad (I - 1)$$

avec a_M et $a_{\overline{M}}$: respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique

On définit les activités dans l'échelle de la molarité. L'expression de l'activité de M devient alors :

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_0} \quad (I - 2)$$

avec :

γ_M : coefficient d'activité de M ;

[M] : concentration molaire de M

Co : la concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (I-1) devient alors :

$$K_C = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \frac{\gamma_{\bar{M}}}{\gamma_M} \quad (I-3)$$

Trois cas peuvent se présenter :

i. les solutions sont très diluées (concentrations très inférieures à 1 mol.L⁻¹), on peut alors supposer que les activités sont correspondent aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1.

Dans ce cas, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_C = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (I-4)$$

ii. la force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activités sont alors considéré comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K_C = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \cdot \text{cte} \quad (I-5)$$

On définit dans ce cas une constante apparante \hat{K} (sans unité) qui vaut:

$$\hat{K}_C = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (I-6)$$

iii. la force ionique peut être considéré comme constante ; auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de table, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'équation (I-2)

Dans la pratique, pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution K, qui ne tient pas compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase. Son expression est la suivante :

$$K = \frac{\text{Concentration de l'espece en phase organique}}{\text{concentration totale de l'espece en phase aqueuse}} = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (I - 7)$$

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($K < 1$). Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($K \gg 1$).

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant (entraîneur) E qui réagit chimiquement avec M on peut établir de la même façon l'expression de K c'est ce que nous le détaillerons ci-dessous [6].

I-4-1-2-Classification des différents systèmes d'extraction

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon [80] et le second par Marcus et Kertes[52].

Nous sommes plus particulièrement intéressés par ce dernier. Marcus et Kertes différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques et proposent quatre systèmes d'extraction :

- distribution par simple partage
- distribution impliquant un extractant aux propriétés de chélation et/ou acide
- distribution impliquant une solvatation en phase organique
- distribution avec formation de paires d'ions

I-4-1-3-Distribution par simple partage

Dans le cas de distribution, le partage d'un soluté par un simple partage est le résultat de la différence de solubilité dans les deux phases uniquement. La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (formation de dimère, trimère, etc.). Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes

de celles du monomère. L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc la connaissance de la thermodynamique de formation d'agrégats.

On trouve ce type d'extraction en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse [6].

I-4-1-4-Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)

Les cas les plus courants correspondent à l'extraction d'un cation métallique M^{n+} par un extractant chélatant HX placé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe formé MX_n est neutre électriquement et « complètement » coordonné. L'extractant HX est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse et se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés ou des hydroxyoximes. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

I-4-1-5-Distribution impliquant une solvataion en phase organique

La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure solvatées par les molécules d'eau. Par contre, en phase organique, la solvataion par les molécules de solvant est moins fréquente. L'extraction par solvataion implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvataion implique qu'un doublet libre de l'extractant puisse former une liaison avec l'espèce à extraire (cétones, alcools, amides, sulfoxides, organophosphates, oxyde de phosphate) par un atome donneur tel qu'O⁻, N⁻, S⁻ ou P⁻ etc. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour qu'une molécule agisse comme un extractant solvatant. En effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus importante, permettant la solubilisation dans le diluant.

Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique M^{un+} , qui avec un contre-ion X^- , forme un complexe neutre [6].

I-4-1-6-Distribution par formation de paires d'ions

L'extraction de complexes acides est fortement dépendante de la formation en phase organique de cations (issue d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation « hydronium » est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit de l'extraction des ions associés.

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkylammonium, arsenium ou phosphonium[6].

I-4-1-7-Étude systématique d'un système d'extraction liquide-liquide

Le système d'extraction est défini,

- Pour la phase organique : de l'extractant, du diluant, et si il y a lieu d'un modificateur (espèce susceptible d'augmenter la solubilité du complexe extrait en phase organique)
- Pour la phase aqueuse : du pH, de l'électrolyte et du composé à extraire

Une fois ce système fixé, il est nécessaire à établir le mécanisme thermodynamique de l'extraction ainsi que le mécanisme cinétique.

Le mécanisme thermodynamique permet avant tout d'écrire la réaction globale et ainsi d'en déduire la composition du complexe extrait.

Pour sa part, le mécanisme cinétique permet de décomposer les différentes étapes de l'extraction et ainsi de mettre à jour les étapes qui peuvent cinétiquement limiter la réaction d'extraction.

I-4-1-8-Étude thermodynamique

Afin de suivre l'extraction d'un soluté M , on trace une courbe représentant l'évolution de la concentration $[\bar{M}]$ du complexe extrait en fonction de sa concentration $[M]$ en phase aqueuse à l'équilibre. Cette représentation se nomme courbe de distribution ou encore courbe isotherme de partage (**Figure 4**)

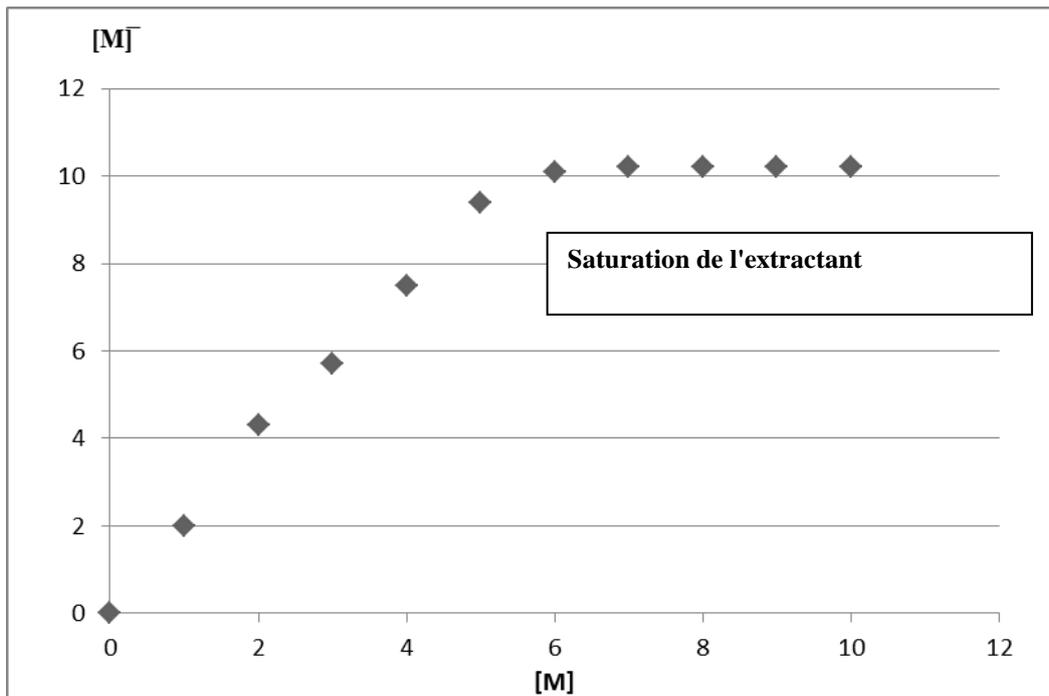


Figure 4- Exemple de courbe de partage

Cette courbe présente deux parties distinctes. Tout d'abord une partie linéaire, puis pour de fortes concentrations de soluté, un palier (Figure 4). Ce palier correspond à la saturation de l'extractant par le soluté. Il permet alors de déterminer la stœchiométrie du complexe extrait. La partie linéaire de cette courbe permet précisément d'accéder à la valeur du coefficient de distribution, ce dernier correspondant à la pente de la droite [6].

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1- Matériels

II.1.1-Nanoparticules

Les caractéristiques des nano particules, ainsi que du celles charbon actif utilisés sont données dans les tableaux 3,4 et 5.

TABLEAU 3 : Caractéristiques sur les nano- poudres utilisées

NP	T _{fus} (°C)	Densité	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Taille (nm)	M (g mol ⁻¹)
TiO ₂	1850	3,8	15,79	100	79,9
SiO ₂	> 1600	2,6	153,8	10-20	60,08
ZnO	212	5,61	10,7	100	97,41
Fe ₂ O ₃	1538	5,12	23,4	50	159,69
Al ₂ O ₃	2038	3,97	30,2	50	101,96
ZrO ₂	2700	5,89	10,2	100	123,22
NiO	-----	6,67	18	50	74,71
Fe ₃ O ₄	1538	4,95	24,2	50	231,40
Ag	960 °C	10,49	5,7	100	107,87
ZnTiO ₃	-----	5,74	10,0	100	161,26

TABLEAU 4 : Propriétés du charbon actif (PICA F22)

SBET (m² g⁻¹)	Vol micropore ux	Vol méso poreux=0,11 cm³g⁻¹	Pores (A°)	Densité (g mL⁻¹)	Taux de cendres
985	0,41 cm ³ g ⁻¹	0,11 cm ³ g ⁻¹	20	0,993	12%

TABLEAU 5: Analyse élémentaire due charbon actif utilisé

Zn ppm	Ni ppm	Co ppm	Mn ppm	Fe ppm	Cu ppm	O (%)	C (%)	H (%)	N (%)
13	24	0	6	578	28	1,10	84,37	0,53	0,50

II.1.2 -Température d'ébullition des solvants utilisés

TABLEAU 6 : Propriétés solvants utilisés

Solvant	Formule brute	T_{éb} (°C)	M (g mol⁻¹)
Chloroforme	CHCl ₃	62	119,38
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	40	84,93
n-Heptane	C ₆ H ₁₆	98	100,21
Acétonitrile	CH ₃ CN	82	41,05
Acétone	C ₃ H ₆ O	56	58,1
Méthanol	CH ₃ OH	64,7	32,04
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	78,4	46,1

II.1.3- Liquides ioniques(LI)

TABLEAU 7 : Nomenclature de liquides ioniques utilisés

Nom	abréviation
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide	[C ₄ mpyrr][NTf ₂]
1-Ethyl-3-methyl imidazolium tosylate	[EMIM][TOS]
1-Buthyl-3-methyl imidazolium thiocyanate	[BMIM][SCN]
Octyl-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	[OMIM][NTf ₂]
Octyl-methyl-imidazolium chloride	[OMIM][Cl]
1-Butyl-3-methyl-imidazolium Bromide	[BMIM] [Br]
1-Ethyl-3-methyl imidazolium thiocynate	[EMIM][SCN]
Butyl-methyl-imidazolium tetrachoroaluminate	[BMIM][AlCl ₄]
1-Buthyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate	[BMIM][PF ₆]
1,2-Dimethyl-3-butyl imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	[MMBIM][NTf ₂]
1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate	[BMIM][BF ₄]
1-Methacryloyloxypropyl-3-methylimidazolium bromide, Synthetisé au laboratoire	[mcpmIM][Br]

II.1.4-Composés organiques

Dans cette étude, nous avons utilisé des molécules organiques pour caractériser le pouvoir extractif des systèmes élaborés. Les composés organiques étudiés ont tous l'absorption dans les domaines UV ou visible.

TABLEAU 8 : Propriétés de composés organiques utilisés

Nom	Formule Brute	Masse molaire g mol ⁻¹	Densité	T fusion (°C)	T ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g. L ⁻¹)
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,24	217,5	340	0,0013
phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,18	101,0	332	0,0016
2-Nitrophénol	C ₆ H ₅ NO ₃	139,11	1,490	43,5	214	2,1
2,4-Dichlorophénol	Cl ₂ C ₆ H ₃ OH	163	1,38	42-43	209-210	50
2,6-Dichlorophénol	Cl ₂ C ₆ H ₃ OH	163	1,653	65	218	5,55
2,3-Dichlorophénol	Cl ₂ C ₆ H ₃ OH	163	1,653	56	214	< 1
Diméthylphthalate	(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₄ (COO) ₂)	194,2	1,190	2	283-284	< 1
1-Indanone	C ₉ H ₈ O	132,16	1,100	38-42	243-245	6,5
Acide salicylique	C ₇ H ₆ O ₃	138,12	1,443	159	211	2
Alcool benzylique	C ₇ H ₈ O	108,14	1,040	-15	205	35
Biphenyl-4-methanol	C ₁₃ H ₁₂ O	184,23	1,103	69	298	0,5
Dibenzothiopene	C ₁₂ H ₈ S	184,26	1,252	97-100	332-333	insoluble
Pyridine	C ₅ H ₅ N	79,10	0,982	-41,6	115,2	miscible
1-Benzoyl acétone	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162,19	1,09	54-58	261-262	0,383
2,3-Lutidine	C ₂₂ H ₁₇ N	107,16	0,945	-17	161	260
Thiophène	C ₄ H ₄ S	84,14	1,06	-38	84	Nulle

II.2-Techniques expérimentales

II.2.1-Extractions – mise en équilibre et analyse

On prépare une solution de concentration connue de soluté (composé organique à étudier), puis on rajoute environ m gramme de nano-particule imprégné de liquide ionique, le mélange obtenu est soumis à une agitation forte avec un thorax vortex à température ambiante pendant 2 h. A fin de déterminer la concentration de soluté, on prélève quelques millilitres de solution avec une seringue et on le filtre avec un filtre seringue en acétate de cellulose de porosité 20 mm, l'éluat obtenu est étudié par spectrophotométrie UV-Vis.

II.2.2-Préparation de systèmes NP/LI – enrobage

Nous avons préparé les échantillons de manière suivante : Afin de connaître le rapport $m_{LI} / (m_{LI} + m_{NP})$, des quantités de LI et de NP ont été pesées à l'aide d'une balance de précision et introduites dans le ballon d'un évaporateur rotatif. L'imprégnation des NP avec le liquide ionique a été effectuée en ajoutant la quantité nécessaire de solvant organique polaire qui permet la mise en solution du LI. Après avoir homogénéisé le mélange, le solvant a été éliminé grâce à l'évaporateur rotatif à une température n'excédant pas 60 °C, pendant 2 heures environ. Le produit a été récupéré sur un verre de montre et transféré dans une étuve à 70 °C de manière à éliminer les traces éventuelles de solvant pendant 2 heures. On obtient ainsi un amas de produit que l'on broie par la suite. Plusieurs solvants ont été testés tel que l'acétone, le méthanol, l'éthanol et le dichloro méthane ont été utilisés. D'après les résultats obtenus, le choix du solvant n'a aucune importance pour réaliser l'imprégnation des NP avec le LI.

II.2.3- Méthods de caractérisation des systèmes NP/LI

Les appareils et techniques utilisées pour mener à bien la caractérisation des systèmes étudiés.

II.2-3-1 - Spectrophotométrie UV

La majeure partie de cette étude a été réalisée avec un spectrophotomètre ANALYTIK JENA Specord 205. Nous avons travaillé avec des solutions de liquide ionique de concentrations comprises entre 0 et 0,18 g/L, obtenues par dissolution successive d'une solution mère de concentration 1 g/L. Pour l'anthracène et le phénanthrène les droites d'étalonnage présentée en figure 5 ont été effectuées à partir d'échantillons dissous dans l'acetonitrile (figure 5) de manière à avoir un domaine de concentrations plus important que pour des solutions aqueuses du fait de la faible solubilité de ces composés dans l'eau.

Pour réaliser l'extraction de ces composés, nous avons élaboré des solutions aqueuses de liquides ioniques de concentrations variables (de 0 à 2,5 g/L) auxquelles l'anthracène et le phénanthrène ont été ajoutés en excès. Les solutions ont ensuite été filtrées pour enlever la fraction non dissoute de composé HAP, puis mises en contact avec les nanoparticules pour induire l'adsorption des liquides ioniques.

Nous avons travaillé à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 500 nm correspondant aux longueurs d'ondes d'absorbance des composés organiques.

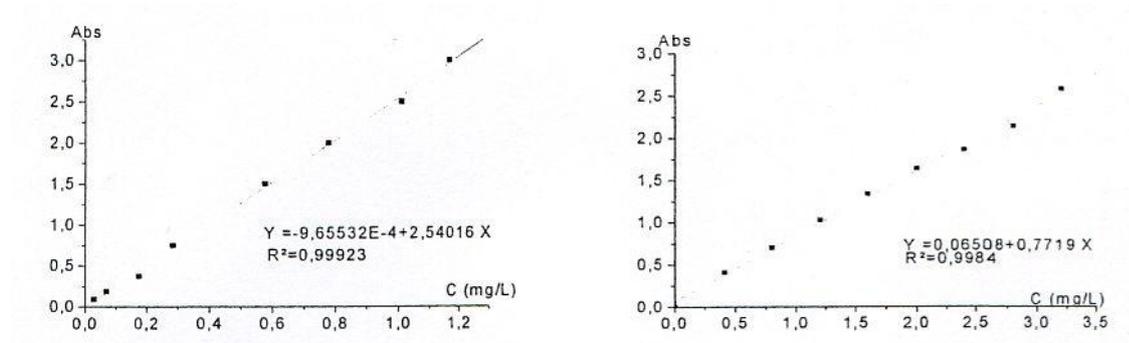


Figure 5- Courbe d'étalonnage du phénanthrène dans (gauche) et de l'anthracène dans l'acetonitrile (droite)

II.2-3-2- Potentiométrie

Pour déterminer la concentration des contre anions Cl^- et Br^- des liquides ioniques, nous avons utilisé un potentiomètre de marque « Tacussel » muni d'une électrode de référence au calomel et une électrode de mesure en argent, la solution titrant étant une solution de nitrate d'argent à concentration connue. Le point d'équivalence est repéré sur la courbe de dosage.

II.2-3-3- Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Les analyses sont effectuées au moyen d'un TGA 2050 Thermogravimetric Analyser de la société TA Instrument (voir figure 6).

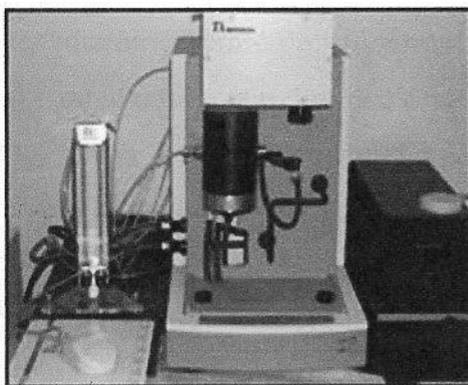


Figure 6- ATG TA Instruments 2050

Le principe de fonctionnement de cet appareil est rappelé ici de manière synthétique.

L'ATG est composé d'une enceinte adiabatique (cela permet de contrôler l'atmosphère) où l'on place l'échantillon, d'un four permettant de faire varier la température, d'une microbalance qui est placée sous flux d'argon (gaz inerte) qui agit comme une barrière empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, d'un thermocouple afin de mesurer la température et d'un système informatique pour le pilotage et l'enregistrement des données.

Les analyses ATG ont été effectuées sous atmosphère argon avec un débit de 40 mL/min et une vitesse de chauffe de 20 °C/min. Ces mesures permettent de connaître la température à partir de laquelle un composé voit sa masse varier (e.g. suite à la dégradation du liquide ; adsorption de LI). Des exemples de thermogrammes ATG sont présentés (figure 7).

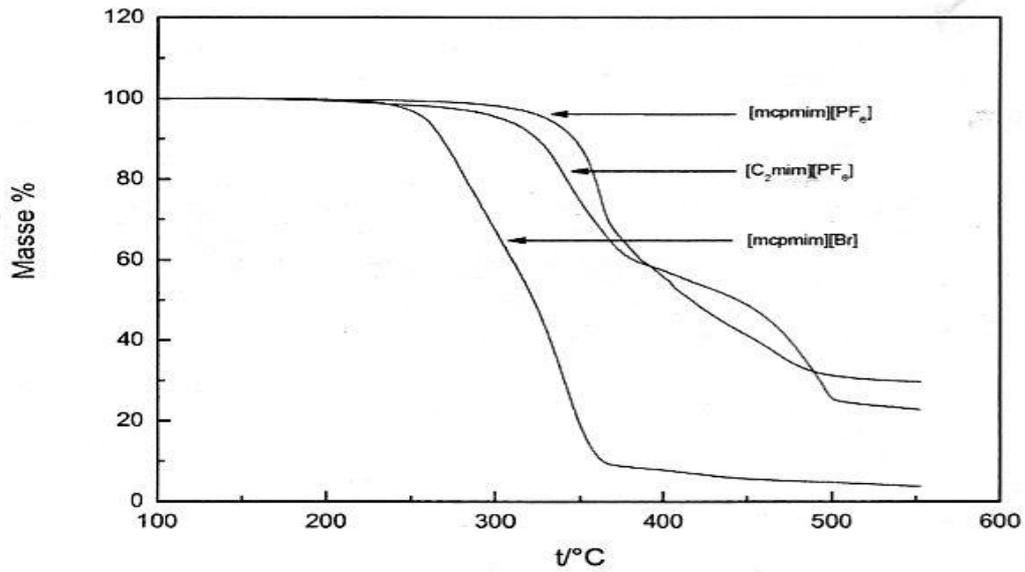


Figure 7-Exemple de courbe ATG confirmant de la dégradation des liquides ioniques.

II.2-3-4- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Nous avons utilisé un appareil DSC de la société TA Instruments model 2920 (figure 8).

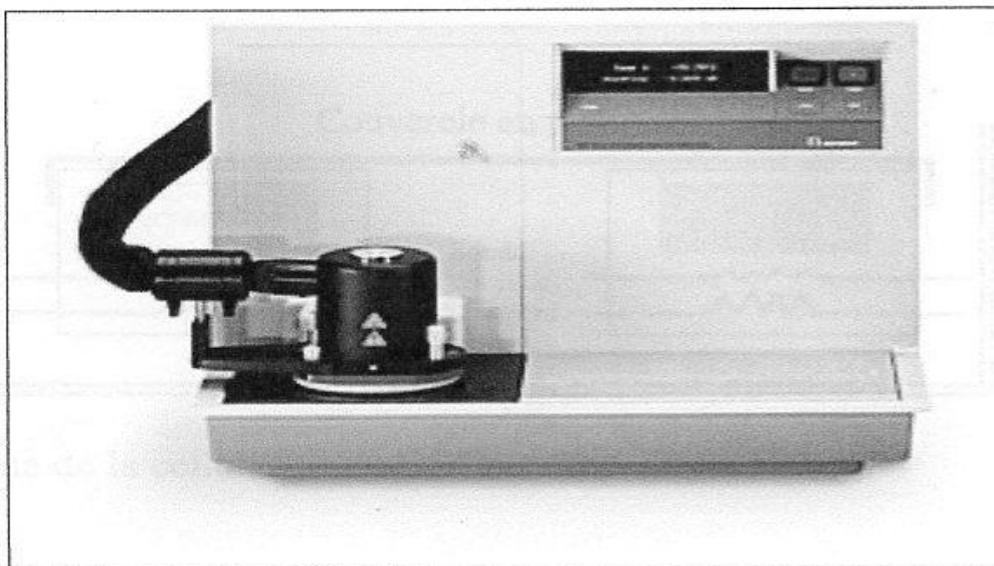


Figure 8- DSC TA Instruments 2920 CE.

Ce calorimètre est composé d'une cellule de mesure à une seule cavité avec deux plateformes de thermocouples (plateforme pour capsule de référence et plateforme pour capsule à échantillon), voir le schéma de la cellule de four DSC (figure 9).

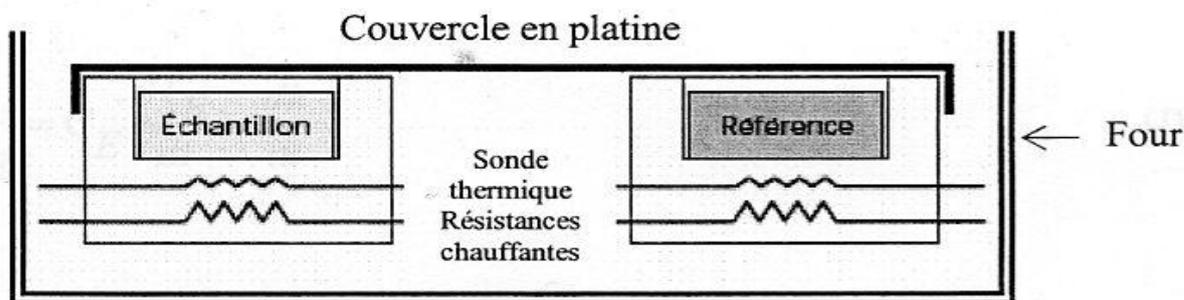


Figure 9-Schéma de la cellule de four DSC

L'appareille est piloté par un ordinateur muni un logiciel d'utilitaire TA Instruments control, et les thermogrammes obtenus sont analysés par un logiciel de traitement données de TA Universal Analysis.

La DSC est à programmation linéaire en température selon l'équation : $T = T_i + t (dT/dt)$

avec T_i température initiale ($^{\circ}\text{C}$) ; t , temps (minutes) ; $(dT/dt) = b$, la vitesse de programmation de température ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Le calorimètre mesure directement les échanges thermiques qui ont lieu entre, d'une part, le bloc thermostatique et, d'autre part, chacun des creusets (échantillons et référence).

II.2-3-4-1-Principe de mesure du DSC

Un système qui subit une transformation de phase sous l'effet de la chaleur, voit sa température évolué différemment de celle d'un matériau inerte à la chaleur. En conséquence dans un calorimètre différentiel, on mesure la différence de température (ΔT) qui s'établit entre le matériau qui subit la transformation (échantillon) et le matériau inerte ou bien le creuset vide (la référence).

La chaleur échangée au cours de la transformation est définie comme suit:

$$Q = m.C_p.\Delta T \quad (\text{I-8})$$

avec :

Q, quantité de chaleur échangée (J) ; ΔT , différence de température (K) ; C_p , capacité thermique massique ($J.K^{-1}.g^{-1}$) ; et m, masse de l'échantillon (g) ;

Les effets thermiques liés à différentes perturbations (environnement de calorimètre ; régulation de température) dans la calorimétrie différentielle, sont compensés par un montage différentiel où sont mesurés les échanges thermiques entre les deux creusets échantillon (E) et référence vide (R). Des dispositifs thermoélectriques mesurent la différence de température ΔT entre les deux creusets (TE-TR), ainsi que les différences de température (TE – T) et (TR-T) entre chacun des creusets et l'enceinte thermostatique du calorimètre.

II.2-3-4- 2-Étalonnage du DSC

L'étalonnage de l'appareil est procédé dans les mêmes conditions opératoires que les analyses effectuées, en utilisant de l'indium ultra pur. En effet, selon la littérature, l'étalonnage de l'appareil doit être effectué avec des matériaux de référence comme, le galium, le bismuth, l'aluminium, le zinc, l'étain ou l'indium, à condition que ces matériaux soient de grande pureté. L'étalonnage du DSC est effectué comme détaillé de le paragraphe suivante :

II.2-3-4-2-1- Étalonnage de la ligne de base

Pour réaliser l'étalonnage de la pente de décalage de la ligne de base, la cellule vide du DSC doit être chauffée dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser, c'est-à-dire dans le même intervalle de température et la même vitesse de chauffage. Nous présentons sur la figure 10, l'allure générale de la courbe d'étalonnage de la ligne de base. Cette figure montre deux courbes de flux de chaleur correspondant à un chauffage réalisé dans l'intervalle de 25 à 400 °C. Cet étalonnage permet ainsi de déterminer la pente de décalage requise pour aplanir la ligne de base et réduire à zéro le signal de flux de chaleur.

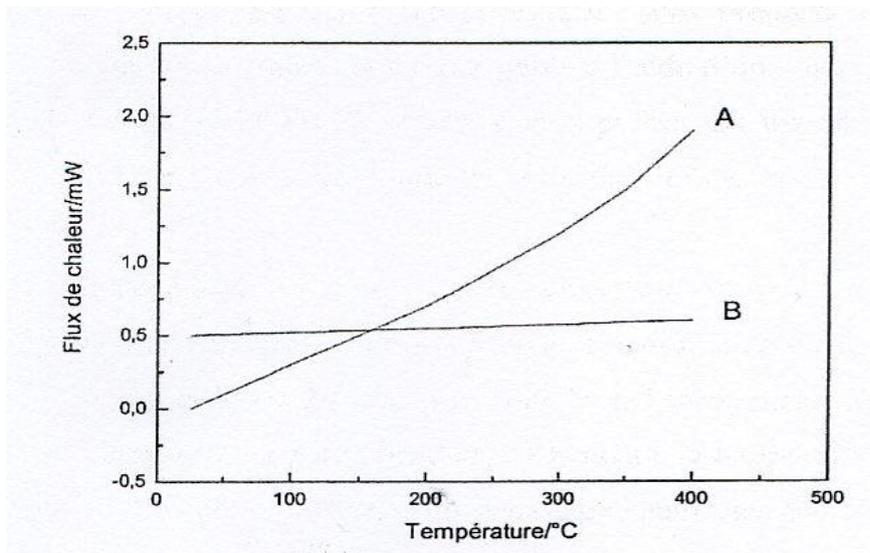


Figure 10-Allure de la courbe d'étalonnage de la ligne de base (A) Courbe de chauffage et (B) ligne de base corrigée.

II.2-3-4-1-2-Étalonnage de la cellule de mesure

Pour étalonner la cellule de mesure, l'indium (matériau de référence pour nos mesures) est chauffé jusqu'à sa température de fusion, c'est-à-dire à 156°C. Ainsi nous mesurons la chaleur de fusion de l'indium, cette valeur est comparée à celle de la littérature. Le rapport entre ces deux valeurs détermine la constante d'étalonnage de la cellule de mesure.

Pour avoir un bon étalonnage, il est nécessaire que l'expérience soit répétée deux fois : dans une première expérience le matériau d'étalonnage est placé sur le port échantillon, et dans la seconde expérience ce matériau est placé sur la plateforme de référence de la cellule, voir le schéma de la cellule de mesure (Fig. 9).

II.2-3-4-1-3-Étalonnage en température

Pour effectuer cet étalonnage, le matériau de référence, i.e. l'indium, est chauffé jusqu'à sa température de fusion. Ensuite, la température mesurée est comparée avec celle de la littérature. D'autres matériaux solides de haute pureté peuvent être utilisés à cet effet.

II.2-3-4-3-Préparation des échantillons

Les échantillons, corps purs ou mélange binaire, sont préparés dans des capsules en aluminium (voir figure 11). Ces dernières sont par la suite, pesées à l'aide d'une balance de type Mettler AE 160 d'une précision de $\pm 0,001$ g, puis serties sous presse. La masse de l'ensemble des échantillons varie entre 2 et 10 mg, en fonction de la densité des composés analysés et du volume de la capsule.

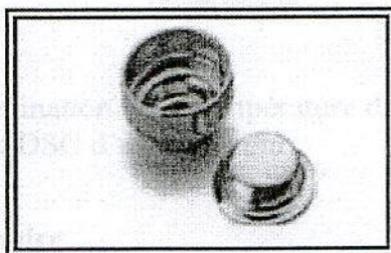
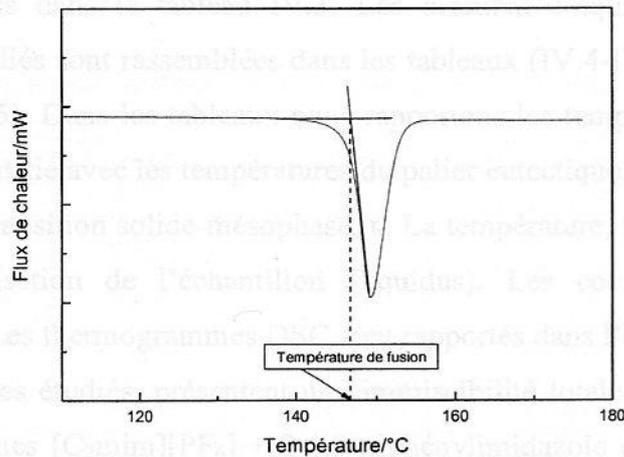


Figure 11- Capsules hermétiques en aluminium utilisées

L'échantillon est ensuite placé dans le four du DSC et chauffé jusqu'à la température de fusion la plus élevée des deux composés, la vitesse de chauffage est fixée à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pour bien homogénéiser l'échantillon ce dernier est maintenu dans les conditions isotherme durant 30 minutes. Par la suite l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante, puis placé pendant 24 heures à la température de -10°C , pour une recristallisation totale. Ensuite on effectue un deuxième chauffage qui sert à déterminer les paramètres des diagrammes d'équilibre liquide- solide. Les mesures sont effectuées sous argon avec un débit de $25\text{mL}/\text{min}$, la plage de la température de chauffe étant de l'ambiante à 250°C .

II.2-3-4-4-Exploitation des thermogrammes du DSC

Le thermogramme d'un corps pur présente un seul pic. La température de fusion est déterminée par l'intersection de la tangente de début du pic de la fusion avec la ligne de base, comme illustré sur la figure 12.



Figur 12 -Détermination de la température de fusion à partir d'un thermogramme DSC d'un corps pur.

II.2-3-5– Granulométrie Laser

La figure 14 représente le schéma du granulomètre Malvern 4800. Cet appareil est basé sur la spectroscopie de corrélation de photons (PCS). Cette technique est adaptée pour des particules suffisamment petites pour que l'effet de l'agitation thermique y soit important, voir prépondérant.

Fondé sur la mesure du mouvement Brownien, c'est à- dire le mouvement aléatoire des particules, la technique de corrélation de photons permet la mesure de la vitesse de déplacement des particules, le calcul du coefficient de diffusion et par conséquent de déduire le rayon hydrodynamique par la loi de Stokes-Einstein.

La granulométrie laser est sensible au volume des particules comme le tamis est sensible à la masse des particules.

Un faisceau laser parallèle de 18 mm de diamètre est obtenu en collimatant un faisceau issu d'un tube à gaz hélium- néon. Ce tube laser émet une lumière rouge de faible puissance et sans danger avec les caractéristiques suivantes : $P = 35 \text{ mW}$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, (produit par un laser fabriqué par la société Spectraphysics).

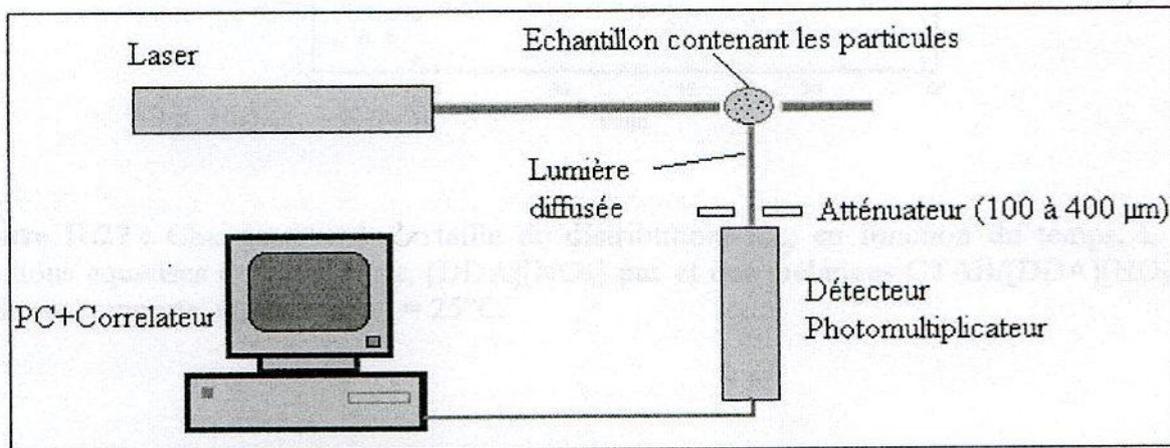


Figure 13- Schéma du granulomètre Malvern 48000.

Les particules qui sont à étudier d'abord diluées puis mises en circulation dans une cellule appropriée. Les particules éclairées par la lumière laser dévient la lumière de son axe principal. La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer avec précision la taille des particules. Ainsi les particules de grosse taille dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules au contraire dévient des quantités infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus large [16, 7, 17, 14,19].

Dans la granulométrie laser Malvern 4800, les photons diffusés avec a un angle de 90° par rapport au faisceau incident arrivent sur une photo détectrice qui transforme le signal lumineux en signal électrique et l'envoie au correcteur. Les données PCS sont analysées par un programme de traitement des données (PCS version 1.36 Software) qui nous permet d'obtenir la valeur moyenne de r en utilisant la méthode de Cotin.

L'analyse est faite simultanément sur l'ensemble des particules circulant devant le faisceau laser. Le résultat du calcul est représenté sous forme d'histogramme et caractérisé le plus souvent par un diamètre médian, un diamètre moyen et un coefficient de variation.

La mesure de la taille moyenne des particules a été obtenue en utilisant la fonction d'auto corrélation de la lumière diffusée avec une granulométrie Malvern 4800. Un spectrophotomètre de corrélation de photon Malvern 7032 (Malvern Instruments) a été utilisé. Le rayon moyen des particules, r_{moy} , et le $kcps$ (paramètre relié à l'intensité de la lumière

diffusée est proportionnel au nombre et à la taille des particules en solution) est enregistré pendant 20 à 60 minutes [16, 7, 17,14].

Les échantillons ont été préparés par ajout de nanoparticules dans l'eau en faibles concentrations (à environ 0,1 g/L), puis passés aux ultrasons (Martin Walter Powersonic MW 600 GTI) a une puissance de 240 W pendant 60 minutes afin de diminuer l'agrégation des nanoparticules entre elles. Ainsi Une suspension de nano particules a été préparée. Les mesures sont effectuées à la température ambiante et l'appareil ne nécessite aucune calibration avant mesure.

Pour étudier l'adsorption des liquides ioniques sur les nanoparticules, nous avons procédé de manière identique à celle des nanoparticules non couvertes par le LI. La durée de la mesure a été fixée également à 60 minutes.

La taille des nano particules commerciales ainsi que celles des agrégats obtenus à l'issue de l'adsorption des liquides ioniques sur les nano particules sont mesurées dans l'eau (1,0 g. L⁻¹). D'après nos résultats, nous constatons que la taille des nano particules mesurées dans l'eau est nettement supérieure à celles des nano particules anhydre mesurées par MEB.

II.2-3-6- Microscope électronique à balayage (MEB)

Les caractéristiques du (M.E.B.). L'appareil utilisé est un (MEB FEG) de laboratoire LETAM (aujourd'hui LEM3) de Metz.

Le FEG (Fiel Emission Gun) est une source électronique à effet de champ dont la performance est supérieur au M.E.B classique à filament de tungstène. Le microscope utilisé est un modèle ISM 6500F de caractéristiques suivantes :

Résolution : 1.5 nm à 15 kV et 5.0 nm à 1 kV.

Grossissement : 10 à 500000 Fois.

Tension d'accélération : 0.5 à 30 kV.

Rotation platine : 360°.

Tilt : de -5° à +73°.

Les échantillons sont déposés sur une pastille de carbone et sont introduites dans la chambre du microscope. Les mesures sont effectuées sous un vide de 10⁻⁵ Pa. Les clichés obtenus pour

les particules anhydres avant adsorption de liquides ioniques à leur surface sont comparés à ceux obtenus après adsorption.

La taille des NPs commerciales utilisées à l'état anhydre est en accord avec les observations par MEB, toute fois il faut prendre en compte la taille moyenne des grains puisque les particules n'ont pas toutes la même taille (figures 14 et 15).

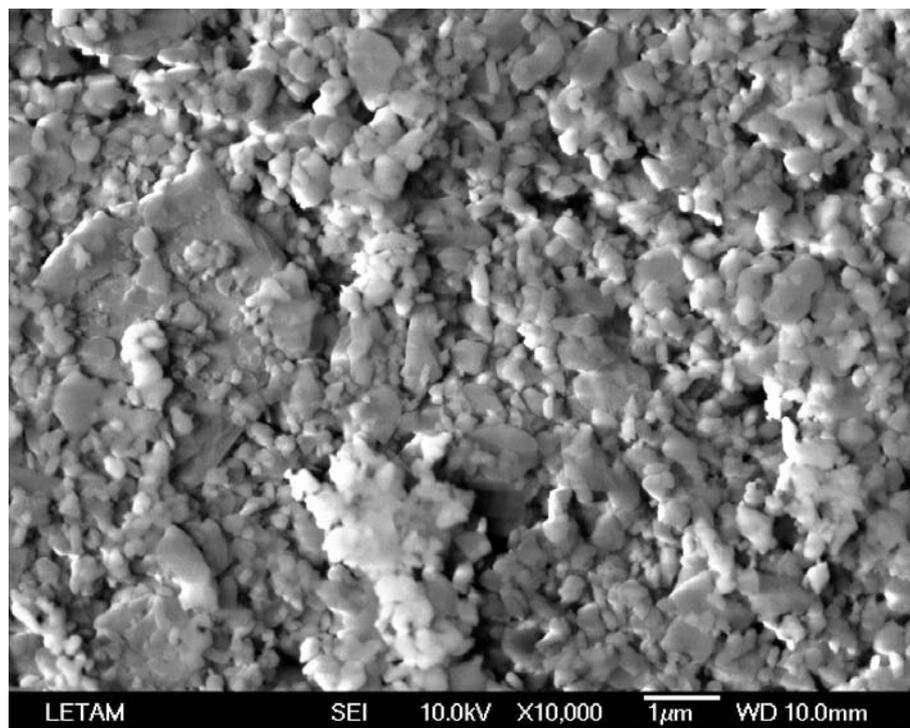


Figure 14- Image MEB de Al₂O₃ anhydre (x10000)

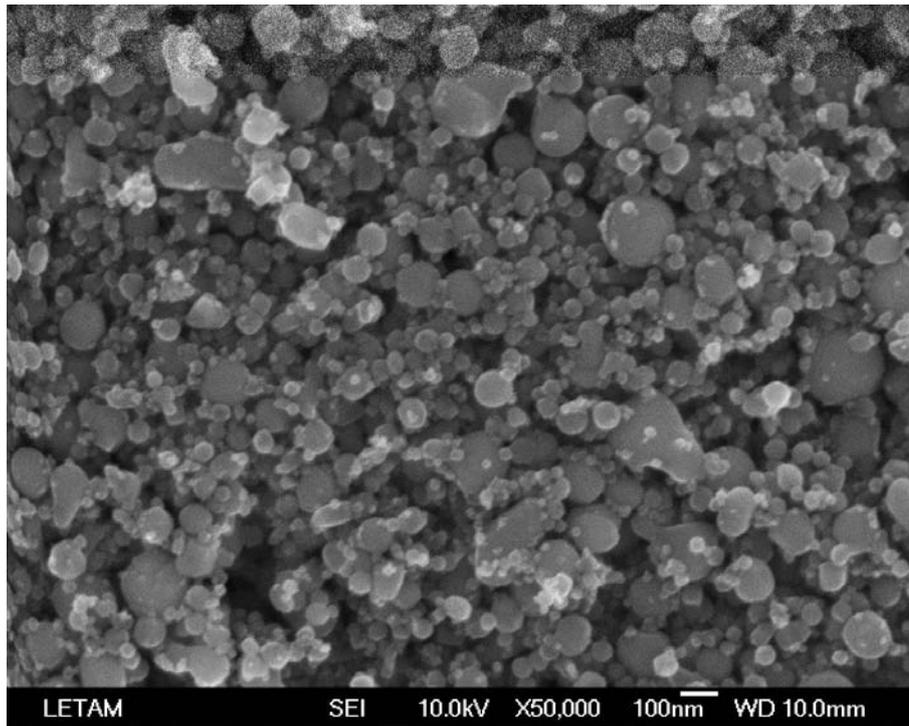


Figure 15- Image MEB de TiO₂ anhydre (x50000) LI (x50000)

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET

DISCUSSIONS

III.1- Agrégation de NPs

Pour mieux comprendre la dispersion des NPs en solution aqueuse , nous allons étudier l'agrégation de NPs.

III.1.1- Agrégation de NPs

La taille des NPs et d'oxydes de métaux commercialisées se situe dans la fourchette 10 -100 nm. Une des conséquences de faibles tailles de NPs est une valeur élevée de leur surface spécifique et du taux de molécules à la surface. Ces grandeurs sont illustrées aux figures 16 et 17. Une surface spécifique importante et une grande énergie de surface sont à l'origine de la propension de NPs à former des agrégats en solution. Il faut souligner le fait que l'agrégation ne diminue pas la surface spécifique des NPs. En effet l'espace intérieur des agrégats est disponible aussi bien pour le soluté que pour le solvant.

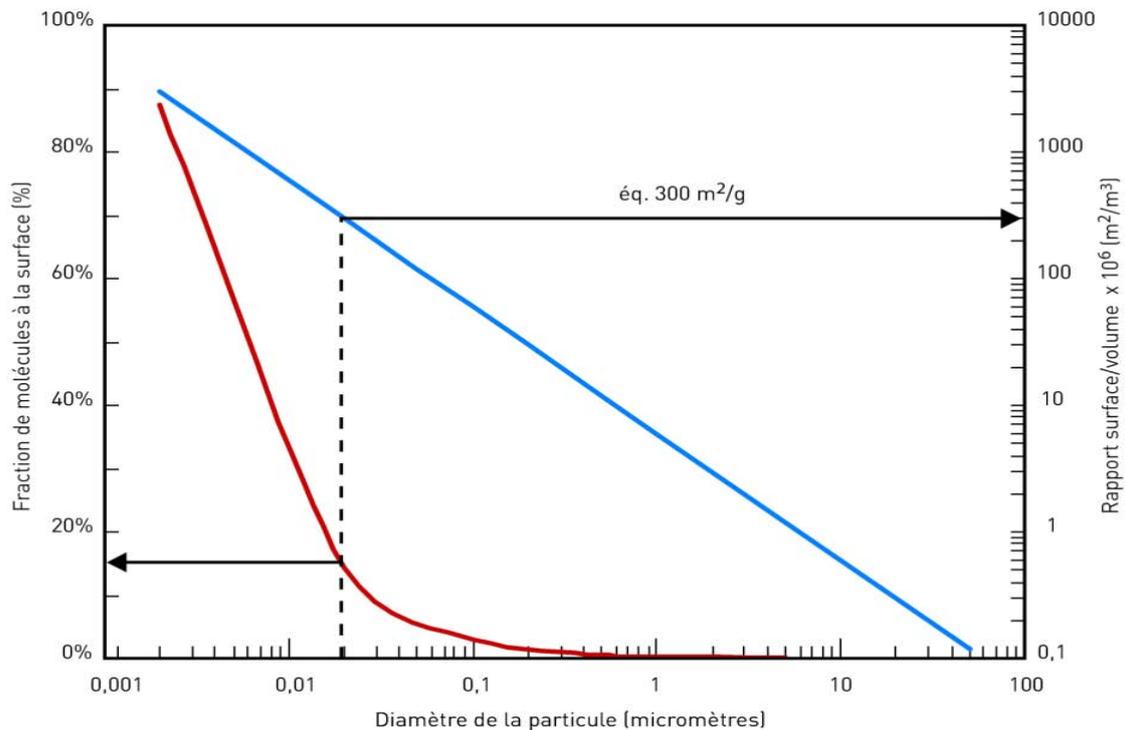


Figure 16- La fraction de molécules à la surface en fonction de la taille de NPs et le rapport du nombre de molécules [surface /volume] dans les NPs [89]

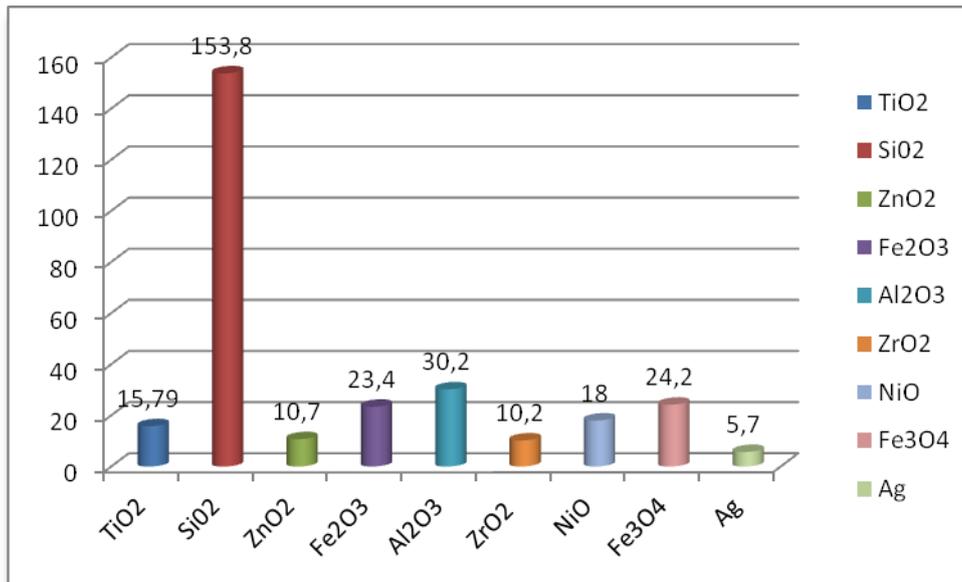


Figure 17- Surface spécifique de NPs étudié (m².g⁻¹) calculée en utilisant les tailles de NPs annoncées par le fabricant : TiO₂ (100 nm), ZnO (100 nm), Fe₂O₃ (50 nm), Al₂O₃ (50 nm), ZrO₂ (100 nm), NiO (50 nm), Fe₃O₄ (50 nm), Ag (100 nm), SiO₂ (10-20 nm).

Nous présentons ci-dessus l'étude de la taille des agrégats de différents NPs de métaux et d'oxydes de métaux en solutions aqueuses et organiques. Toutes les expériences ont été effectuées avec la concentration de NPs de 0,1 g.L⁻¹. Les mesures ont été menées à l'aide de la technique DLS en utilisant un dispositif décrit précédemment. Tous les mélanges ont été préparés de la même façon en agitant vigoureusement les NPs avec solvant. Les mesures ont été effectuées 1h après la préparation des échantillons à l'exception de SiO₂ pour lequel nous avons observé une forte agrégation.

III.1.1.1- Agrégation de NPs en solutions aqueuses

La taille moyenne des agrégats observée immédiatement après préparation de la solution est de 579.3 nm, tandis que la taille initiale de NPs annoncé par le producteur était 10-20 nm. Cela montre que SiO₂ est fortement agrégé en solutions aqueuses. La suspension n'est pas stable et la taille d'agrégats croît rapidement. Ci-après nous présentons les histogrammes correspondant à l'agrégation après 5, 10 et 15 min. Pour empêcher l'augmentation de la taille moyenne d'agrégats il faut rajouter des stabilisants adaptés aux NPs.

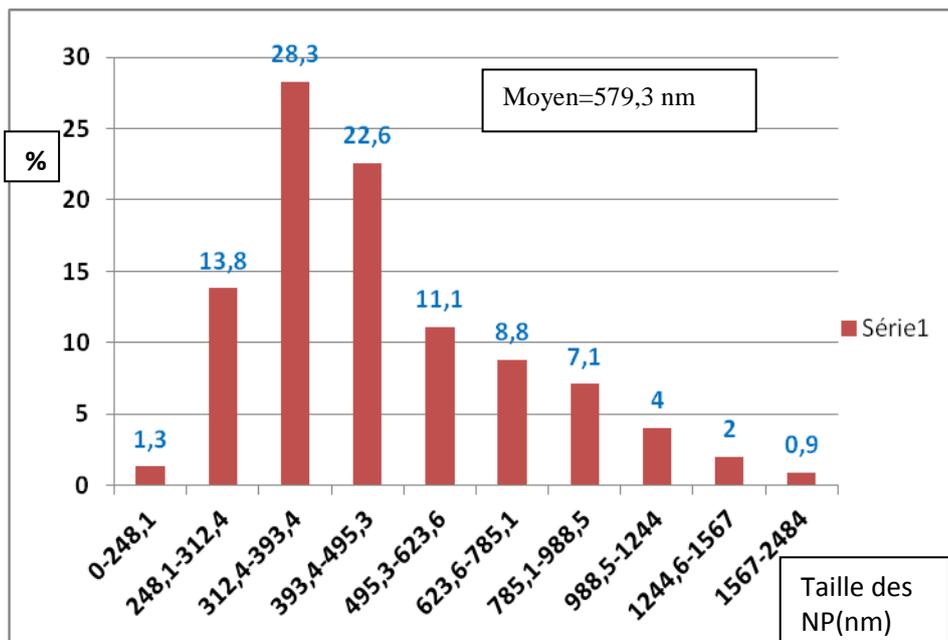


Figure 18- Histogramme de tailles d'agrégats de NPs de SiO₂ dans l'eau (1,0 g.L⁻¹).

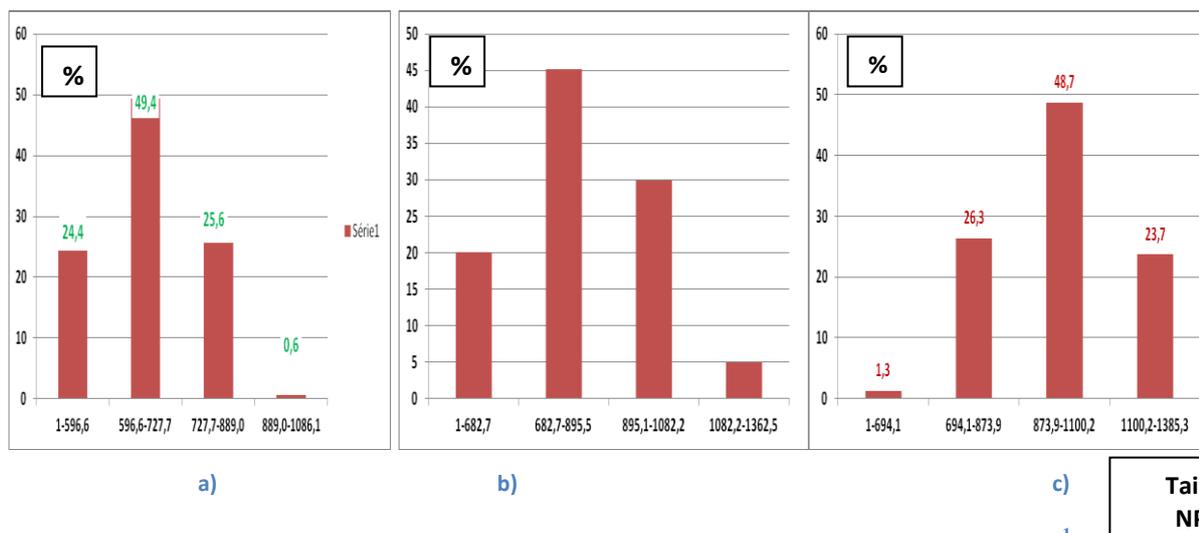


Figure 19- Histogramme de tailles d'agrégats de NPs de SiO₂ dans l'eau (1,0 g L⁻¹) :

- a) après 5 min – taille moyenne = 738,3 nm;
- b) après 10 min – taille moyenne = 915,6 nm
- c) après 15 min – taille moyenne = 1103 nm.

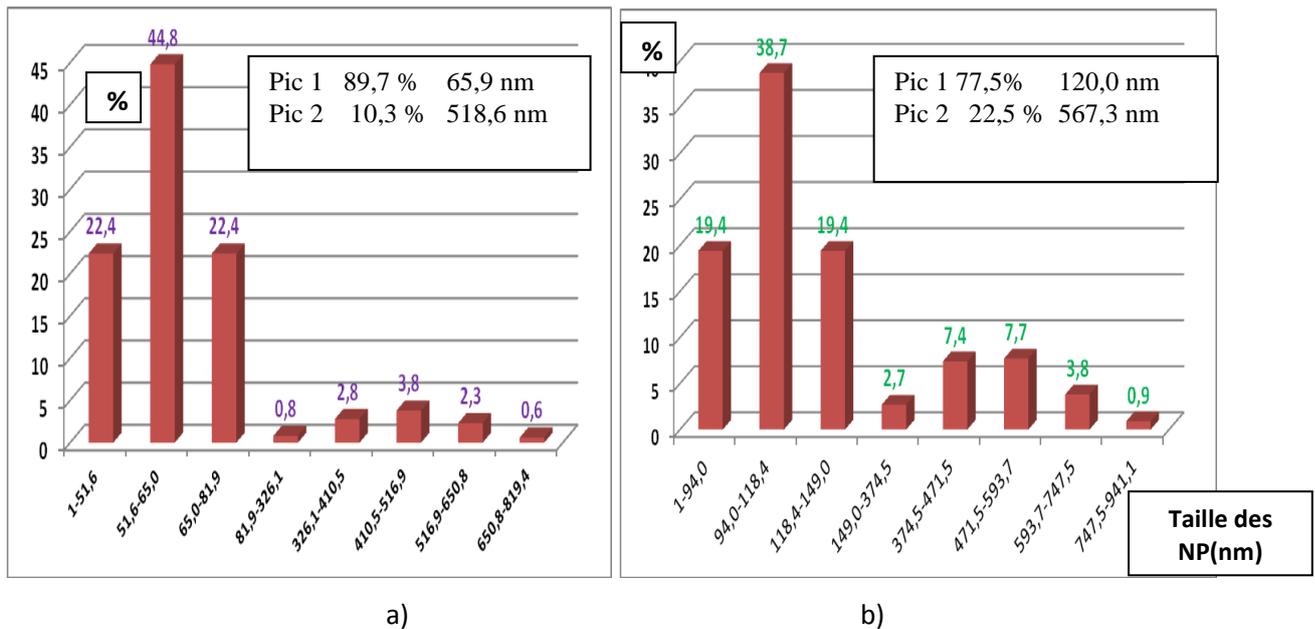


Figure 20- Histogramme de tailles d'agrégats dans l'eau de NPs de
a) TiO₂ (1,0 g.L⁻¹),
b) ZnO (1,0 g.L⁻¹).

Aussi bien les NPs de TiO₂ que de ZnO (taille de deux oxydes annoncée par fabricant <100 nm) s'agrègent moins vite en solution aqueuse – Pour TiO₂ seulement 10 % de NPs forment des agrégats de 500 nm, pour ZnO on constate que 22% de particules sont agrégées.

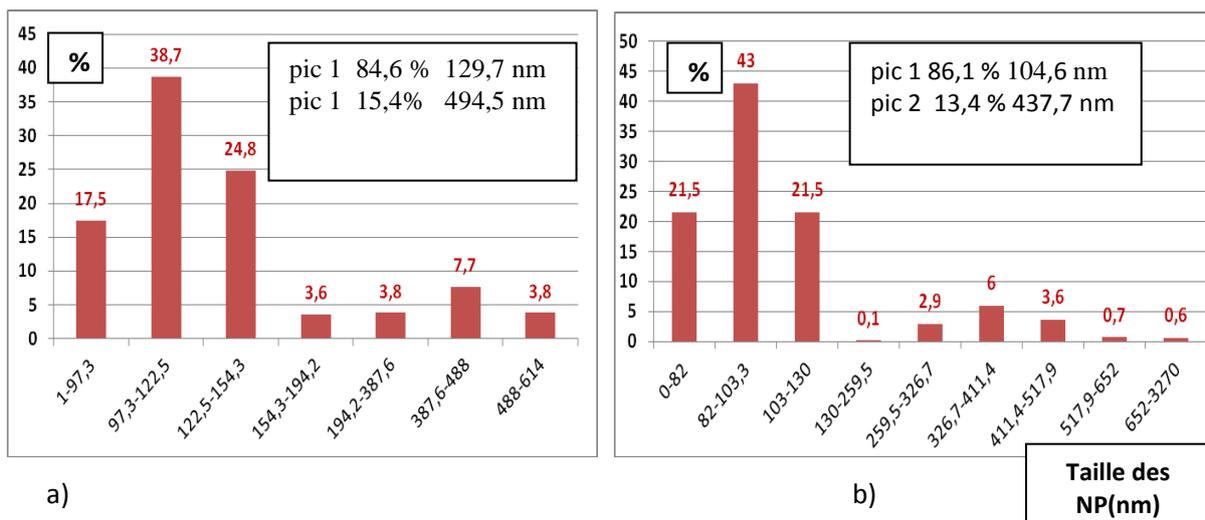


Figure 21- Histogramme de tailles d'agrégats dans l'eau de NPs de
a) Ag (1,0 g.L⁻¹),
b) Fe₂O₃ (1,0 g.L⁻¹).

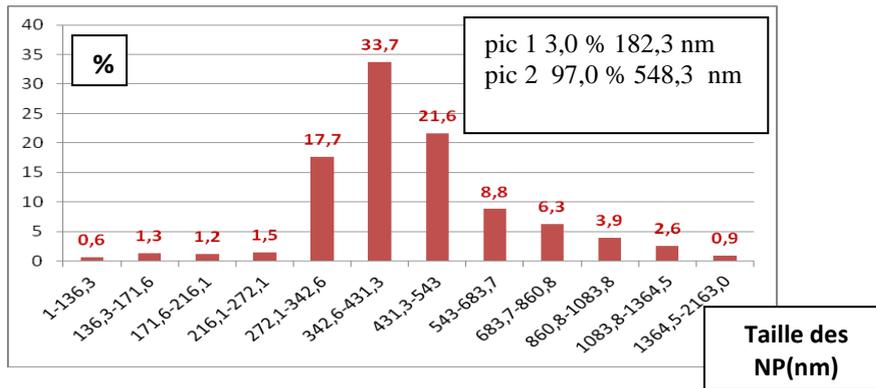


Figure 22- Histogramme de tailles d'agrégats de NPs de Al₂O₃ dans l'eau (1,0 g.L⁻¹).

NPs de Al₂O₃ sont presque entièrement (97%) agrégées en agrégats dont la taille moyenne est de 548 nm.

III.1.1.2-Agrégation des NPs dans le n-heptane

NPs s'agrègent facilement dans le n-heptane due à l'incompatibilité de la surface hydrophile des nanoparticules d'oxydes métalliques [41] avec un solvant apolaire. On observe la formation des très gros agrégats floculant et formant un dépôt.

Pour obtenir une dispersion stable de NPs il faudrait convertir la surface hydrophile des nanoparticules d'oxydes métalliques en surface hydrophobe en ajoutant des additifs appropriés [41].

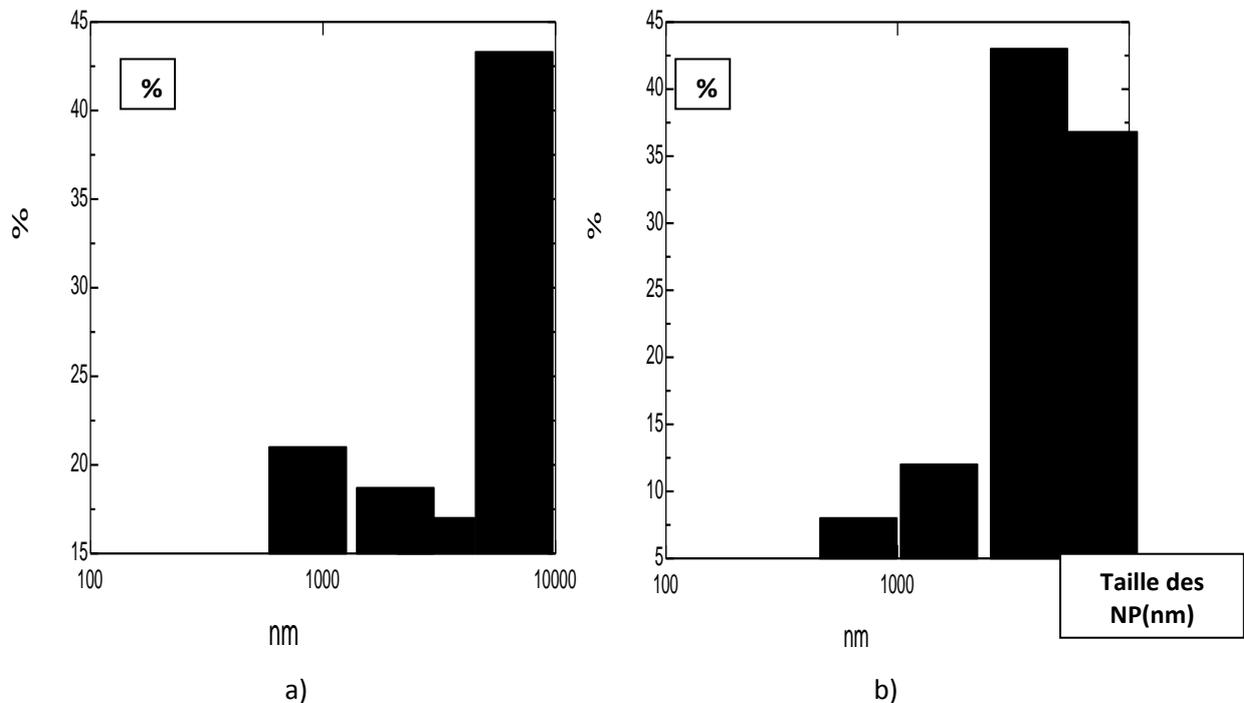
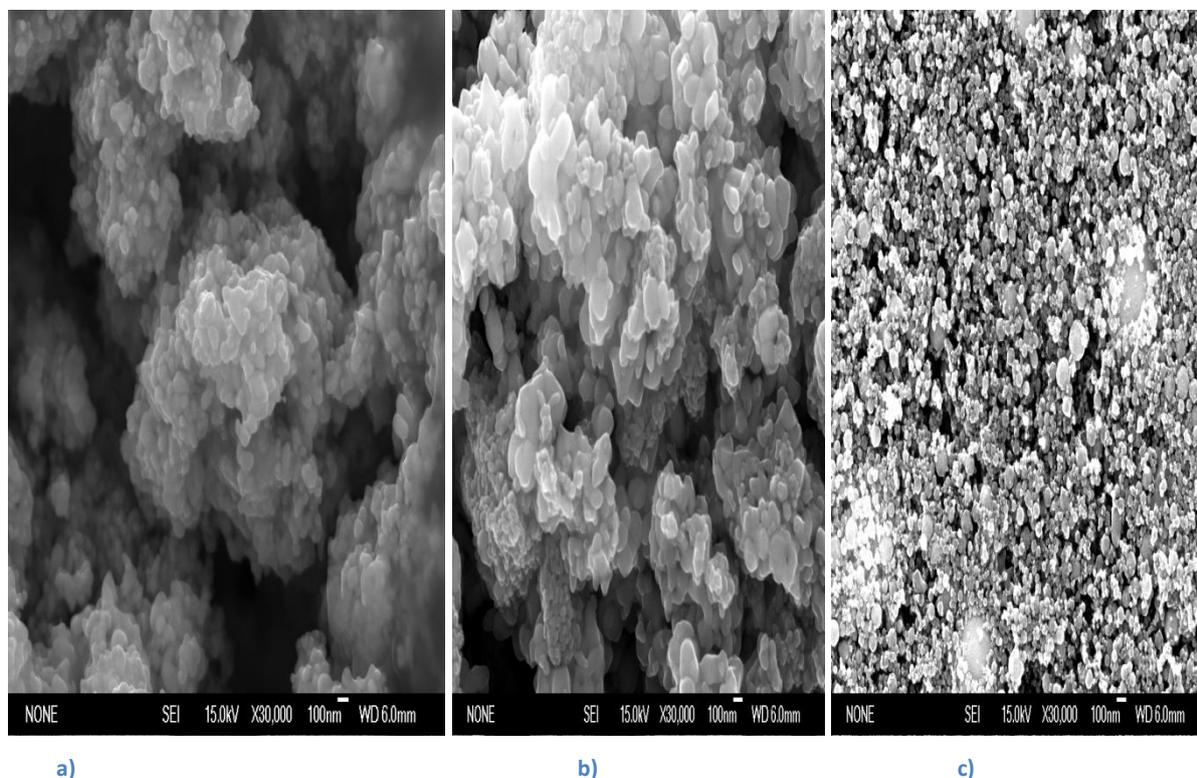


Figure 23 - Histogramme de tailles d'agrégats dans n-heptane de NPs de a) TiO₂ (1,0 g.L⁻¹), b) ZnO (1,0 g.L⁻¹).

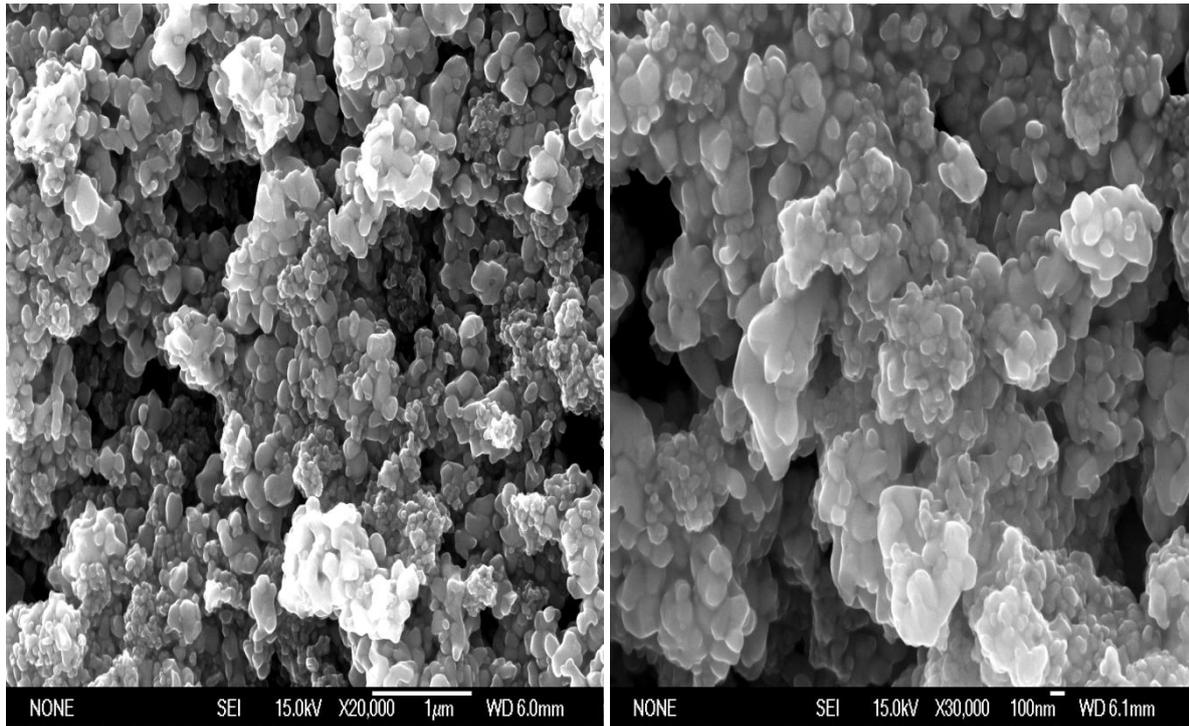
III.1.1.3 -L'étude MEB de NPs et NPs/LI

Avant de passer à l'utilisation de nanopoudres NPs/LI à l'extraction nous présentons plusieurs images MEB de NPs et NPs/LI.

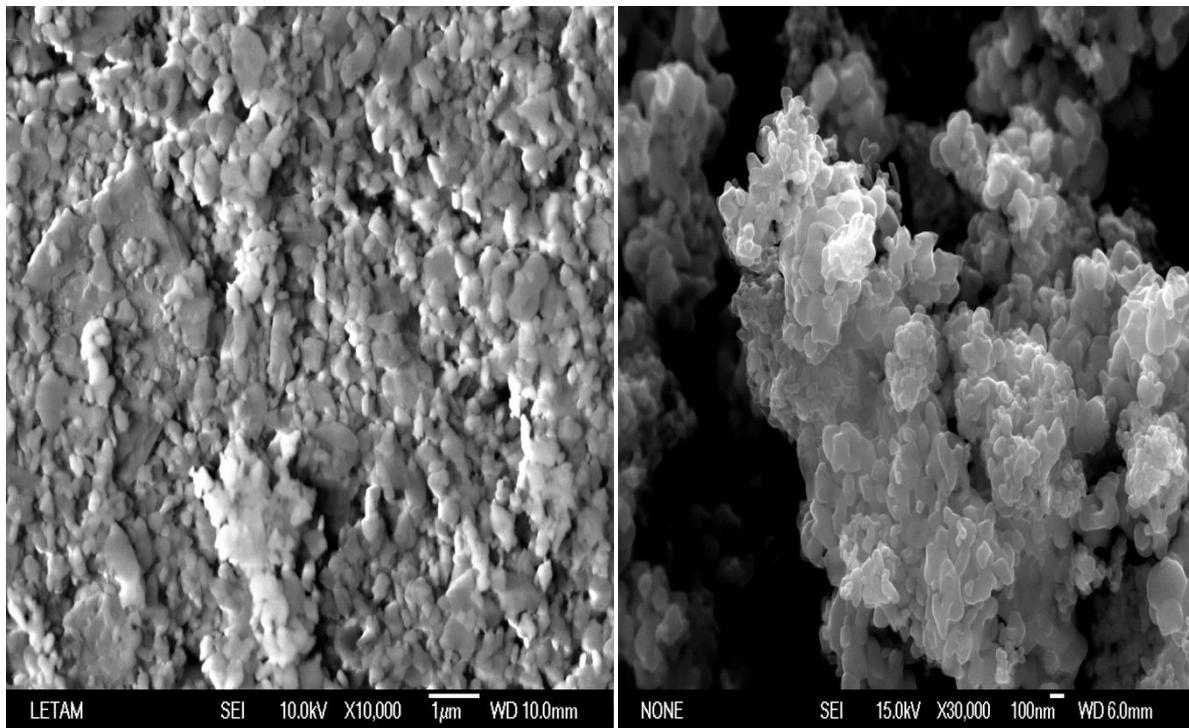


**Figure 24- Les images MEB de NPs de a) Ag;b) TiO₂;
c) Fe₂O₃enrobées de [OMIM] [NTf₂].**

Figure 24 présente les images MEB de NPs enrobées d'un LI qui a été utilisé dans la méthode III d'extraction. Le LI utilisé était [OMIM] [NTf₂] et NPs Ag (a), TiO₂ (b), et Fe₂O₃ (c). Ces images peuvent être comparées avec les images MEB de poudres séchées présentées à la figure 26 pour TiO₂(a) et Al₂O₃(b). La poudre de TiO₂ et TiO₂/[OMIM] [NTf₂] présentant une morphologie similaire. La poudre TiO₂/[OMIM] [NTf₂] est composée de grains plus réguliers et plus distincts. Les poudres de NPs séchées ont tendance à s'agglomérer et à former des ensembles compacts. Cependant, la morphologie des poudres NPs/LI dépend de deux composés de ces clusters. Comme le montre Les figures 24 b et 25 a-b les NPs de TiO₂ enrobées de 3 LI différents. La structure de la poudre est différente dans chacun des cas. Nps de plus faible taille et les moins "collée" on observe dans le cas de Fe₂O₃/[OMIM] [NTf₂]



a) b)
Figure 25- Les images MEB de NPs de TiO_2 enrobées de
a) [OMIM] [Cl];
b) [BMIM] [BF₄].



a) b)
Figure 26- Les images MEB de NPs de
a) TiO_2 ;
b) Al_2O_3 .

III.2- Extraction à l'aide des systèmes NPs/LIs

Nous avons étudié l'extraction à l'aide de trois systèmes des NPs/LIs. Tout d'abord nous allons voir de résultats de l'extraction à l'aide de la dispersion de NPs en solution aqueuse de LI, puis l'extraction un utilisant de la dispersion de NPs dans les liquides ioniques et ensuite la dispersion de NPs enrobées de LIs.

III.2.1– Les dispersions de NPs en solutions aqueuses de LI

Le premier système extractif que nous avons étudié était l'extraction à partir d'une solution aqueuse contenant LI et une dispersion de NPs. L'extraction d'un soluté à partir d'une telle solution peut se faire par l'adsorption à la surface de NPs. La séparation de NPs par voie de filtration ou de centrifugation permet de séparer le soluté de la solution. Les récents travaux ont montré que la présence de LI en solution permet d'améliorer sensiblement la séparation [75,70]. Dans ce chapitre nous souhaitons élucider le rôle joué par LIs dans le processus de séparation.

III.2.1.1- Agrégation de NPs en solution aqueuse de LIs.

Nous avons étudié la sorption de [BMIM][Br] à partir des solutions aqueuses par les suspensions de trois nanopoudres : Al_2O_3 ($d = 80$ nm), TiO_2 ($d < 100$ nm), and Fe_3O_4 ($d < 100$ nm). Les solutions ont été équilibrées pendant 24 h. à la température de 298 K. Ensuite, les solutions ont été filtrées et la concentration de filtrat a été déterminée par dosage potentiométrique. La distribution du LI entre la solution et les agrégats de nanoparticules a été établie à partir des changements de concentration de la solution aqueuse.

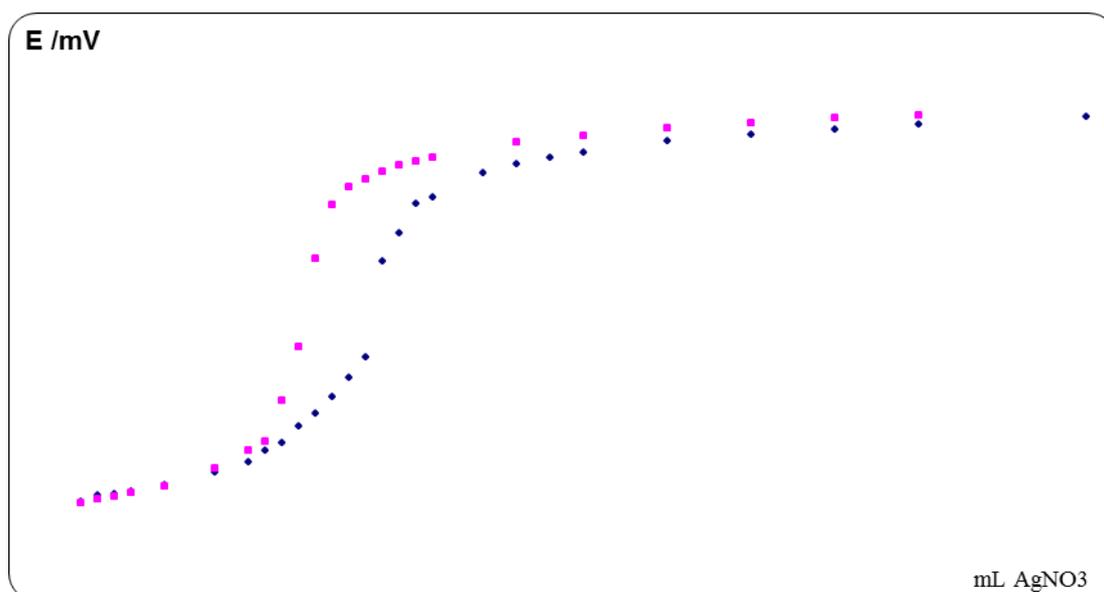


Figure 27- Courbe de dosage potentiometrique des ions Br- par AgNO₃ :
 ◆ - solution avant sorption ;
 ■ – solution après sorption de LI par NPs.

Les Nps s'agrègent en solution aqueuse et forment des clusters de taille nanométrique qui restent en suspension [3,28]. La taille des agrégats de NPs dans des solutions de [BMIM][Br] a été établie à l'aide de la technique DLS en fonction de la concentration de LI et à la concentration constante de nanopoudre étant 0,2 g·L⁻¹. La figure 28 montre la stabilité de la taille d'agrégats formés par les NPs de TiO₂ pendant une heure. La taille moyenne mesurée est de 251 +/- 14 nm ce qui confirme la formation de petits agregats de NPs primaires de TiO₂.

La présence de [BMIM][Br] en solution, (figure 28), fait augmenter la taille et la polydispersité d'agrégats. Il faut noter que la taille d'agrégats est presque constant dans l'intervalle de concentration de LI entre 7 et 13 g·L⁻¹ et qu'elle augmente rapidement à des concentrations supérieures. Les résultats similaires ont été obtenus [75] en utilisant NPs de Al₂O₃ en solution aqueuse de LIs.

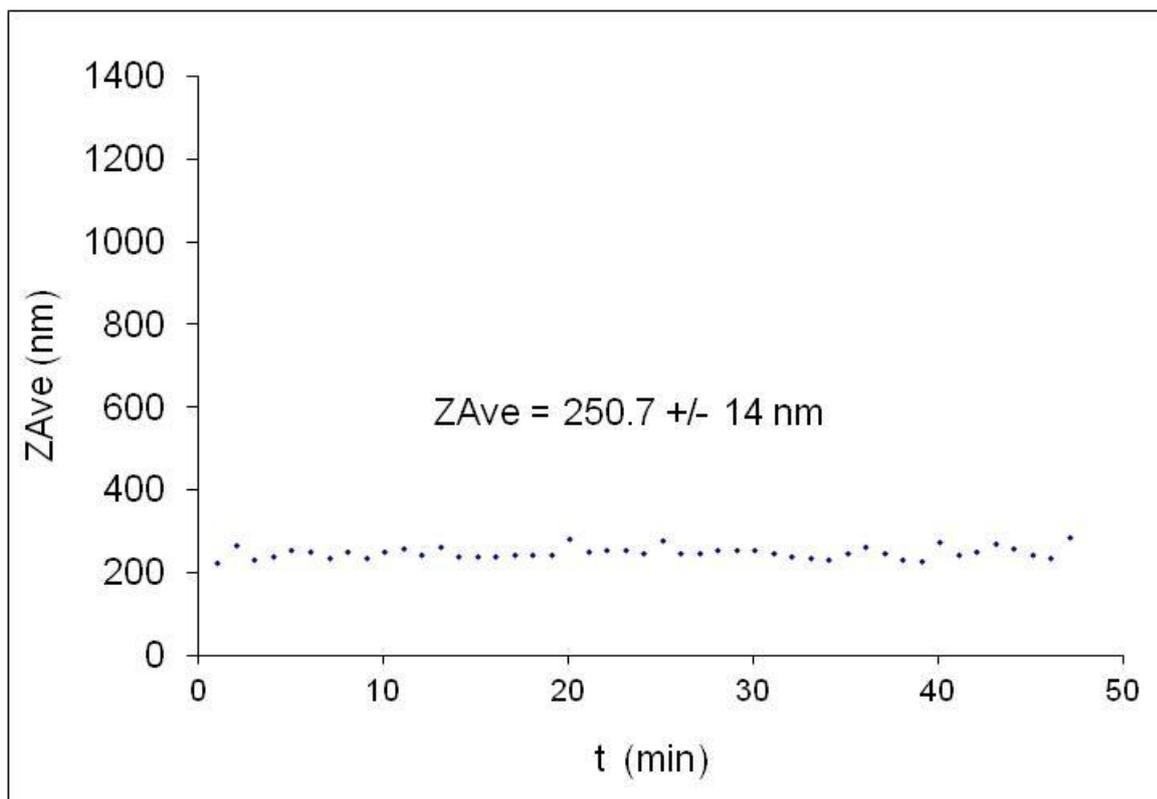


Figure 28- La taille d'agrégats de NPs de TiO_2 NP dans l'eau vs. Temps ($w_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

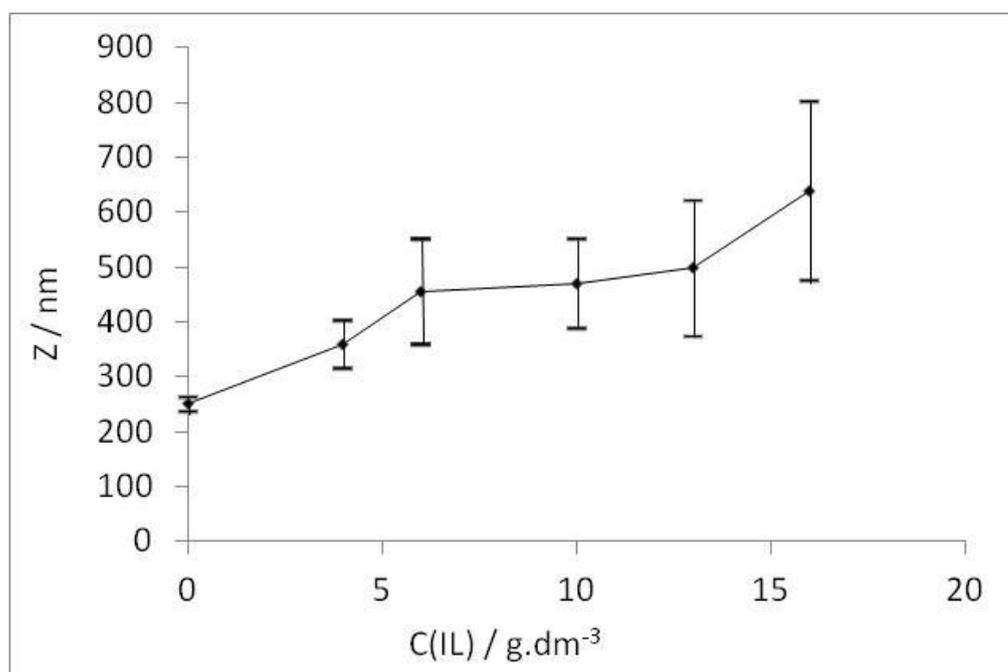


Figure 29- La taille moyenne d'agrégats IL/NP vs. la concentration de LI $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ ($0 < w_{\text{LI}} < 16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + TiO_2 NP ($w_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Isothermes de sorption de $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ sur trois nanopoudres étudiées sont présentées aux figures 29 – 31.

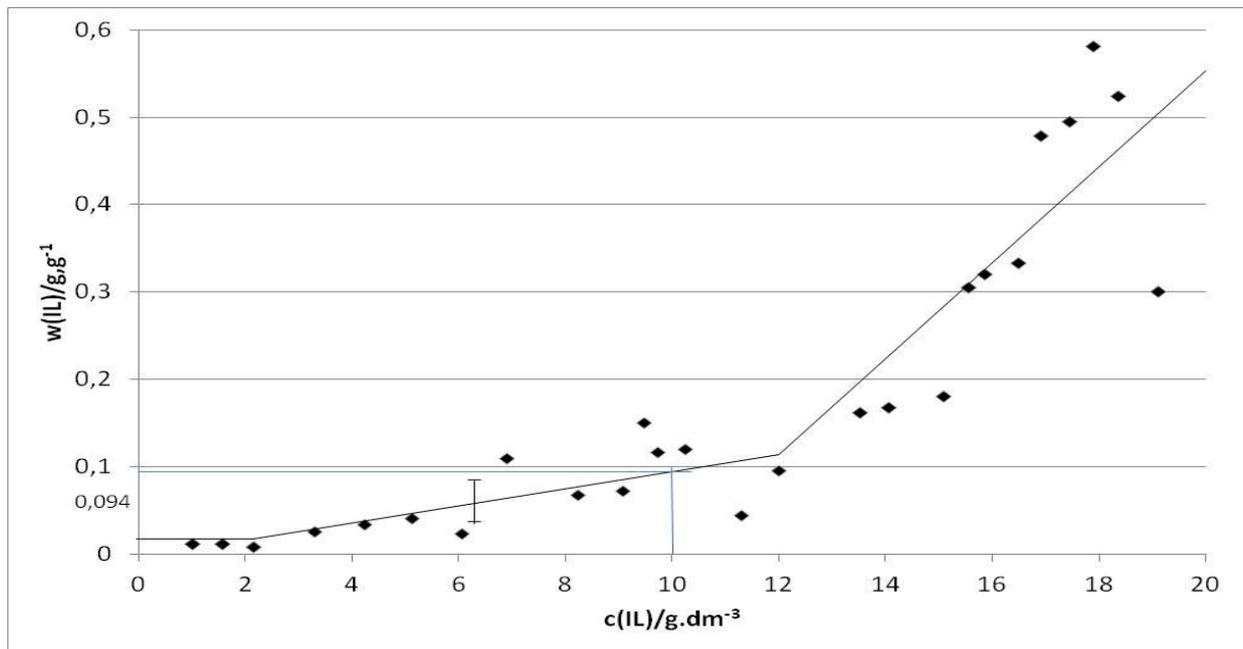


Figure 30- L'isotherme de sorption de [BMIM][Br] par des agrégats de NPs de Al_2O_3 NPs, w_{LI} ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), en fonction de la concentration de LI ($c_{\text{LI}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) à $T = 298.15$ K. Ligne droite entre $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ représente les données expérimentales avec une déviation standard de $\pm 0.02 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A la concentration de $c_{\text{LI}} = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $w_{\text{LI}} = 0.088 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

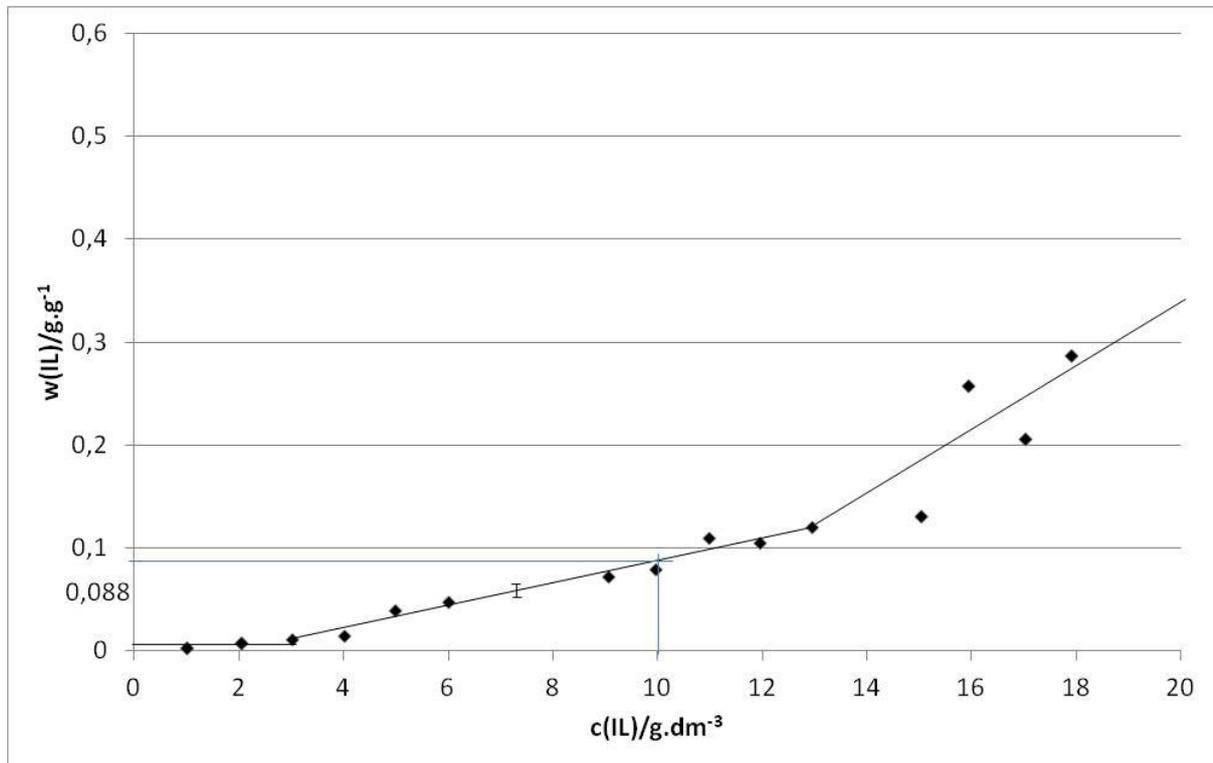


Figure 31- L'isotherme de sorption de [BMIM][Br] par des agrégats de NPs de TiO_2 NPs, w_{LI} ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), en fonction de la concentration de LI ($c_{\text{LI}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) à $T = 298,15$ K. Ligne droite entre $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ représente les données expérimentales avec une déviation standard de $\pm 0,003 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A la concentration de $c_{\text{LI}} = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $w_{\text{LI}} = 0,094 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Nous observons que les isothermes de trois nanopoudres montrent beaucoup de similitudes. A des concentrations de LI inférieures de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ la sorption de LI par des agrégats est très faible. Dans l'intervalle de concentration entre $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $11 - 14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ la retenue de LI varie linéairement avec la même pente pour trois nanopoudres étudiées. En effet, la retenue observée à la concentration de LI de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ est de $0,09 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour chacune de nanopoudres. A des concentrations supérieures à $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ la retenue croit rapidement, mais la dispersion des résultats devient considérable. Ces trois étapes distinctes correspondent probablement à des différents mécanismes de sorption de LI par les agrégats. Une très faible retenue initiale correspond à l'adsorption physique des molécules de LI à la surface de NPs. Nous croyons que la partie linéaire correspond à l'accumulation de LI dans l'espace interne d'agrégats. Finalement, une augmentation rapide de la retenue à des concentrations élevées (troisième étape) est due à la fusion des agrégats ce qui confirme l'augmentation de taille constatée à l'aide de DLS et montrée à la figure 31.

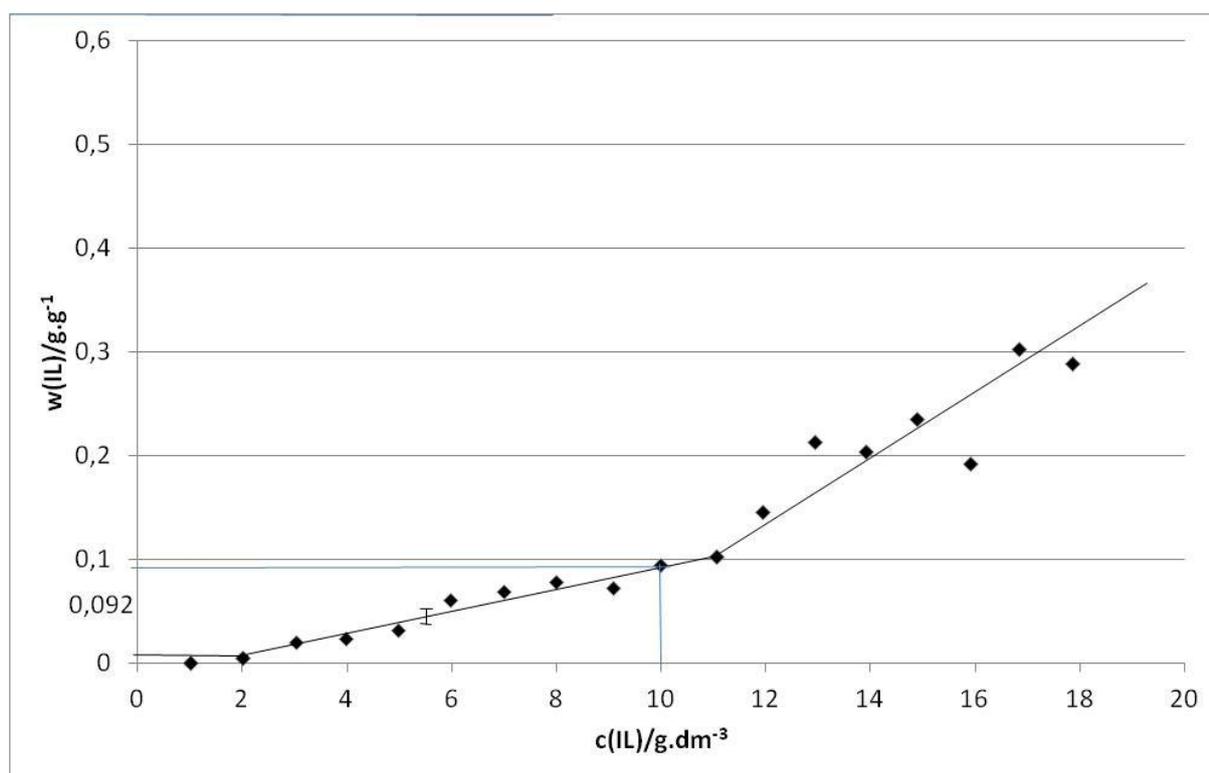


Figure 32- L'isotherme de sorption de [BMIM][Br] par des agrégats de NPs de Fe_3O_4 NPs, $w_{\text{LI}} (\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$, en fonction de la concentration de LI ($c_{\text{LI}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) à $T = 298.15 \text{ K}$. Ligne droite entre $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ représente les données expérimentales avec une déviation standard de $\pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
A la concentration de $c_{\text{LI}} = 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $w_{\text{LI}} = 0,092 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Pour mieux comprendre le mécanisme de formation des agrégats en solution aqueuse nous montrons, figure 33 a-b, des images MEB de NPs de TiO_2 .

La première figure correspond à la poudre sèche et la seconde à la poudre obtenue à partir d'une solution de $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ contenant les NPs de TiO_2 par centrifugation et évaporation de l'eau résiduelle. Les différences de taille de particules et de leur forme sont probablement dues à la présence du LI qui a été centrifugé avec les NPs ce qui confirme l'hypothèse que l'espace intérieure des agrégats est enrichie en LI. Nous observons la formation d'agrégats mixtes NP-LI qui peuvent fonctionner en tant que nanoextracteurs.

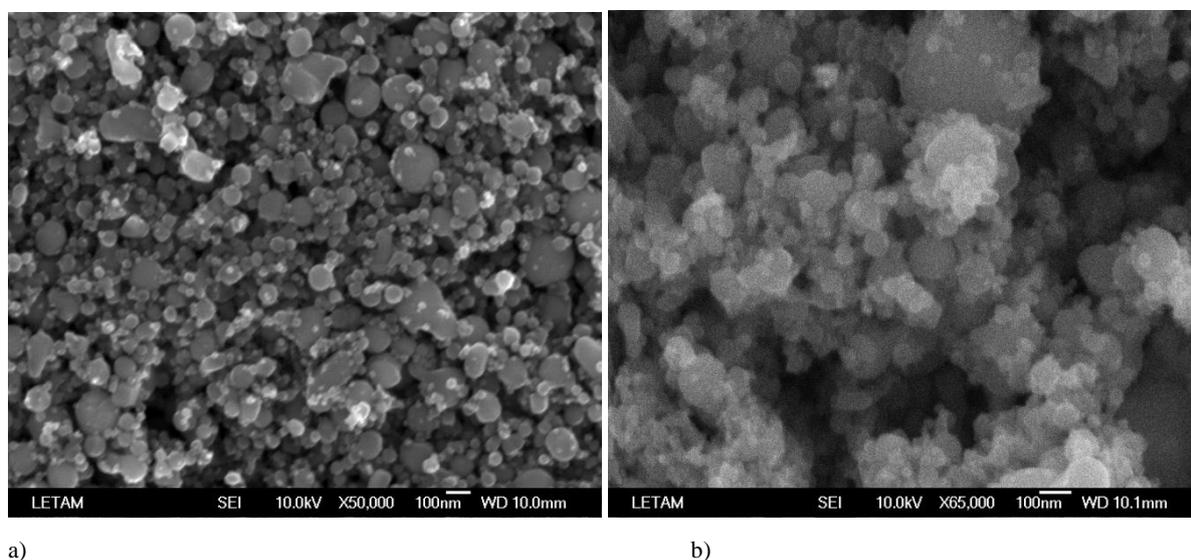


Figure 33- Images MEB de NPs de TiO_2 .

a) nanopoudre sèche;

b) nanopoudre obtenue après centrifugation d'une solution de $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ contenant une suspension de NPs de TiO_2 .

Agrégation de NPs et sorption de LI peuvent être expliquées par la théorie de forces de solvation proposée par Israelachvili[40] et développée récemment par Fichthorn [22 ,23]. Selon cette théorie les forces d'interaction entre les particules colloïdales en solution engagent le solvant liquide qui se trouve dans l'espace entre colloïdes. Fichthorn [22] a montré que la formation des couches de solvant dans l'espace confinée entre NPs confère au solvant un ordonnancement quasi-solide. Qin and Fichthorn [66] ont démontré qu'en fonction de distance entre des NPs cubiques le comportement de n-decane dans l'espace confinée passe de l'état désordonné à une structure quasi-solide lamellaire. Cette théorie permet de comprendre le partage du LI entre la solution et le liquide confiné. En effet, à l'équilibre les molécules dans

l'espace confinée ont le même potentiel chimique qu'en solution. Dans le cas de mélanges tous les composés en équilibre ont le même potentiel chimique :

$$\mu_i(b) = \mu_i(ec) \quad (III-1)$$

ou b concerne la solution (bulk) et ec l'espace confinée.

Ainsi, il est possible de définir un coefficient de partage entre la solution et l'espace confinée :

$$K_i = x_i(ec)/x_i(b) = \gamma_i(b)/\gamma_i(ec) \quad (III-2)$$

Par conséquent, la concentration du LI n'est pas toujours identique dans l'espace confinée et en solution. En effet la concentration dans l'espace confiné peut être supérieure ou inférieure par rapport à la solution. Dans le cas où nous observons un net enrichissement en LI dans l'espace confiné, les nanoagrégats peuvent être considérés comme des nanoextracteurs imbibés de LIss et actifs par rapport aux composés du mélange. Les molécules de LI forment des structures organisées en solution. LI avec un cation 1,3-dialkylimidazolium ont été décrits dans la littérature comme les composés qui forment en état liquide, grâce à un réseau de liaisons hydrogènes, des pré-structures du solide. Cet ordre naturel pour des nombreux LI est renforcé par l'effet des surfaces du solide.

III.2.1.2 Extraction de l'anthracène à partir d'une solution aqueuse à l'aide d'agrégats [BMIM][Br]/ Al₂O₃

Nous avons préparé une solution saturée en anthracène dans l'eau (0,13 mg·L⁻¹) en agitant fortement une solution aqueuse en présence de l'excès d'anthracène solide à la température de 298 K pendant 7 jours. Après l'élimination de l'anthracène solide par filtration, nous avons rajouté [BMIM][Br] (0,5 – 2,0 g·L⁻¹) et Al₂O₃ (0,2 g·L⁻¹). La solution a été agitée pendant 24 h à $T = 298$ K. La concentration d'anthracène en solution a été déterminée à l'aide de la spectrométrie UV-vis. La distribution d'anthracène entre la solution et les agrégats NP-LI a été établie à partir de la variation de concentration. La retenue d'anthracène par la dispersion de NPs d'Al₂O₃ était de 1,9 mg·g⁻¹. Après le rajout de [BMIM][Br] et NPs de Al₂O₃ Nps la retenue a augmenté jusqu'à 4,9 mg·g⁻¹. Ce résultat est la moyenne de cinq mesures. L'augmentation de la retenue d'anthracène en présence de LI confirme l'hypothèse que l'extraction s'effectue vers le solvant enrichi en LI dans l'espace confiné. Le coefficient de

partage d'anthracène entre la solution et le solvant dans l'espace confiné était de 14600 (avec la concentration de deux phases exprimée en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

III.2.1.3 -Extraction de l'acide salicylique à partir des solutions contenant des agrégats [mcpmim][Br]/ Al_2O_3

L'extraction de l'acide salicylique à l'aide d'agrégats Al_2O_3 NPs/LI a été déjà étudiée dans notre laboratoire [53]. Nous avons reconsidéré ce problème en utilisant un LI synthétisé récemment dans notre laboratoire. Ce liquide ionique contient un groupement méthacrylate substitué dans la chaîne latérale du cation qui augmente la capacité de LI à former un réseau de liaison hydrogène. Nous avons décidé d'utiliser ce LI parce qu'il a été établi que la présence d'un groupement augmente de façon significative la sélectivité de LIs [56].

Les expériences ont été menées selon le protocole décrit pour l'extraction de l'anthracène.

Figure 34 montre les changements de la retenue de l'acide salicylique vs. la concentration de [mcpmim][Br] à 298.15 K. La courbe inférieure correspond à des solutions sans nanopoudre Al_2O_3 et la courbe supérieure à des solutions contenant [mcpmim][Br] et Al_2O_3 [$1,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$]. La solubilité de l'acide salicylique décroît en solutions contenant faibles quantités de LI en absence de NPs de Al_2O_3 . Ce comportement peut être expliqué par un effet "salting-out" du sel [mcpmim][Br]. Cependant, le fait que la solubilité de l'acide croît à partir d'une certaine concentration de LI suggère qu'il existe un seuil critique d'agrégation et que les agrégats de LI ont la capacité d'associer les molécules de l'acide salicylique.

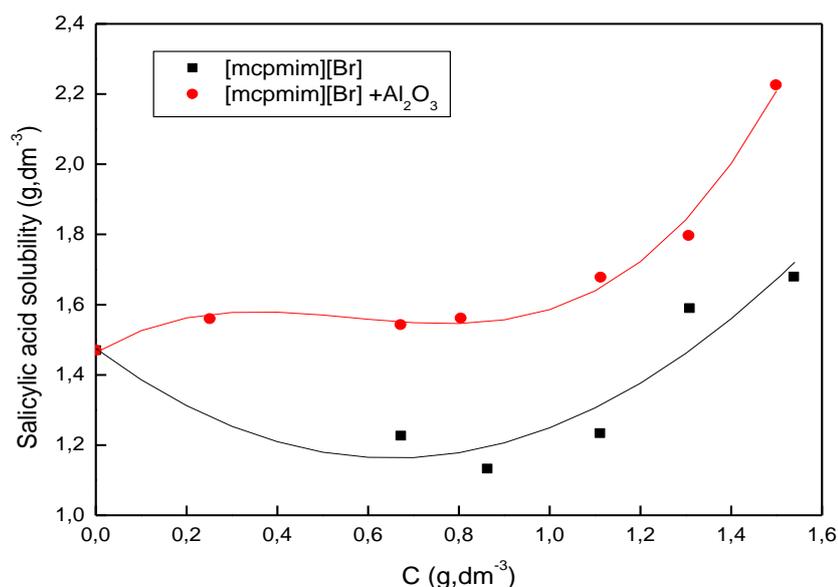


Figure 34- Solubilité de l'acide salicylique dans des solutions aqueuses contenant NPs de Al_2O_3 ($d = 80 \text{ nm}$), $c = 1,6 \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1})$ à des concentrations variables c_m de [mcpmim][Br] (courbe supérieure) et dans des solutions sans NPs (courbe inférieure).

Une étude récente a montré que les LI forment facilement des agrégats et co-agrégats avec d'autres molécules. En effet, la présence de LI en solutions de surfactants facilite la micélisation et diminue la CMC [54].

La courbe supérieure à la figure 34 montre les résultats obtenus en présence de [mcpmim][Br] et Al_2O_3 [$1.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$]. Dans ce cas la solubilité de l'acide reste inchangée jusqu'à $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et augmente considérablement à des concentrations supérieures. Ce comportement confirme l'hypothèse, qu'il existe un seuil d'agrégation de [BMIM][Br] et que les agrégats de ce LI peuvent former les agrégats mixtes NPs – LI.

L'extraction de l'acide salicylique devient considérable quand l'espace intérieur d'agrégats est enrichie en agrégats de LI. La présence de LI, $w_B = 1.4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, a permis d'augmenter la solubilité de l'acide salicylique de 12%, tandis que la solubilité a augmenté de 52% en présence de la même quantité de LI et de NPs de Al_2O_3 [$1,6 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$].

L'efficacité d'extraction augmente quand la quantité de LI présent en solution est suffisant pour former les agrégats [mcpmim][Br]/ Al_2O_3 .

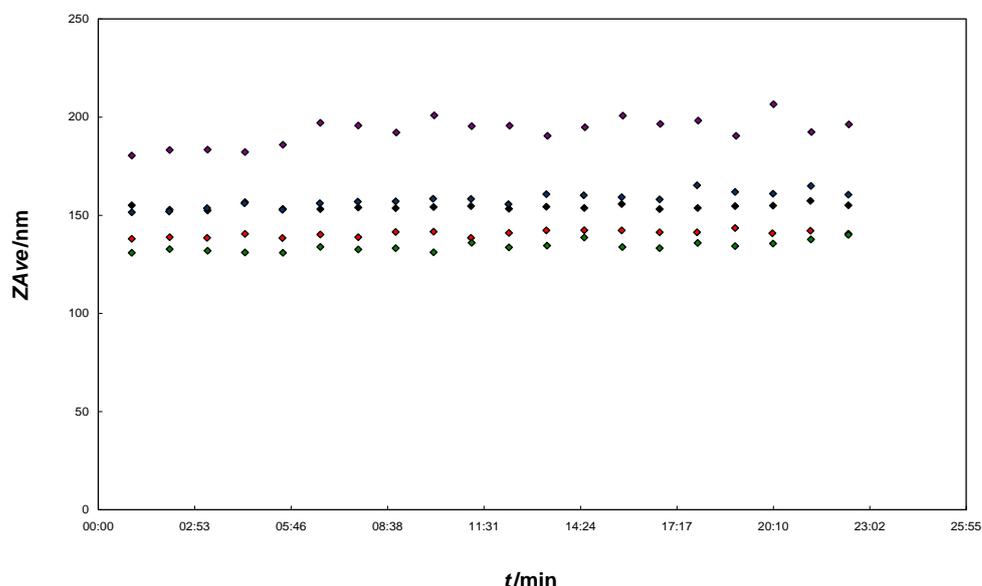


Figure 35- La taille d'agrégats IL/NP vs. Temps pour des mélanges {[mcpmim][Br] ($w_{\text{LI}} = 3.27 \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1}) = \text{const.}) + \text{Al}_2\text{O}_3$ } après 24 h à $T = 298.15 \text{ K}$. La courbe la plus basse correspond à $w_{\text{NP}} = 0.27 \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1})$. La taille de NPs augmente avec la concentration de LI. Les courbes au-dessus correspondent respectivement à de concentration de NPs de : $0.62 \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1})$, $1.04 \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1})$, $0.46 \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1})$, $1.60 \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1})$.

Figure 35 montre la stabilité de la taille d'agrégats Al_2O_3 -[mcpmim][Br]. Ces résultats correspondent à la concentration constante de [mcpmim][Br], $w_B = 3,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ une concentration croissant de Al_2O_3 . Ces mesures ont été effectuées 24 h après la préparation des échantillons. Les résultats montrent que les agrégats [mcpmim][Br]/ Al_2O_3 forme une dispersion stable de particules dont la taille moyenne est de 210 nm.

III.2.2-Dispersions de Nps en LIs

Le deuxième système extractif que nous avons étudié était l'extraction à l'aide d'un LI contenant une dispersion de NPs. Tout d'abord nous allons voir l'agrégation de NPs dans les liquides ioniques.

III.2.2.1- Agrégation de NPs dans les liquides ioniques

Les LI sont souvent utilisés en qualité de stabilisant pour les NPs. Une suspension de NPs dans les LI présente des propriétés catalytiques intéressantes et a été mener à bien pour réaliser des nombreuses synthèses chimiques. Dans cette étude nous avons travaillé avec trois LI et deux types de NPs.

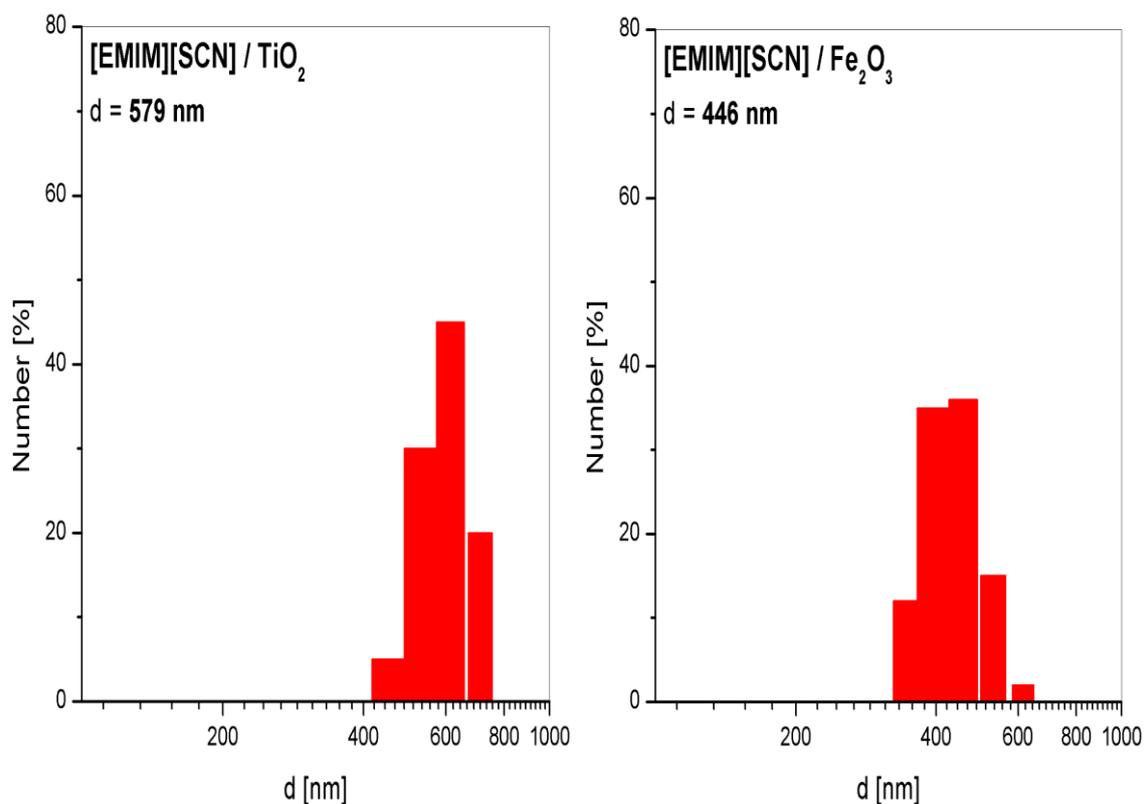


Figure 36- Histogramme de tailles d'agrégats dans [EMIM][SCN] de NPs de TiO_2 et Fe_2O_3

Les histogrammes rapportés aux figures 36 – 38 montrent que les NPs s'agrègent en LI. La taille d'agrégats dépend du LI et de la nature de NPs. Fe_2O_3 dans $[\text{DMIM}][\text{MP}]$ forme les plus petits agrégats de 200 nm tandis-que les agrégats de NPs de TiO_2 dans $[\text{EMIM}][\text{SCN}]$ atteignent 580 nm.

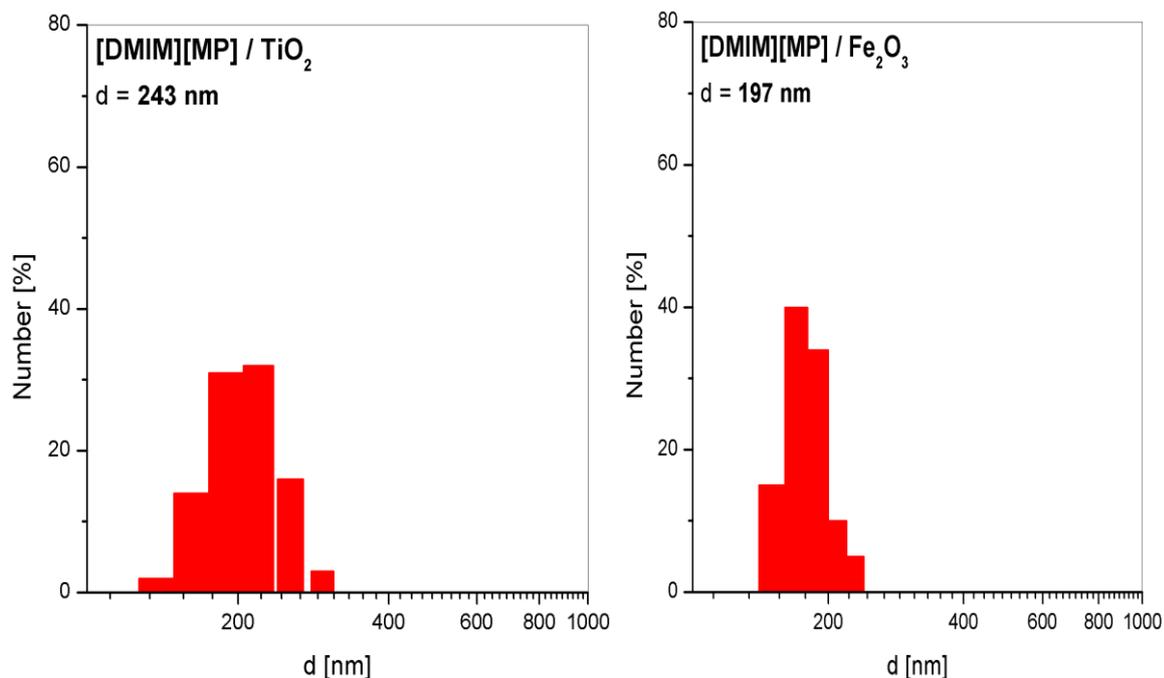


Figure 37- Histogramme de tailles d'agrégats dans $[\text{DMIM}][\text{MP}]$ de NPs de TiO_2 et Fe_2O_3

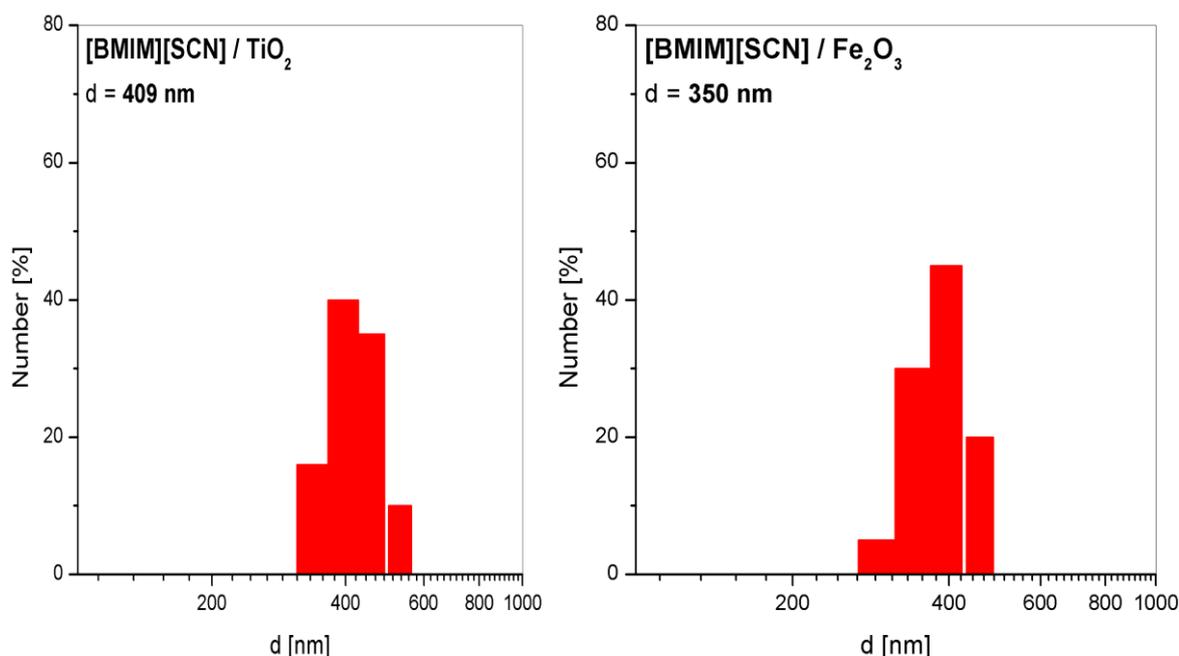


Figure 38- Histogramme de tailles d'agrégats dans $[\text{BMIM}][\text{SCN}]$ de :
NPs de TiO_2 et Fe_2O_3

III.2.2.2 Extraction à l'aide du système de NPs en LIs

Les études récentes ont montré que LIs peuvent être utilisés pour extraire le thiophène, la pyridine ou le benzène à partir d'hydrocarbures aliphatiques[16,8]. L'extraction des composés azotés et soufrés à partir des fluides pétroliers est un problème d'importance industrielle majeur. Les bons résultats d'extraction des composés soufrés (e. g. thiophènes or dibenzothiophènes) à partir du gasoil à l'aide de LI montrent qu'ils offrent une alternative intéressante aux procédés habituels tels que la désulfurisation par hydrotreating. Nous nous sommes intéressés à l'amélioration du procédé d'extraction de composés soufrés à l'aide de NPs.

Cela nous permet de tester une seconde méthode d'utilisation de NPs pour effectuer des extractions qui consiste à modifier les propriétés du LI par dispersion de NPs. Il faut souligner que des dispersions de NPs dans les LI ont été souvent étudiées et ont trouvées des nombreuses applications dans la catalyse. [73,13]. LI stabilise NPs par l'intermédiaire d'interactions de la surface de métal ou oxyde avec des structures organisées formée par LI [76]. Ainsi, la stabilisation de NPs est due à l'effet de solvant qui se comporte comme une matrice. Par exemple, des sels de 1,3-dialkylimidazolium forment un arrangement 3D de cations et anions connectés par un système de liaisons hydrogènes [57]. L'arrangement de LI de type imidazolium conduit à la formation de canaux polaires permettant d'accommoder les anions. Dans la structure 3D de LI, les domaines polaires et apolaires existent séparés ce qui permet d'établir les interactions entre la surface de NPs soit par des canaux polaires soit par des domaines apolaires formés par des chaînes alkyl imidazolium. Ainsi, le système extractif NPs/IL est capable de solubiliser les solutés de différente polarité. Ces résultats permettent d'espérer que la méthode d'utilisation de système extractif NPs-LIs peut augmenter la capacité extractive de LIs. Comme nous avons montré précédemment, NPs forment des agrégats dans les LIs. Le taux d'agrégation dépend non seulement des propriétés de LIs et NPs, mais également des facteurs liés à la préparation des échantillons.

Ainsi, l'efficacité extractive de système NPs/LIs et une fonction complexe de propriétés de NPs, de LI et de la façon de préparer la dispersion.

Préparation des échantillons et les mesures de lignes d'équilibre liquide-liquide ternaire.

LIs ont été déshydraté à 70°C sous vide pendant 12 h. La teneur en eau après la purification, mesurée par la technique de Karl Fischer était de 300 to 700 ppm. Les dispersions ont été préparées en agitant vigoureusement LI avec NPs pendant 12 h.

Les mesures de lignes d'équilibre ont été effectuées dans une cellule d'équilibre à la température constante de 298.15 K +/- 0.01K. La composition de la phase riche en n-heptane a été déterminée par chromatographie gazeuse et de la phase liquide par densimétrie. Les mesures analytiques ont été réalisées au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de l'ENSIC de Nancy.

TABLEAU 9 : Données expérimentales dans le système ternaire en présence de NPs

Phase riche en hydrocarbure			Phase riche en LI				
x_1^{HC}	x_2^{HC}	x_3^{HC}	x_1^{IL}	x_2^{IL}	x_3^{IL}	β	S
Thiophene (1) + Heptane (2) + [DMIM][MP] + nano-TiO₂ (0.05 wt %) (3)							
0.0468	0.9316	0.0215	0.0578	0.0024	0.9398	1.23	472.6
0.1984	0.8016	0.0000	0.1921	0.0028	0.8051	0.97	273.9
0.3527	0.6327	0.0146	0.2492	0.0190	0.7318	0.71	23.5
0.4202	0.5798	0.0000	0.2802	0.0071	0.7128	0.67	54.7
0.4355	0.5643	0.0003	0.2915	0.0034	0.7051	0.67	109.9
0.5582	0.4418	0.0000	0.3448	0.0039	0.6513	0.62	69.5
0.7500	0.3000	0.0000	0.3700	0.0030	0.6300	0.49	49.33
1.0000	0.0000	0.0000	0.4253	0.0000	0.5747	0.43	-
Thiophene (1) + Heptane (2) + [DMIM][MP] + nano-TiO₂ (0.1 wt %) (3)							
0.0988	0.8188	0.0823	0.1577	0.0018	0.8405	1.60	725.3
0.0731	0.9269	0.0000	0.1298	0.0021	0.8681	1.78	782.9
0.1955	0.7723	0.0322	0.2264	0.0035	0.7701	1.16	259.1
0.3057	0.6815	0.0128	0.2370	0.0013	0.7617	0.78	407.1
0.4894	0.5106	0.0000	0.2721	0.0007	0.7271	0.56	387.9
0.5442	0.4558	0.0000	0.3110	0.0032	0.6858	0.57	81.9
0.7351	0.2649	0.0000	0.4550	0.0030	0.5421	0.62	55.4
Thiophene (1) + Heptane (2) + [DMIM][MP] + nano-Fe₂O₃ (0.05 wt %) (3)							
0.0794	0.9206	0.0000	0.0855	0.0098	0.9047	1.08	61.2
0.1960	0.8040	0.0000	0.1716	0.0105	0.8179	0.88	66.9
0.3897	0.6103	0.0000	0.2467	0.0031	0.7502	0.63	123.0
0.4713	0.5287	0.0000	0.3007	0.0019	0.6974	0.64	179.8
0.4848	0.5152	0.0000	0.3148	0.0030	0.6822	0.65	112.0
0.7683	0.2317	0.0000	0.3317	0.0033	0.6650	0.43	30.57
1.0000	0.0000	0.0000	0.4654	0.0000	0.5346	0.47	-

Thiophene (1) + Heptane (2) + [DMIM][MP] + nano-Fe₂O₃ (0.1 wt %) (3)							
0.825	0.175	0.0000	0.455	0.001	0.544	0.55	78.6
0.098	0.899	0.003	0.096	0.001	0.902	0.99	658.1
0.708	0.292	0.000	0.421	0.002	0.577	0.59	95.6
0.325	0.666	0.008	0.180	0.002	0.818	0.55	154.9
0.577	0.423	0.000	0.310	0.003	0.688	0.54	81.5
0.528	0.461	0.011	0.271	0.003	0.726	0.51	87.1
Thiophene (1) + Heptane (2) + [EMIM][SCN] + nano-TiO₂ (0.05 wt %) (3)							
0.0397	0.9525	0.0078	0.0730	0.0046	0.9224	1.84	377.33
0.1718	0.8282	0.0000	0.2076	0.0032	0.7892	1.21	317.62
0.2928	0.7072	0.0000	0.3249	0.0034	0.6717	1.11	228.77
0.3180	0.6820	0.0000	0.3515	0.0029	0.6457	1.11	262.57
0.3623	0.6377	0.0000	0.3830	0.0055	0.6115	1.06	121.82
0.4199	0.5801	0.0000	0.4293	0.0033	0.5675	1.02	182.27
0.4877	0.5123	0.0000	0.4820	0.0049	0.5131	0.99	103.54
0.6116	0.3884	0.0000	0.4974	0.0065	0.4961	0.81	48.86
1.0000	0.0000	0.0000	0.6209	0.0000	0.3791	0.62	-
Thiophene (1) + Heptane (2) + [EMIM][SCN] + nano-TiO₂ (0.1 wt %) (3)							
0.0348	0.9557	0.0095	0.0582	0.0025	0.9392	1.67	632.44
0.1227	0.8773	0.0000	0.1449	0.0020	0.8531	1.18	523.34
0.1747	0.8253	0.0000	0.1920	0.0012	0.8068	1.10	766.11
0.2254	0.7746	0.0000	0.2343	0.0023	0.7634	1.04	355.48
0.2934	0.7066	0.0000	0.2905	0.0025	0.7069	0.99	278.73
0.3586	0.6414	0.0000	0.3404	0.0015	0.6581	0.95	401.77
0.4130	0.5870	0.0000	0.3776	0.0028	0.6196	0.91	190.35
0.4782	0.5201	0.0017	0.4248	0.0048	0.5704	0.89	96.11
0.7112	0.2888	0.0000	0.6188	0.0030	0.3782	0.87	84.80
0.7821	0.2179	0.0000	0.6676	0.0033	0.3291	0.85	57.05
Thiophene (1) + Heptane (2) + [EMIM][SCN] + nano-Fe₂O₃ (0.05 wt %) (3)							
0.0597	0.9372	0.0031	0.0868	0.0043	0.9090	1.45	318.82
0.1640	0.8127	0.0233	0.2122	0.0066	0.7812	1.29	158.50
0.2846	0.7154	0.0000	0.2985	0.0045	0.6970	1.05	166.19
0.2935	0.7065	0.0000	0.3183	0.0024	0.6792	1.08	313.53
0.3951	0.6049	0.0000	0.4072	0.0036	0.5892	1.03	171.52
0.4619	0.5381	0.0000	0.4579	0.0048	0.5373	0.99	111.12
0.5244	0.4756	0.0000	0.4725	0.0037	0.5238	0.90	115.16
0.3788	0.6212	0.0000	0.3902	0.0029	0.6070	1.03	224.28
1.0000	0.0000	0.0000	0.6705	0.0000	0.3295	0.67	-
Thiophene (1) + Heptane (2) + [EMIM][SCN] + nano-Fe₂O₃ (0.1 wt %) (3)							

0.0528	0.9472	0.0000	0.0657	0.0021	0.9322	1.25	567.44
0.1208	0.8792	0.0000	0.1251	0.0039	0.8711	1.04	234.34
0.1887	0.8113	0.0000	0.1788	0.0022	0.8190	0.95	345.69
0.2516	0.7484	0.0000	0.2365	0.0007	0.7628	0.94	992.11
0.3167	0.6833	0.0000	0.2884	0.0022	0.7095	0.91	286.28
0.3840	0.6160	0.0000	0.3306	0.0006	0.6689	0.86	935.54
0.4256	0.5744	0.0000	0.3889	0.0038	0.6073	0.91	136.88
0.5099	0.4901	0.0000	0.4530	0.0041	0.5428	0.89	105.46
0.7114	0.2886	0.0000	0.5593	0.0041	0.4366	0.79	56.01
0.8350	0.1650	0.0000	0.7227	0.0035	0.2738	0.87	40.66
Thiophene (1) + Heptane (2) + [BMIM][SCN] + nano-TiO₂ (0.1 wt %) (3)							
0.116	0.856	0.0282	0.214	0.004	0.782	1.84	400.7
0.185	0.787	0.028	0.273	0.005	0.722	1.47	236.4
0.298	0.700	0.003	0.328	0.005	0.667	1.10	158.2
0.353	0.628	0.019	0.335	0.012	0.653	0.95	47.9
0.392	0.561	0.047	0.400	0.011	0.589	1.02	52.1
0.527	0.473	0.000	0.541	0.012	0.447	1.03	39.7
0.595	0.405	0.000	0.557	0.008	0.435	0.94	49.8
0.746	0.254	0.000	0.660	0.020	0.320	0.88	11.5
Thiophene (1) + Heptane (2) + [BMIM][SCN] + nano-Fe₂O₃ (0.1 wt %) (3)							
0.0554	0.9446	0.0000	0.1089	0.0089	0.8822	1.96	207.37
0.1553	0.8447	0.0000	0.2503	0.0124	0.7373	1.61	109.41
0.2699	0.7101	0.0200	0.3242	0.0126	0.6632	1.20	67.71
0.3781	0.5748	0.0470	0.4200	0.0118	0.5683	1.11	54.27
0.4225	0.5775	0.0000	0.4745	0.0137	0.5119	1.12	47.40
0.4797	0.5203	0.0000	0.5202	0.0134	0.4664	1.08	42.21

Résultats expérimentaux sont listés dans le tableau 9 et montrés sur les figures 40-45. Dans le tableau 9 sont également donnés le taux de distribution du thiophène, β , et la selectivité S.

Ces paramètres définissant la capacité et la selectivité du solvant sont calculés à l'aide des eqs. III-3 et III-4 :

$$\beta = \frac{x_1^{IL}}{x_1^{HC}} \quad (\text{III-3})$$

$$S = \frac{x_1^{IL} \cdot x_2^{HC}}{x_1^{HC} \cdot x_2^{IL}} \quad (\text{III-4})$$

Où x_1 et x_2 correspondent à la fraction molaire de thiophène et de n-heptane respectivement et exposants LI et HC dénotent la phase riche en IL et en n-heptane. Les travaux récents (Kedra Krolik, Revelli) ont montré que les LI sont des solvants très sélectifs pour l'extraction du thiophène à partir de n-alcanes, mais dont la capacité est souvent médiocre. Les résultats du tableau 9 montrent qu'aussi bien la sélectivité que la capacité augmente quand LIs contient la dispersion de NPs. Cette augmentation s'accroît quand on augmente la concentration de nanopoudre. Dans le cas du système ternaire {Thiophène (1) + Heptane (2) + [EMIM][SCN]} la présence de NPs dans LI fait augmenter β de 25 %. La fig. 40 montre l'évolution de β en fonction de la fraction molaire de thiophène. Le coefficient de distribution de thiophène est supérieur pour les dispersion de NPs dans les LIs à l'exception de [BMIM][SCN]. Ce dernier LI est un excellent solvant pour l'extraction de thiophène avec β et S très élevés. Les résultats d'extraction de thiophène confirment l'utilité de la méthode II d'utilisation des systèmes extractifs NP/LI pour des séparations industrielles.

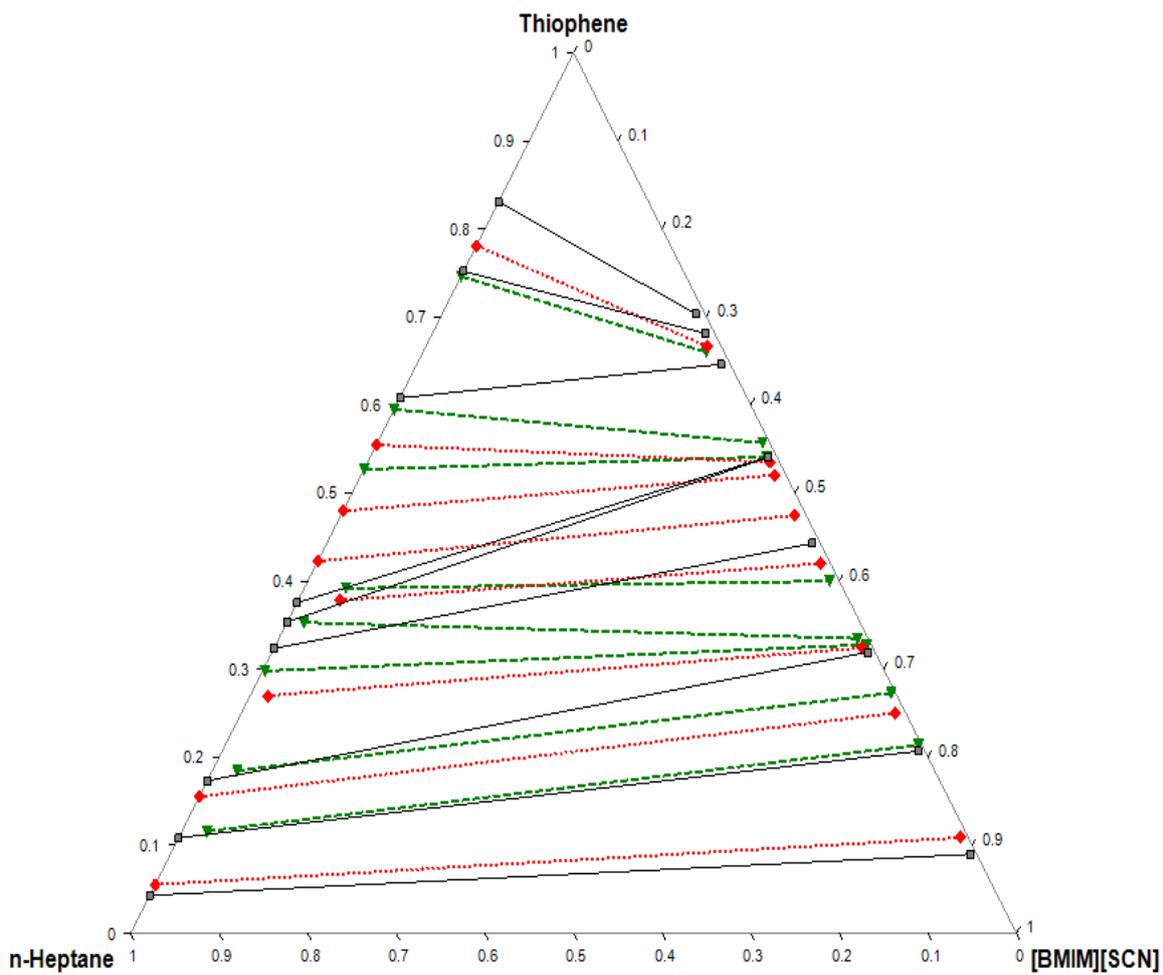


Figure 39- L'effet de NPs de TiO_2 et de Fe_2O_3 (0.1 wt % de LI) sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + [BMIM][MP]} à 298.15 K., TiO_2 : \blacklozenge ; Fe_2O_3 : \blacktriangledown , 0.0 m %.

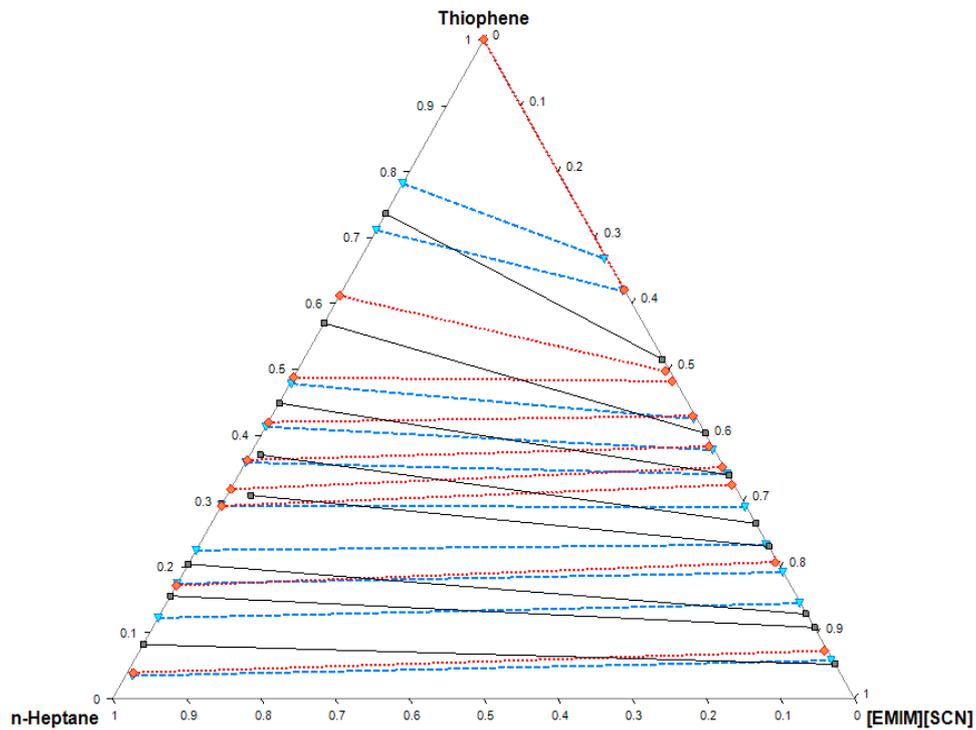


Figure 40 -. L'effet de NPs de TiO_2 sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + $[\text{EMIM}][\text{SCN}]$ } à 298.15 K. Concentrations de nanopoudre dans le LI \blacklozenge et \blacktriangledown , 0.1 m %; \blacktriangledown , 0.0 m%

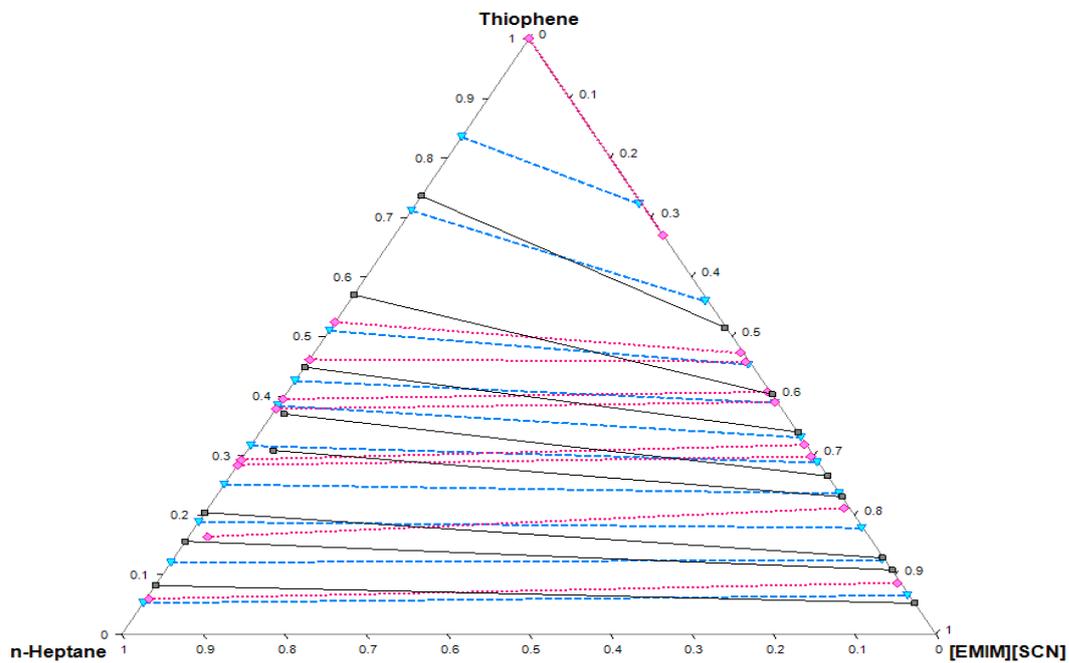


Figure 41- L'effet de NPs de Fe_2O_3 sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + $[\text{EMIM}][\text{SCN}]$ } à 298,15 K. Concentrations de nanopoudre dans le LI : \blacklozenge et \blacktriangledown , 0,1 m %; \blacktriangledown , 0,0 m%.

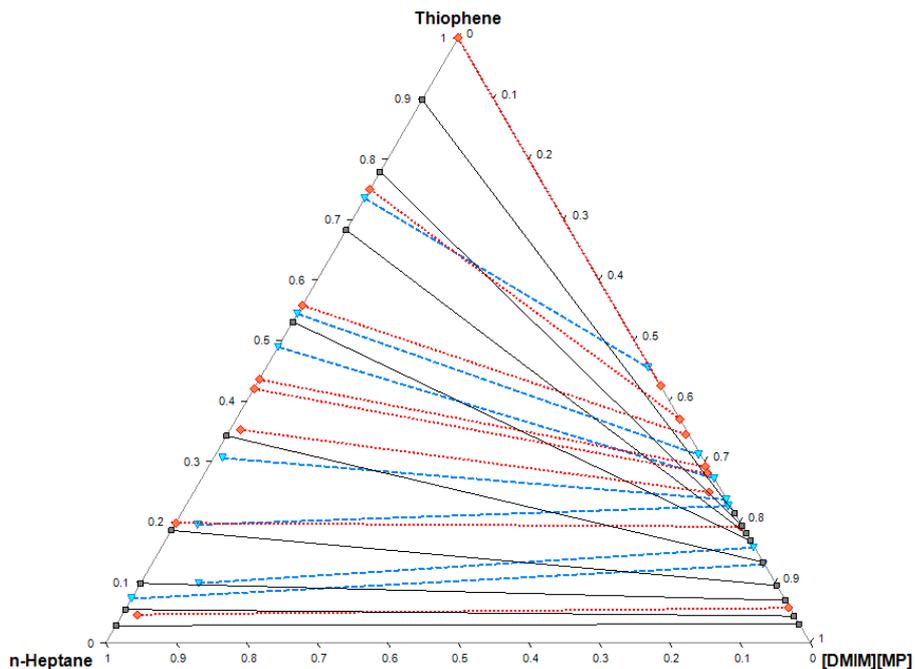


Figure 42 - L'effet de NPs de TiO_2 sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + [DMIM][MP]} à 298,15 K. Concentrations de nanopoudre dans le LI : \blacklozenge et 0,1 m % : \blacktriangledown , 0,0 m%.

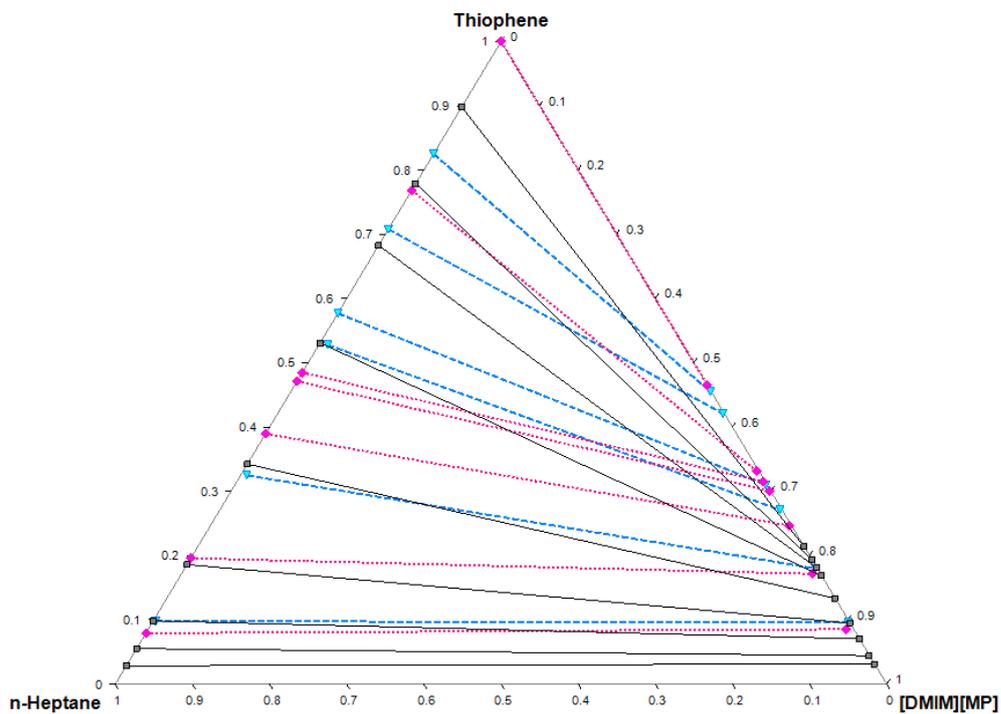
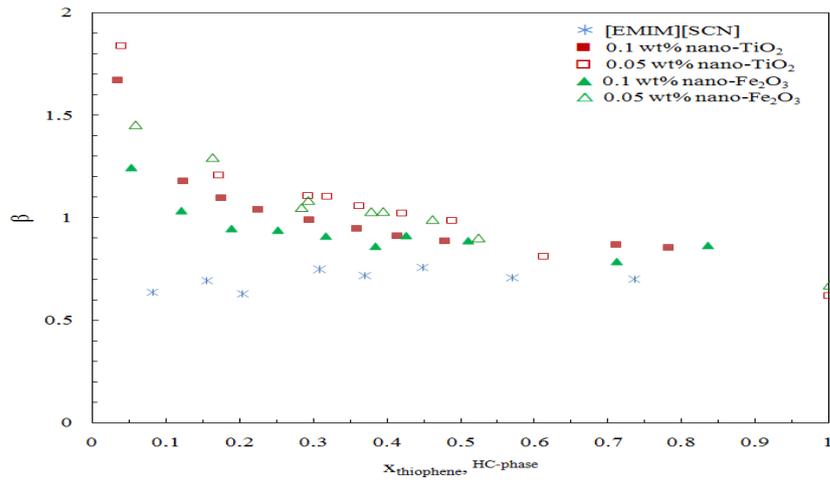
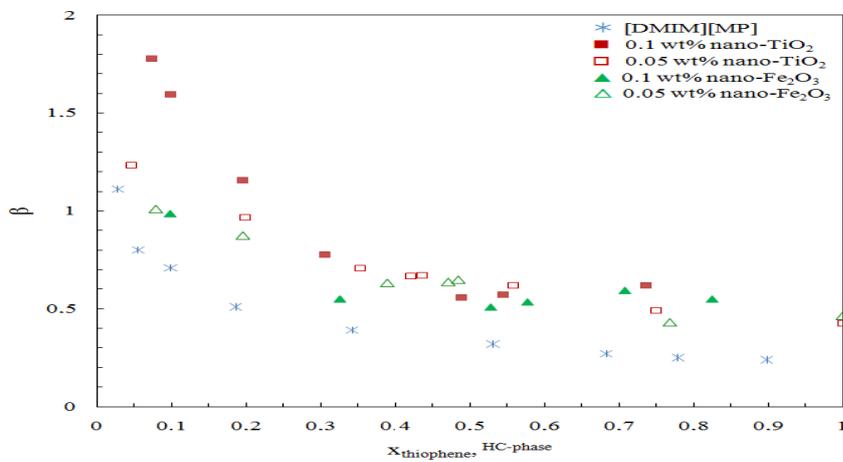


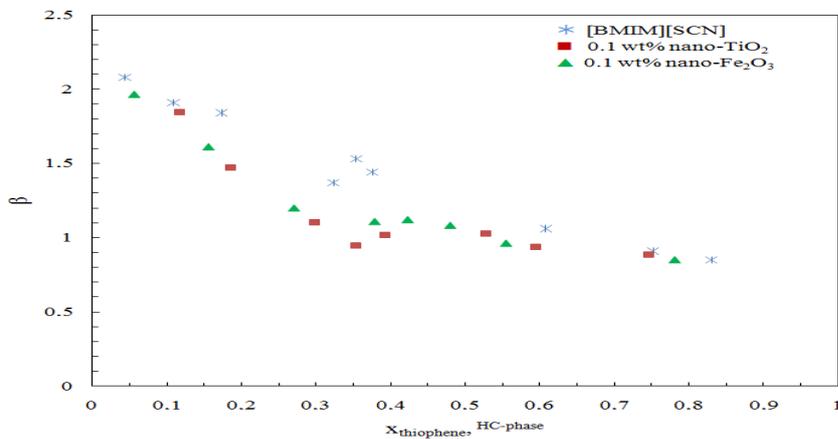
Figure 43- L'effet de NPs de Fe_2O_3 sur les lignes d'équilibre dans le système ternaire {Thiophene + Heptane + [DMIM][MP]} à 298,15 K. Concentrations de nanopoudre dans le LI : \blacklozenge et 0,1 m % : \blacktriangledown , 0,0 m%.



a)



b)



c)

Figure 44- Le taux de distribution du thiophène en fonction de sa concentration dans la phase riche en n-heptane à T = 298.15.

- a) [EMIM][SCN] et pour les dispersions de NPs de TiO₂ et Fe₂O₃;
- b) [DMIM][MP] et pour les dispersions de NPs de TiO₂ et Fe₂O₃; [BMIM][SCN] et pour les dispersions de NPs de TiO₂ et Fe₂O₃.
- c) [BMIM][SCN] et pour les dispersions de NPs de TiO₂ et Fe₂O₃

III.2.3-Dispersion de NPs enrobés de LIs- Milieu aqueux

Le troisième système que nous avons étudié était l'extraction à l'aide des agrégats nanométriques LI/NP préparés par la méthode « chromatographique ». La phase NPs/LIs est préparée comme des phases stationnaires pour la chromatographie en phase gazeuse.

III.2.3.1- Préparation des particules NPs/LI.

La poudre a été placée dans un ballon contenant la solution de liquide ionique dans un solvant volatil et dispersée en agitant la solution pendant 6 heures. Ensuite, le solvant a été évaporé très lentement dans un évaporateur rotatif sous vide à la température de 30 °C et à la vitesse de rotation de 40 tour/min. Le résidu a été séché sous vide pendant 24 heures et broyé. Il faut observer que la méthode III peut être utilisée uniquement dans le cas où le système extractif se caractérise non seulement par une bonne sélectivité mais également par une capacité importante. Les LI ont une excellente sélectivité pour un large spectre de solutés. Cependant, la capacité reste souvent médiocre et pour atteindre une bonne efficacité d'extraction il est nécessaire d'utiliser une quantité importante de LI. Les systèmes extractifs utilisés dans la méthode III contiennent de faibles quantités de LI. En effet, en augmentant la quantité de phase LI/NPs on risque de déstabiliser la dispersion et de détériorer le transfert de masse. Ainsi, cette méthode conduit à des résultats satisfaisants quand la sélectivité et la capacité de LI/NPs sont toutes les deux élevées. Nous avons considéré l'extraction des solutés dissous dans l'eau soit dans le n-heptane pour trouver une relation entre la polarité de solvant et de NPs. Les LIs utilisés dans cette étude étaient insolubles dans le solvant i.e. dans l'eau ou dans le n-heptane. Les moins solubles dans l'eau sont des LIs contenant l'anion [NTf₂]. En fait, le plus important facteur a été la solubilité plus basse possible. En considérant, la solubilité des liquides ioniques disponibles, le coût cher des liquides ioniques hydrophobes, et les aspects non favorables environnementaux (comme la toxicité bien connue), nous avons choisi un des meilleurs liquides ioniques [OMIM] [NTf₂] ou [PF₆] comme anion. La figure 45 montre la solubilité dans l'eau de LIs contenant ces deux cations.

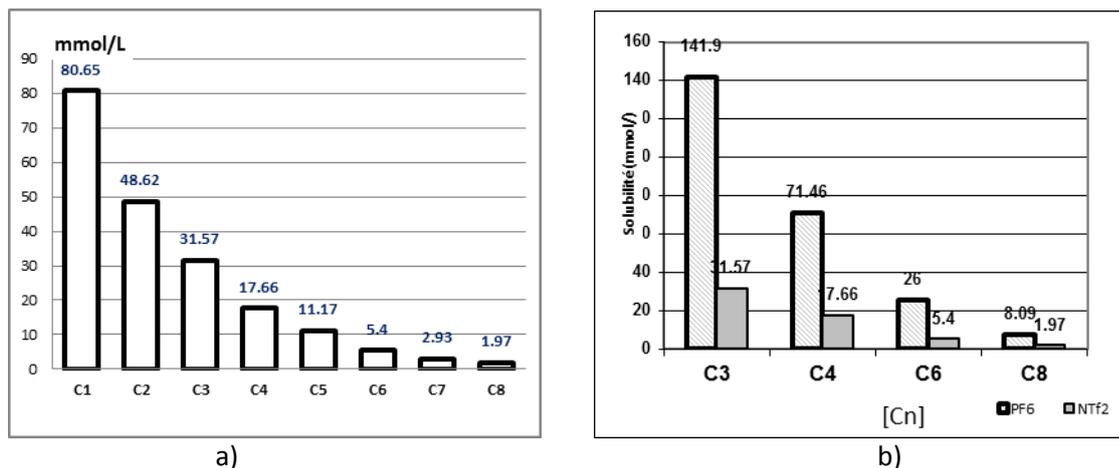


Figure 45-Solubilité de LIs

a) La solubilité de LIs contenant l'anion [NTf₂] en fonction du nombre de carbone de cation ;

b) comparaison de la solubilité de LIs contenant l'anion [NTf₂] et [PF₆]. [44]

Les liquides ioniques ayant l'anion [NTf₂] sont le plus hydrophobes et leur solubilité dans l'eau est quatre fois plus faible que celle avec l'anion [PF₆]. Parmi des familles imidazolium. Les liquides ioniques avec l'anion de [BF₄] ou [PF₆] sont peu stables dans le milieu aqueux. [5, 32, 37, 59, 67, 81, 87]. Pour toutes ces raisons nous avons choisi pour cette étude [OMIM][NTf₂], un liquide ionique stable dont la solubilité est inférieure à 1 g.L⁻¹.

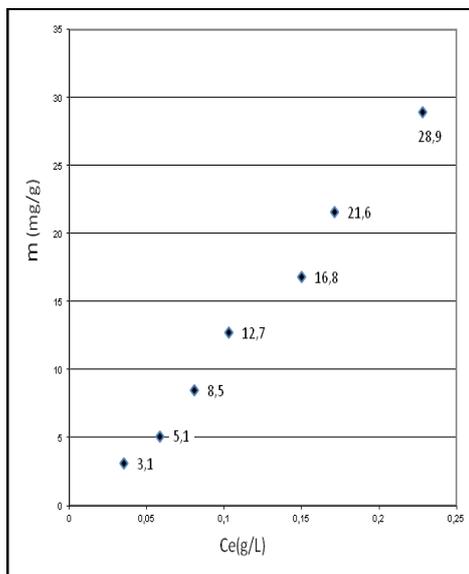
Ci-dessous nous rapportons les résultats positifs d'utilisation de la méthode III d'extraction. Nous avons effectué de nombreux essais qui n'ont pas conduit à des résultats concluants, faute d'une trop faible capacité de LI/NPs.

III.2.3.2- Extraction de 2-nitrophénol

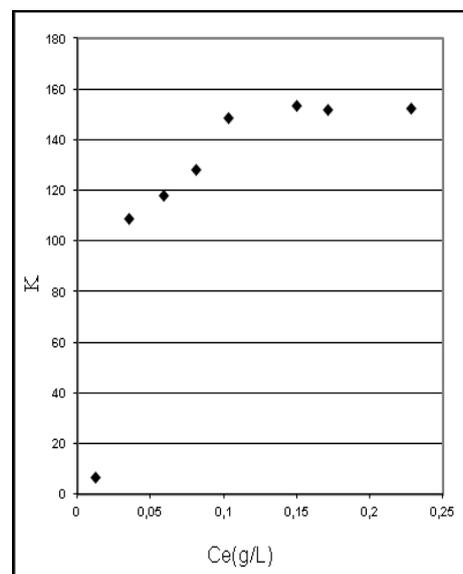
2-nitrophénol est un composé fortement polaire dont la solubilité dans l'eau est de 2,1 g L⁻¹ à T = 20°C. La figure 46 montre la relation entre la quantité sorbée de nitrophénol par [OMIM][NTf₂] et le coefficient de partage entre la phase aqueuse et [OMIM][NTf₂] à t = 25°C. Le tableau 10 contient les données d'équilibre : (C)_{aq} - concentration de soluté dans la phase aqueuse, (C)_{LI} - concentration de soluté dans le liquide ionique, K - coefficient de partage de 2-nitrophénol entre la phase aqueuse et LI, τ (%LI) - le taux de liquide ionique dans le sorbant, (dans le cas de liquide ionique pur = 100%)

TABLEAU 10 : Equilibre de sorption de 2-nitrophénol par [OMIM][NTf2]

No.	(C) _{aq} (g L ⁻¹) .	(C) _{LI} (g L ⁻¹)	K	τ (%LI)
1	0,2280	34,79	152,6	100
2	0,1713	26,05	152,1	100
3	0,1500	23,04	153,6	100
4	0,1030	15,35	149,0	100
5	0,0810	10,38	128,2	100
6	0,0587	6,940	118,3	100
7	0,0352	3,830	109,0	100
8	0,0125	0,0825	6,600	100



a)



b)

Figure 46 –

a) Isotherme de sorption de 2-nitrophénol par [OMIM][NTf2] ;

b) coefficient de partage de 2-nitrophénol entre la phase aqueuse et LI. Quantité de sorbant = 0,014 g LI.

L'isotherme de sorption est pratiquement linéaire ce qui signifie que nous observons une solubilisation simple de 2-nitrophénol dans le LI.

Dans le cas de l'extraction à l'aide de [OMIM][NTf₂]/TiO₂ la sorption augmente d'environ 100%. L'isotherme de sorption est composée dans ce cas de deux lignes droites avec le changement de pente à la concentration du LI de 0,1 g.L⁻¹.

Le changement de pente correspond probablement au changement du mécanisme de sorption. On note que pour les concentrations supérieures à 0,1 g.L⁻¹ la pente est plus grande et la sorption augmente plus rapidement avec la concentration du LI.

Dans le cas de ce système extractif nous observons une synergie entre le LI et NPs. Les résultats sont très satisfaisants et ce système peut être utilisé pour l'extraction efficace de petites quantités de 2-nitrophénol.

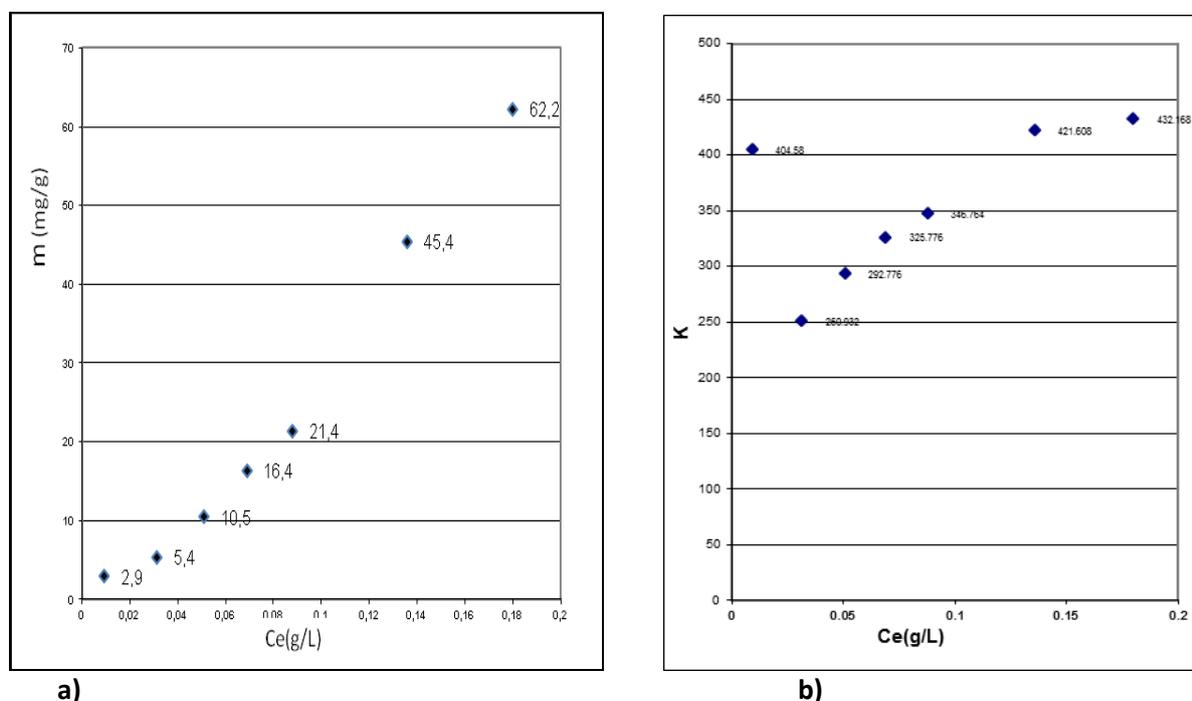


Figure 47 –

a) Isotherme de sorption de 2-nitrophénol par la dispersion de [OMIM][NTf₂]/ TiO₂ ;

b) coefficient de partage de 2-nitrophénol entre la phase aqueuse et LI.

TABLEAU 11 : Equilibre de sorption de 2-nitrophénol par [OMIM][NTf2]/ TiO₂

No.	Ce(aq.) (g L ⁻¹)	Ce(LI) (g L ⁻¹)	K	τ(%LI)
1	0,0092	3,738	404,6	12,5
2	0,0314	7,879	250,9	12,5
3	0,0510	14,932	292,8	12,5
4	0,0690	22,479	325,8	12,5
5	0,0880	30,515	346,8	12,5
6	0,1360	57,339	421,6	12,5
7	0,1800	77,790	432,2	12,5

III.2.3.3- Extraction de 2,6-Dichlorophénol et de 2,3-Dichlorophénol

2,3-Dichlorophénol est un composé polaire dont la solubilité dans l'eau est très faible et ne dépasse pas 1,0 g.L⁻¹ à t = 20°C. le pKa de 2,3-Dichlorophénol est de 7.76 ce qui signifie qu'il est présent en solution essentiellement sous forme non dissociée.

La figure 47 montre l'isotherme de sorption de 2,3-Dichlorophénol par [OMIM][NTf2]. La retenue de 2,3-Dichlorophénol par [OMIM][NTf2] est similaire, 72 mg g⁻¹, à celle observée avec 2-nitrophénol, 68 mg g⁻¹. L'extraction à l'aide de [OMIM][NTf2]/TiO₂, fig. 49, permet d'améliorer sensiblement l'efficacité d'extraction la retenue de 2,3-Dichlorophénol à la concentration du soluté de 0,3 g.L⁻¹ et atteindre 132 mg g⁻¹. La figure 49 montre les résultats obtenus avec [OMIM][NTf₂]/Ag. La retenue de 2,3-Dichlorophénol est de 105 mg.g⁻¹ pour [OMIM][NTf₂]/Ag, fig. 49, et de 142 mg g⁻¹ dans le cas de [OMIM][NTf₂]/Fe₂O₃, (Fig.50).

Pour 2,6-Dichlorophénol et 2,3-Dichlorophénol la meilleure rétention a été observée dans le cas de [OMIM][NTf₂]/Fe₂O₃. Il faut souligner que les propriétés magnétiques de Fe₂O₃ facilitent la séparation de phase après l'extraction. Ainsi, Fe₂O₃ apparaît comme les matériaux de choix pour élaboration de systèmes extractifs NPs/LI. Cependant, le système LI/Fe₂O₃ utilisé dans la méthode II a été moins efficace que LI/ TiO₂.

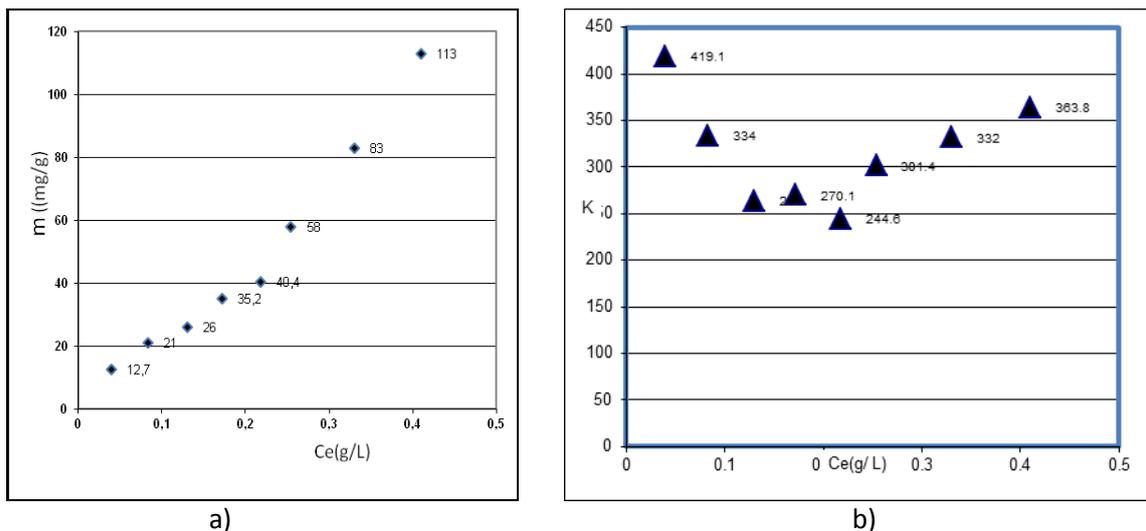


Figure 48-

a) Isotherme de sorption de 2,3- dichlorphenol [OMIM][NTf2] ;

b) coefficient de partage de 2,3- dichlorphenol entre la phase aqueuse et LI.

Il faut également noter la forme de l'isotherme de sorption de 2,3-dichlorophénol. Dans le cas d'extraction avec [OMIM][NTf₂], fig. 48, et des systèmes extractifs [OMIM][NTf₂]/NPs, figs. 49 – 51, l'isotherme comportent deux segments linéaires. Le changement de pente a lieu à la concentration de 0,2 g L⁻¹ de 2,3-dichlorophénol. Ce comportement peut être expliquer par les interaction entre 2,3-dichlorophénol et [OMIM][NTf₂] qui conduisent à l'agrégation à partir d'une concentration critique. Ce phénomène est favorable à l'extraction de 2,3-dichlorophénol.

TABLEAU 12 : Equilibre de sorption de 2,3-dichlorophenol par [OMIM][NTf2]

No.	Ce(aq.) (g. L ⁻¹)	Ce(LI) (g. L ⁻¹)	K	τ (% LI)
1	0,0400	16,764	419,1	100
2	0,08300	27,720	334,0	100
3	0,1300	34,320	264,0	100
4	0,1720	46,464	270,1	100
5	0,2180	53,328	244,6	100
6	0,2540	76,560	301,4	100
7	0,3300	109,560	332,0	100
8	0,4100	149,160	363,8	100

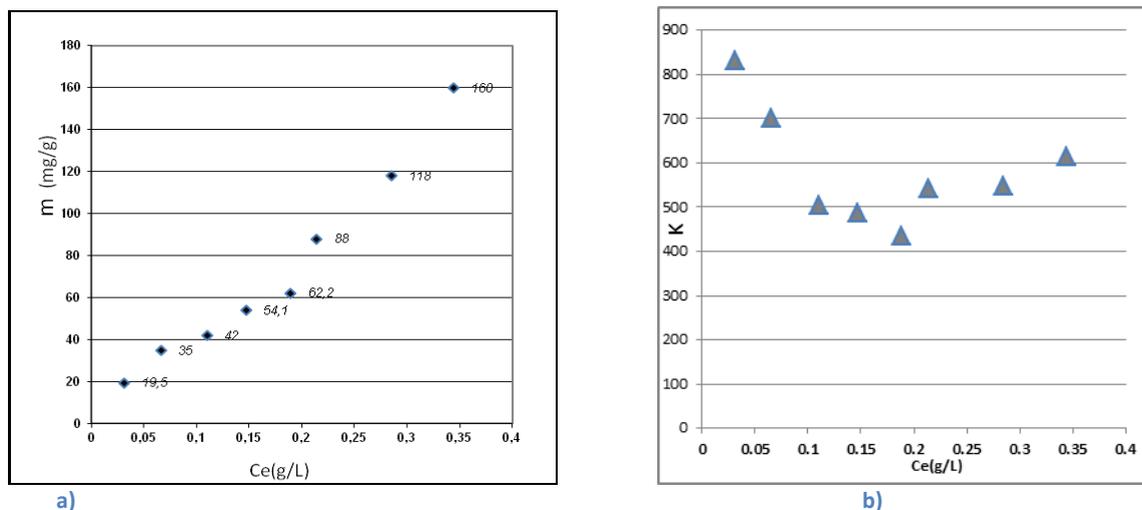


Figure 49-

a) Isotherme de sorption de 2,3 dichlorphenol par la dispersion de [OMIM][NTf2] + TiO₂ ;

b) coefficient de partage de 2,3 dichlorphenol /TiO₂ entre la phase aqueuse et LI.

TABLEAU 13 : Equilibre de sorption de 2,3- dichlorophenol par la dispersion de [OMIM][NTf2] + TiO₂

No.	Ce(aq.) (g L ⁻¹)	Ce(LI) (g L ⁻¹)	K	τ (% LI)
1	0,0310	25,740	830,3	20
2	0,0660	46,200	700,0	20
3	0,3440	211,200	614,0	20
4	0,1100	55,440	504,0	20
5	0,2850	155,760	546,5	20
6	0,2140	116,160	542,8	20
7	0,1470	71,412	485,8	20
8	0,1890	82,104	434,4	20

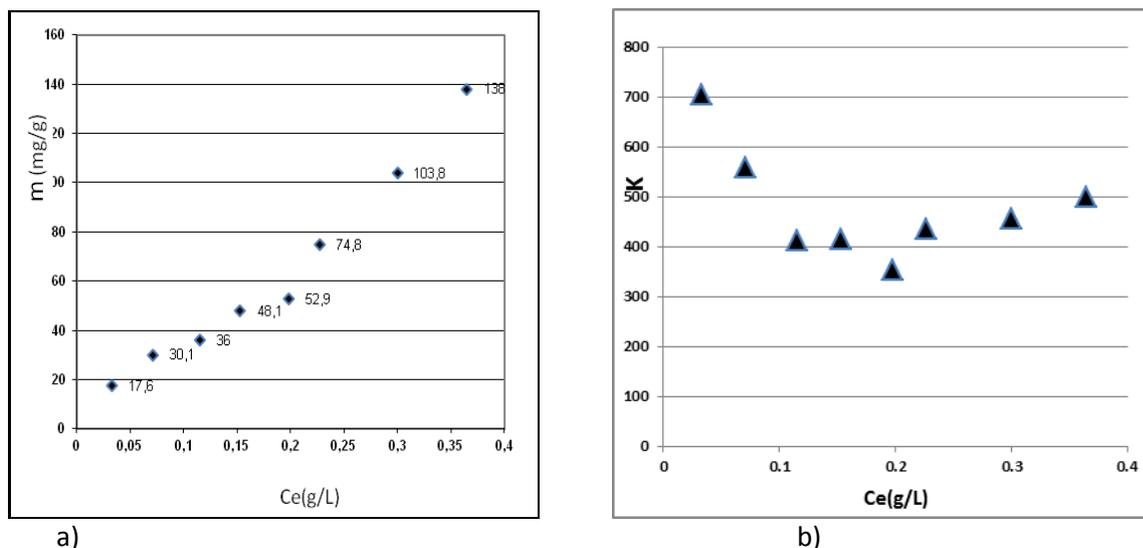


Figure 50 –

a) Isotherme de sorption de 2,3-dichlorophenol par la dispersion de [OMIM][NTf2] + Ag ;

b) coefficient de partage de 2,3-dichlorophenol /Ag entre la phase aqueuse et LI

TABLEAU 16 : Equilibre de sorption de 2,3-dichlorophenol par la dispersion de [OMIM][NTf2] + Ag

No.	Ce(aq.) (g. L ⁻¹)	Ce(LI) (g. L ⁻¹)	K	τ (% LI)
1	0,0330	23,232	704,0	20
2	0,0710	39,732	559,6	20
3	0,3650	182,160	499,1	20
4	0,1150	47,520	413,2	20
5	0,3000	137,016	456,7	20
6	0,2270	98,736	435,0	20
7	0,1530	63,492	415,0	20
8	0,1980	69,828	353,0	20

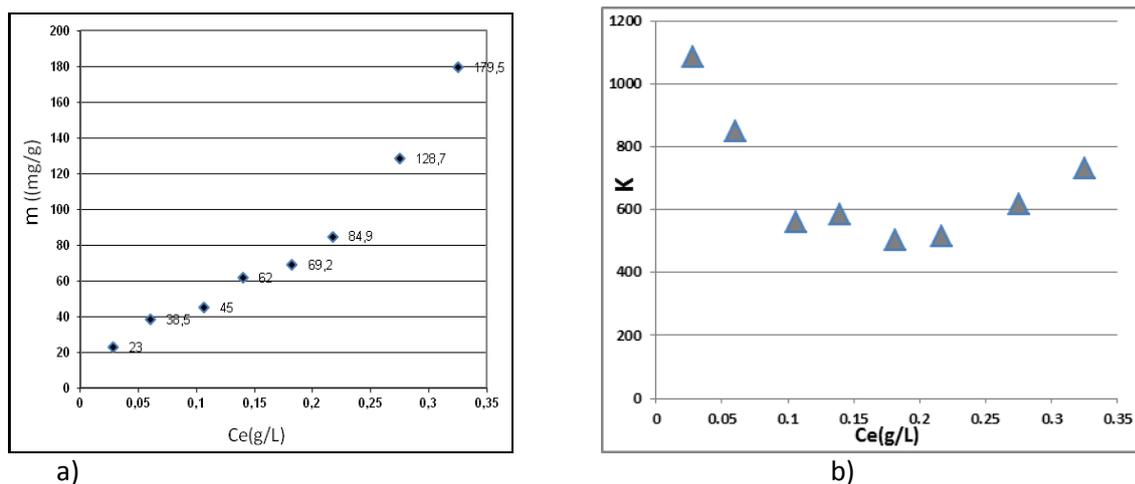


Figure 51 –

a) Isotherme de sorption de 2,3-dichlorphenol par la dispersion de [OMIM][NTf₂] + Fe₂O₃ ;

b) coefficient de partage de 2,3-dichlorphenol + Fe₂O₃ entre la phase aqueuse et LI.

III.2.3.4- Extraction de diméthylphthalate

Diméthylphthalate est ester méthylique de l'acide phtalique C₆H₄(COOH)₂. Il est liquide à la température ambiante. Diméthylphthalate est peu polaire et peu soluble dans l'eau. Sa solubilité à 25°C est de 1.080 g.cm⁻³.

La figure 52 montre les isothermes de sorption de diméthylphthalate par [OMIM][NTf₂] et [OMIM][NTf₂]/TiO₂. La retenue de diméthylphthalate par [OMIM][NTf₂] est de 95 mg.g⁻¹ à la concentration de 0,2 g.L⁻¹ de diméthylphthalate, et celle observée avec [OMIM][NTf₂]/TiO₂ est de 370 mg g⁻¹. L'amélioration de la retenue de diméthylphthalate due à l'utilisation de [OMIM][NTf₂]/TiO₂ est spectaculaire et atteint presque 400%.

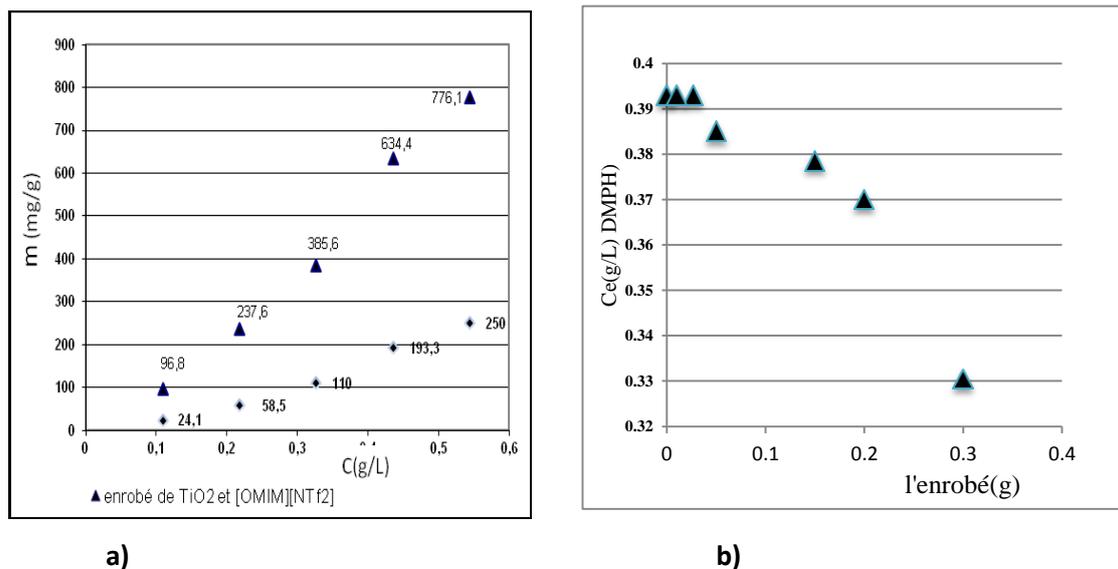


Figure 52 –
a) Isotherme de sorption de diméthylphthalate par :
 ■ - [OMIM][NTf₂] ;
 ▲ - la dispersion de [OMIM][NTf₂] + TiO₂ ;

b) L'extraction de diméthyl phthalate, concentration initiale, $c = 0,393$ g/L ($v = 20,0$ ml), par des quantités variables de dispersion de [OMIM][NTf₂] + TiO₂.

TABLEAU 15 : Equilibre de sorption de diméthylphthalate par [OMIM][NTf₂]

No.	Ce(aq.) (g L ⁻¹)	Ce(LI) (g L ⁻¹)	K	τ (% LI)
1	0,0908	31,86	350,8	100
2	0,174	77,09	443,0	100
3	0,2442	145,2	594,6	100
4	0,2906	255,2	878,2	100
5	0,357	330,0	924,4	100

TABLEAU 16- Equilibre de sorption de diméthylphthalate par la dispersion de [OMIM][NTf2] + TiO₂

No.	Ce(aq.) (g L ⁻¹)	Ce(LI) (g L ⁻¹)	K	τ (% LI)
1	0,051	127,38	2497,6	20
2	0,0752	313,72	4171,8	20
3	0,0953	509,08	5341,9	20
4	0,055	837,32	15224,0	20
5	0,0788	1024,54	13001,8	20

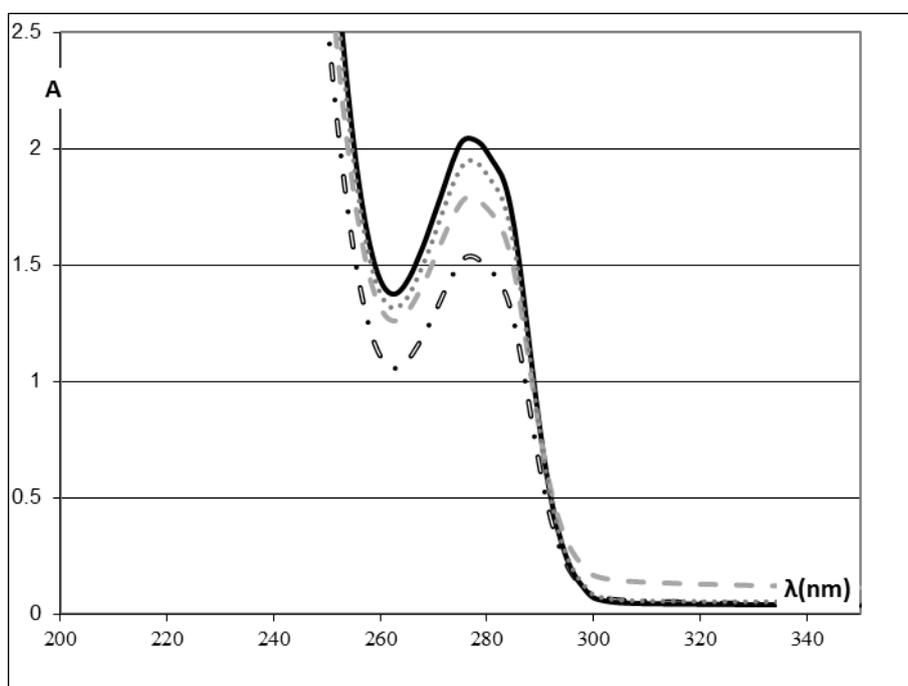


Figure 53 - Sorption de diméthyl phthalate par les agrégats [OMIM][NTf2]/TiO₂ :

Ligne solide - solution initiale ;
 Ligne en point- solution après la sorption par NPs de TiO₂,
 Ligne en tiré - solution après la sorption par [OMIM][NTf2] ;
 Ligne en tiré point-solution après la sorption par [OMIM][NTf2]/TiO₂.

Dans le cas d'extraction de diméthyl phthalate par les agrégats [OMIM][NTf₂]/TiO₂ on observe un effet synergique entre le pouvoir extractif de NPs et LI. En effet, l'effet obtenu dépasse la somme de sorption de LI et NPs pris séparément.

III.2.3.5- Extraction de 1-indanone

1-indanone est un composé aromatique polaire, solide à la température ambiante, dont la solubilité dans l'eau est de $6,5 \text{ g L}^{-1}$ à $t = 20^\circ\text{C}$.

La figure 54 montre les isothermes de sorption de 1-indanone par $[\text{OMIM}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{OMIM}][\text{NTf}_2]/\text{TiO}_2$. La retenue de 1-indanone par $[\text{OMIM}][\text{NTf}_2]$ à la concentration de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ de 1-indanone est de $5,5 \text{ mg g}^{-1}$, et celle observée avec $[\text{OMIM}][\text{NTf}_2]/\text{TiO}_2$ est de $12,5 \text{ mg.g}^{-1}$. L'amélioration de la retenue de diméthylphthalate due à l'utilisation de $[\text{OMIM}][\text{NTf}_2]/\text{TiO}_2$ dépasse 100%. Cependant, la retenue reste faible en comparaison avec les composés discutés précédemment. La capacité d'extraction de LI est beaucoup plus faible dans ce cas et reste faible malgré une amélioration apporté par NPs.

Cet exemple montre les limites d'application de la méthode III et impose la nécessité d'une étude expérimentale d'une série de systèmes extractifs NPs/LI avant de choisir celui qui donne les meilleurs résultats.

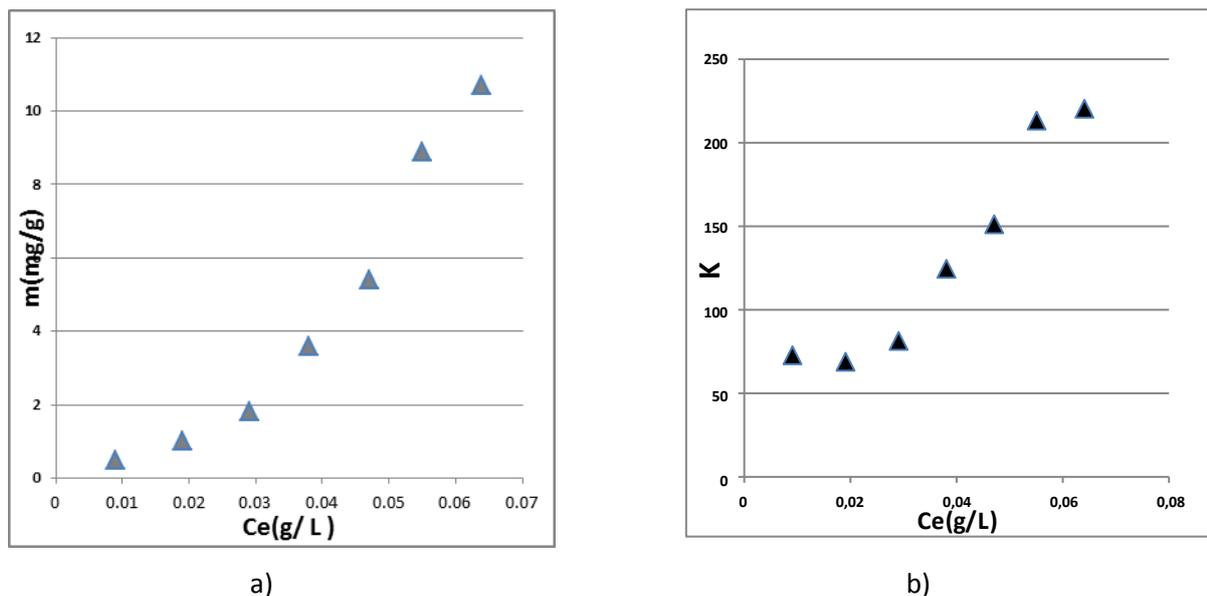
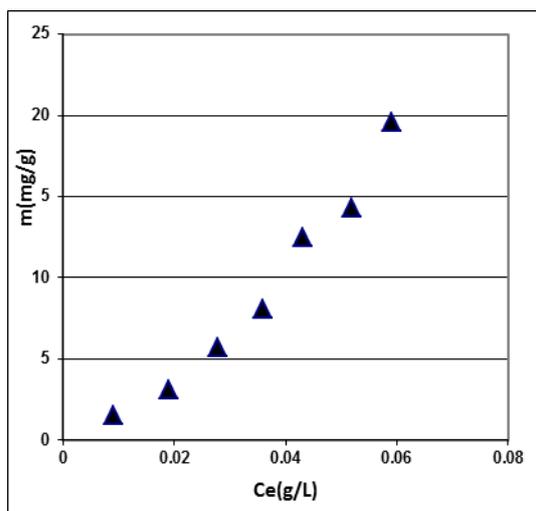


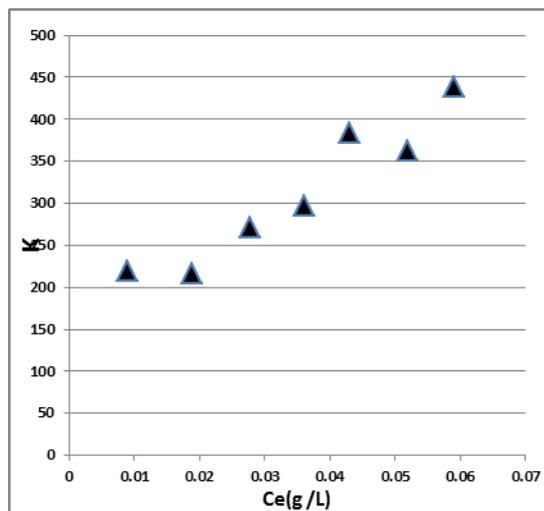
Figure 54 –
a) Isotherme de sorption d'indanone par $[\text{OMIM}][\text{NTf}_2]$;
b) coefficient de partage d'1-indanone entre la phase aqueuse et LI

TABLEAU 17- Equilibre de sorption d'indanone par la dispersion de [OMIM][NTf2]

No.	Ce(aq.) (g. L ⁻¹)	Ce(LI) (g. L ⁻¹)	K	τ (%IL)
1	0,0090	0,660	73,3	100
2	0,0190	1,320	69,5	100
3	0,0290	2,376	81,9	100
4	0,0380	4,752	125,0	100
5	0,0470	7,128	151,7	100
6	0,0550	11,748	213,6	100
7	0,0640	14,124	220,7	100



a)



b)

Figure 55 –

- a) Isotherme de sorption d'indanone par [OMIM][NTf2]/TiO₂ ;
 b) coefficient de partage d'1-indanone entre la phase aqueuse et LI [OMIM][NTf2]/TiO₂

TABLEAU 18- Equilibre de sorption de d'indanone par la dispersion de [OMIM][NTf2]/TiO₂

No.	Ce(aq.) (g. L⁻¹)	Ce(LI) (g. L⁻¹)	K	τ (% LI)
1	0,0090	1,980	220,0	20
2	0,0189	4,092	216,5	20
3	0,0278	7,524	270,6	20
4	0,0360	10,692	297,0	20
5	0,0430	16,500	383,7	20
6	0,0520	18,876	363,0	20
7	0,0590	25,872	438,5	20

III.2.4-Extraction à partir du milieu organique

L'extraction à l'aide de NPs/LI à partir d'une phase organique apolaire est beaucoup plus difficile à réaliser. En effet, la polarité de systèmes NPs/LI provoque une agrégation suivie de la déposition de la phase dispersée. Ci-dessous nous présentons plusieurs résultats positifs, mais ils sont nettement moins bons que ceux obtenus dans des systèmes aqueux. Il faut noter que la méthode III peut être appliquée quand la sélectivité et la capacité de NPs/LI sont excellentes. LI sont réputés pour leur sélectivité élevée. Pendant l'extraction à partir de la phase aqueuse la présence de NPs augmente sensiblement la capacité et améliore des résultats. Cet effet est plus faible, voire inexistant, pendant l'extraction à partir de la phase organique. Les essais menés avec des composés comme le thiophène, le benzylamine, l'o-nitrophenol n'ont pas permis d'obtenir des bons résultats malgré une bonne sélectivité de LI.

Nous avons également fait des essais avec des supports poreux tels que l'argile ou le charbon actif qui ont conduit à des résultats intéressants dans certains cas.

Ci-dessous nous rapportons les résultats des certaines séparations effectuées à partir de n-heptane.

III.2.4.1 Extraction de l'alcool benzylique

L'alcool benzylique : L'alcool benzylique est un alcool de formule brute $C_6H_5CH_2OH$. C'est un liquide incolore, inflammable et irritant.

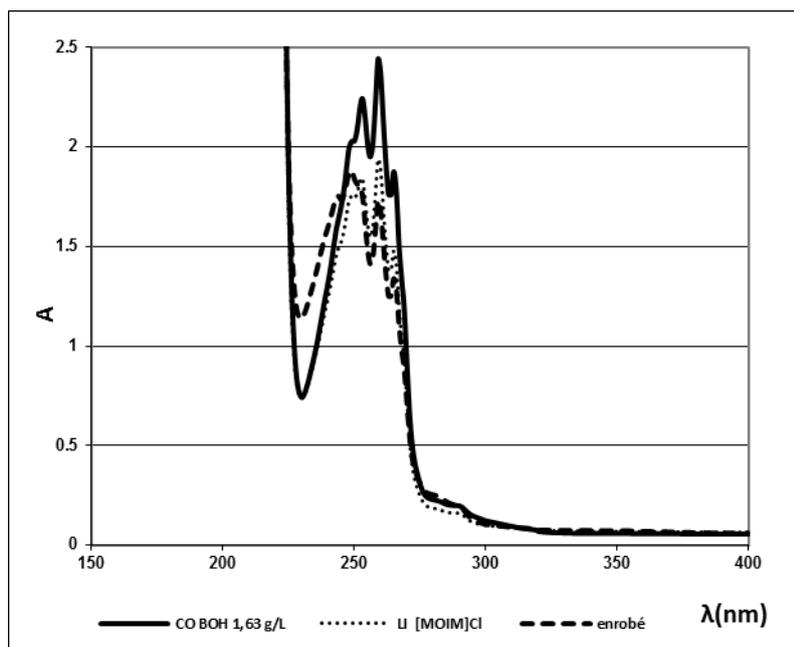


Figure 56-

Sorption de l'alcool benzylique à $t = 40^{\circ}C$ par les agrégats [Bmpyr] [TFO] /TiO₂ à partir de n-heptane.

Ligne solide – solution initiale, $c = 1,63 \text{ g L}^{-1}$;

Ligne en point – solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO] ;

Ligne en tiré - solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO] /TiO₂;

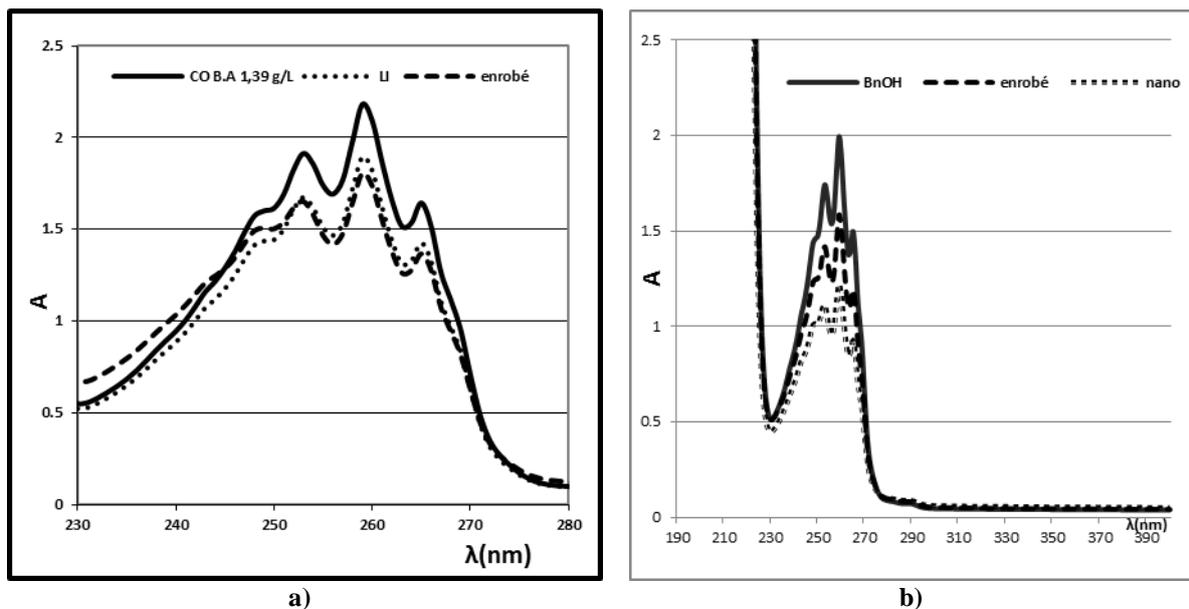


Figure 57 –

- a) Sorption de l'alcool benzylique à $t = 40^{\circ}\text{C}$ par les agrégats [Bmpyr] [TFO] /ZnO à partir de n-heptane :
 Ligne solide – solution initiale, $c = 1,39 \text{ g L}^{-1}$;
 Ligne en point – solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO] ;
 Ligne en tiré - solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO] /ZnO;
- b) Sorption de l'alcool benzylique à $t = 40^{\circ}\text{C}$ par les agrégats [Bmpyr] [TFO] /Al₂O₃ à partir de n-heptane
 Ligne solide– solution initiale, $c = 1.31 \text{ g L}^{-1}$;
 Ligne en point – solution après la sorption par Al₂O₃ ;
 Ligne en tiré - solution après la sorption par [Bmpyr] [TFO] /Al₂O₃.

La fig. 57 présente les résultats de sorption de l'alcool benzylique à partir de n-heptane en utilisant [Bmpyr] [TFO] avec trois nanopoudres TiO₂, ZnO et Al₂O₃. Dans le cas de NPs TiO₂ et ZnO nous remarquons une légère amélioration de séparation par rapport au LI seul. Cependant, la différence est plus faible que celle observé en milieu aqueux. La différence entre la phase organique et aqueuse s'explique par les tendances physicochimiques pas favorables de NPs minéraux vers N-heptane. Lors de la manipulation, nous avons observé l'agrégation très rapide de NPs. Dans le cas de NPs de Al₂O₃ les résultats obtenus sont identiques que ceux obtenus avec LI pur. En plus, on observe une diminution de la sorption par rapport à la sorption par Al₂O₃ seul, ce qui signifie que la surface de NPs recouverte par LI est bloquée par rapport à l'adsorption de l'alcool. Les résultats présentés à Les figure 59 et 60 ont été obtenus en utilisant une très faible quantité de sorbant de $2,0 \text{ g L}^{-1}$.

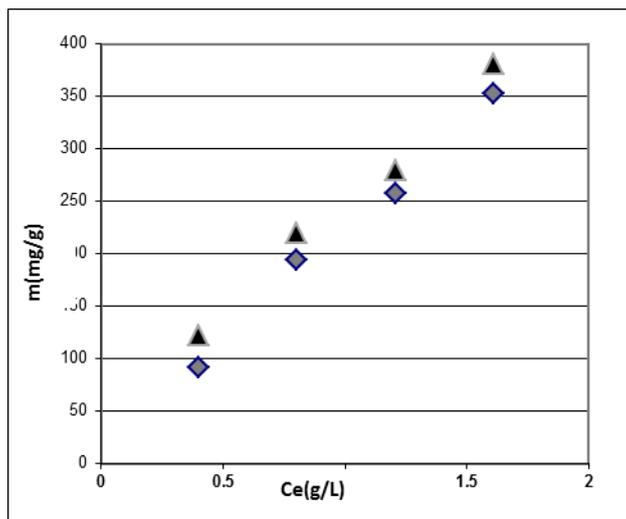


Figure 58-
 Sorption de l'alcool benzylique par [OMIM] [Cl] + TiO₂ :
 ■ - par [OMIM] [Cl];
 triangle –par le système [OMIM] [Cl]/TiO₂.

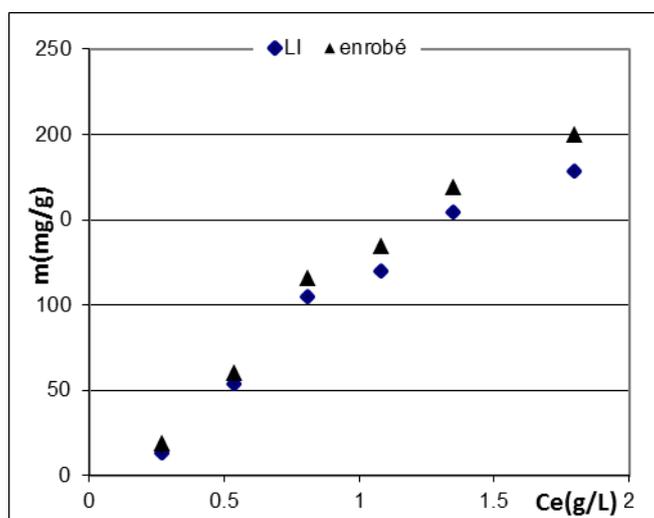


Figure 59-
 Sorption de l'alcool benzylique par : triangle- [Bmpyr] [TFO] /ZnO,
 ■ – [Bmpyr] [TFO] à 40° C,

L'isotherme de sorption par [Bmpyr] [TFO] a été mesurée à 40°C parce que la température de fusion de ce LI est supérieure à 25 °C.

III.2.4.2- Extraction du biphenyl-4-methanol

Les résultats peu concluant que nous avons obtenus avec LI (NP d'oxydes métalliques) nous ont poussé vers l'utilisation des systèmes LI/(NPs apolaires). Dans un premier temps nous avons essayé les extractions à l'aide des systèmes LI/(charbons actif). Malgré que les grains de charbon actif n'aient pas de dimensions nanométriques, sa structure poreuse les classe parmi les matériaux colloïdaux. Le charbon actif présente une surface apolaire de structures carboniques avec des fonctions polaires assistant l'adsorption.

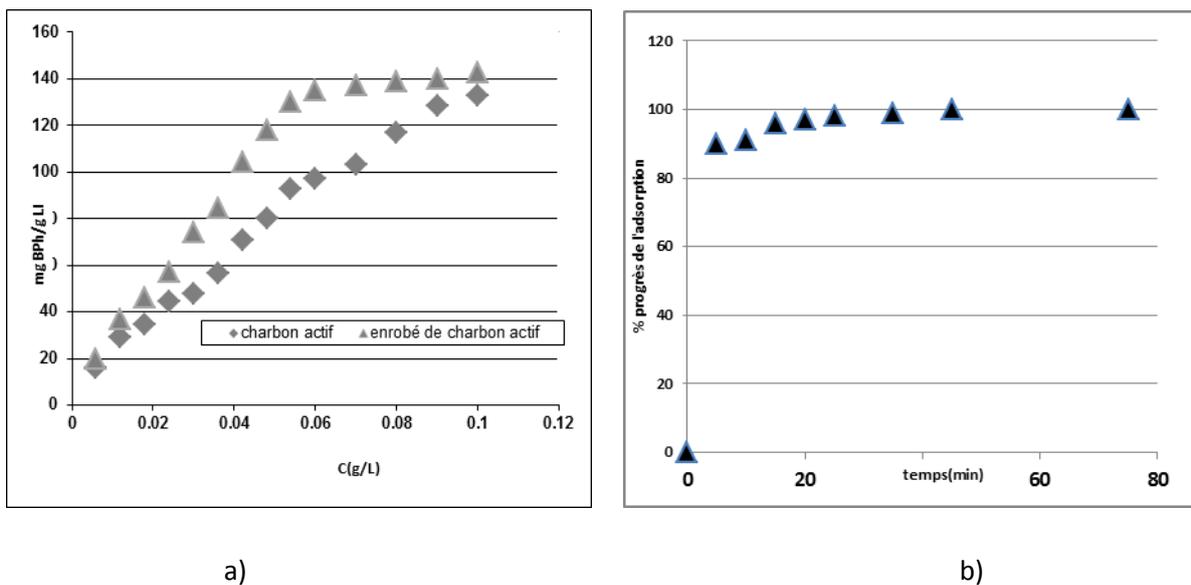


Figure 60-
Sorption de biphenyl-4-methanol par [EMIM] [SCN] + charbon actif de :

a) isotherme de sorption à $t = 40^{\circ}\text{C}$, \blacklozenge - par le charbon actif ; \blacktriangle - par le système [EMIM] [SCN]/(charbon actif)

b) cinétique de sorption de biphenyl-4-methanol par le système [EMIM] [SCN]/(charbon actif)

Le système charbon actif/[EMIM] [SCN] est plus efficace que le liquide ionique seul pour l'extraction de biphenyl-4-methanol. Le changement de pente de l'isotherme de sorption est lié à la saturation du liquide ionique. Une augmentation de masse de [EMIM] [SCN]/(charbon actif) permettrait de conserver l'allure linéaire. A la concentration de biphenyl-4-methanol de $0,06 \text{ g.L}^{-1}$ on observe une augmentation de la masse sorbée de 40%. La figure 60 indique que la cinétique de sorption est rapide. En effet, Après 5 min on atteint 90% de la masse sorbée.

Nous avons essayé les extractions à l'aide des systèmes LI/ (charbons actif). Bien que les grains de charbons actifs n'aient pas de dimensions nanométriques, leur structure poreuse les classe parmi les matériaux colloïdaux. Le charbon actif présente une surface apolaire de

structures carboniques avec des fonctions polaires assistant l'adsorption. Les résultats obtenus avec biphenyl-4-methanol montre qu'il existe un effet synergique entre le charbon actif et [Bmpyr] [TFO]. Cependant cet effet dépend du taux LI/(charbon actif). Un excellent résultat d'extraction a été obtenu avec le taux de 0,20, tandis que l'extraction baisse considérablement à taux de 0,30. Une grande quantité de LI conduit au blocage de la capacité de sorption de la surface du solide comme nous l'avons déjà vue dans le cas des solutions aqueuses.

La figure 61 montre les spectres UV-vis des solutions de biphenyl-4-methanol avant et après l'extraction par [Bmpyr] [TFO] / (charbon actif).

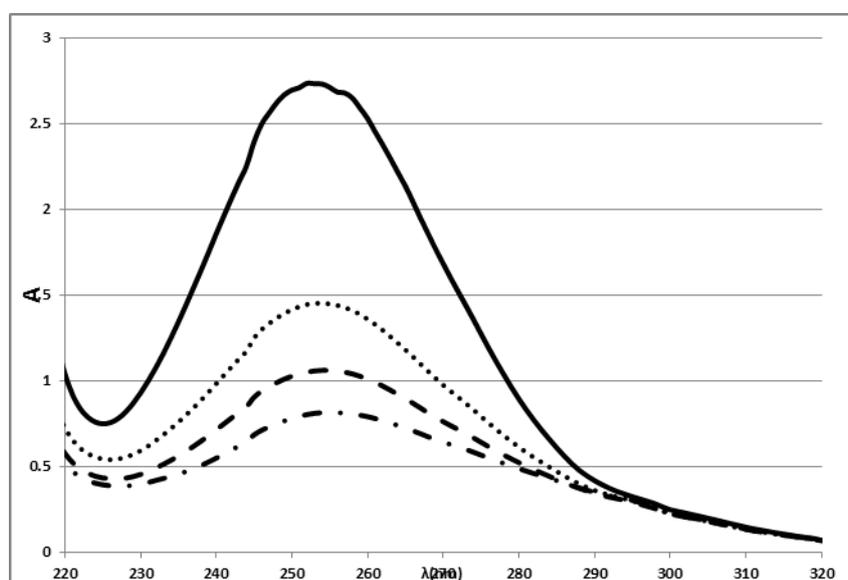


Figure 61-

Sorption de biphenyl-4-methanol à $t = 40^{\circ}\text{C}$ par les agrégats [Bmpyr] [TFO] / (charbon actif) à partir de n-heptane :

Ligne noire – solution initiale, $c = 0,25 \text{ g L}^{-1}$;

Ligne en pointillé – solution après la sorption par {[Bmpyr] [TFO] (30%)} / (charbon actif, 70%) ;

Ligne en tiré noire - solution après la sorption par charbon actif;

Ligne pointillé-tiré - solution après la sorption par {[Bmpyr] [TFO] (20%)} / (charbon actif, (80%).

III.2.4.3- Extraction de dichlorophenols

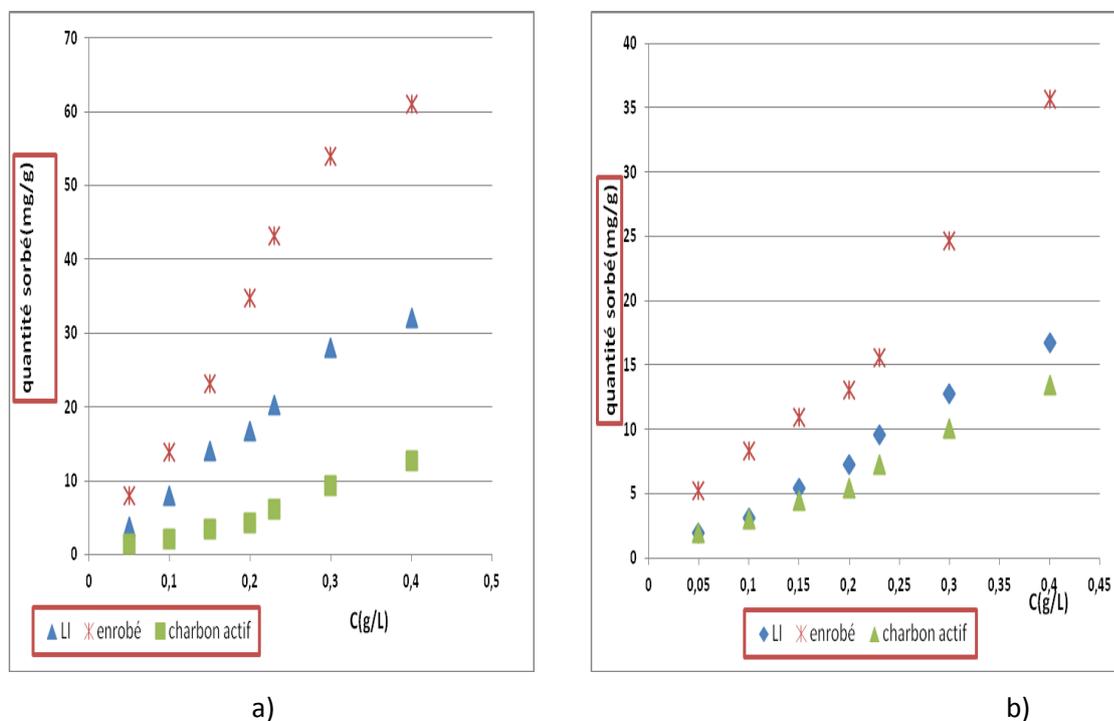


Figure 62- Isotherme de sorption par la dispersion de [EMIM] [SCN] + charbon actif de :
a) 2,4- dichlorphenol ;
b) 2,6- dichlorphenol.

Le système (charbon actif)/[EMIM] [SCN] s'est avéré très efficace pour l'extraction des dichlorophénols.

Pour des solutions de n-heptane contenant $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de chlorophénol on observe une augmentation de 100% de la quantité sorbée en comparaison avec la sorption du LI pur. (Figure 62)

III.2.4.4- Extraction de 2,3-Lutidine

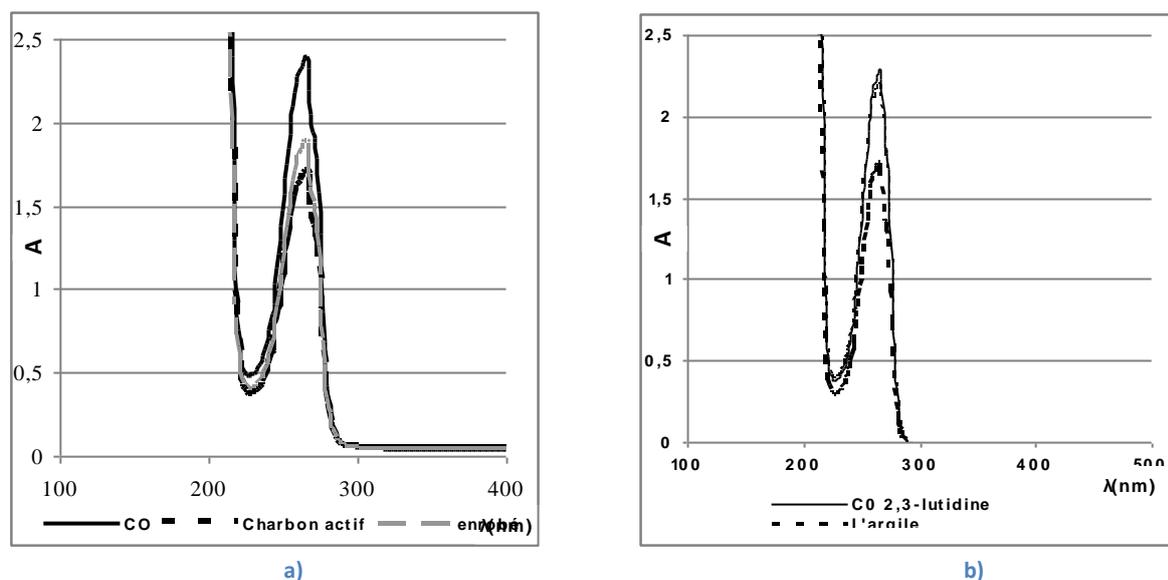


Figure 63-

Sorption de 2,3-Lutidine à $t = 40^{\circ}\text{C}$ par les agrégats NPS/LI à partir de n-Heptane :

a) Ligne noire – solution initiale, $c = 0,090 \text{ g L}^{-1}$;
Ligne en tiré grise – solution après la sorption par [BMIM] [PF₆] /(charbon actif) ;
Ligne en pointillé noire - solution après la sorption par charbon actif;

b) Ligne solide noire – solution initiale, $c = 0,088 \text{ g L}^{-1}$;
Ligne en tiré – solution après la sorption par [BMIM] [PF₆] /(argile) ;
Ligne en pointillé - solution après la sorption par l'argile.

Figure 63 montre les résultats des extractions qui sont conduites avec [BMIM] [PF₆] et deux solides colloïdaux : le charbon actif et l'argile colloïdale. L'argile algérienne de la région de Skikda a été lavée, activée et broyée. On constate une bonne extraction de 2,3-Lutidine par le charbon actif et l'argile colloïdale qui sont meilleures comparées aux systèmes LI/ (charbon actif) et LI/(l'argile colloïdale). Dans le cas du système LI/ (argile) la capacité de sorption est presque totalement bloquée. Ce résultat indique, que des fortes interactions existantes probablement entre les fonctions polaires d'argiles et les molécules de LIs sont responsables de la passivation des propriétés de sorption. Pour conclure en notant que l'élaboration de système LI/NPs sont efficaces « beaucoup plus difficile dans le cas des solutions organiques ». Dans ce cas il faut prendre en considération l'ensemble d'interaction dans le système d'extraction.

TABLEAU 19-Sorption de 2,3-Lutidine à partir de n-heptane

No.	System de séparation	Masse de sorbant g. L^{-1}	Masse sorbée mg. g^{-1}	C(g L^{-1})
1	[BMIM] [PF ₆]	7,0	4,50	0,09
2	Charbon actif	3,0	9,38	0,09
3	Argile	3,0	7,90	0,09
4	[BMIM] [PF ₆]/ (charbon actif) taux LI=20 %	3,0	35,01	0,09
5	[BMIM] [PF ₆]/ (argile) taux LI=20 %	3,0	7,21	0,09

III.2.4.5- Extraction de la pyridine

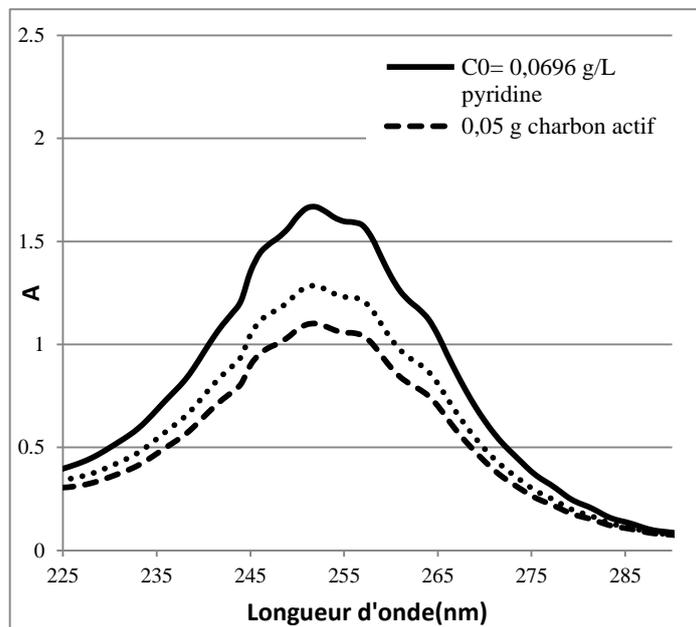


Figure 64- Sorption de pyridine à t = 25 °C par des agrégats NPS/LI à partir de n-heptane :
 Ligne noire – solution initiale, c = 0,0696 g L⁻¹ ;
 Ligne en tiré – solution après la sorption par charbon actif ;
 Ligne en pointillé- solution après la sorption par [BMPyrrolidinium][triméthyl sulfonate] / (charbon actif);

TABLEAU 20-Sorption de la pyridine dissous dans n-heptane

No.	System de séparation	Masse de sorbant g L ⁻¹	Masse sorbée mg g ⁻¹	C g L ⁻¹
1	[BMPyrrolidinium][trimethyl sulfonate]	5,0	1,00	0,069
2	Charbon actif	5,0	4,24	0,069
3	[BMPyrrolidinium][trimethyl sulfonate] /(charbon actif) Taux de LI=20%	5,0	13,21	0,069
4	charbon actif	5,0	2,90	0,039
5	BMPyrrolidinium][trimethyl sulfonate] /(charbon actif)/ Taux de LI=20 %	5,0	9,51	0,039

III.3.2.4.6- Extraction du dibenzothiophène

TABLEAU 21- Sorption de dibenzothiophene dissous dans n-heptane

No.	System de séparation	Masse de sorbant g. L ⁻¹	Masse sorbée Mg. g ⁻¹	C (g. L ⁻¹)
1	Charbon actif	0,03	0,5	0,069
2	Argile	0,03	0,1	0,069
3	[EMIM] [SCN]/(charbon actif) Taux de LI=20 %	0,03	1,51	0,069
4	[EMIM] [SCN]/ Argile Taux de LI=20 %	0,03	0,151	0,069

III.3- Résultats complémentaires

III.3.1-Adsorption sur NPs-Sorption de 1-benzoyle acétone

Pour améliorer la compréhension du mécanisme de sorption par des NPs dispersées en solutions aqueuse nous avons étudié la sorption de 1-benzoyle acétone par les NPs d'alumine et par l'alumine activé. La taille de NPs de Al_2O_3 est de 50 nm et la surface spécifique estimée à partir de cette valeur est de $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

L'alumine activé est un matériau poreux dont la taille est d'environ 5 nm et la surface spécifique dépasse $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Les deux paramètres qui déterminent l'adsorption sont les propriétés chimiques du solide et sa surface spécifique. Dans le cas de notre expérience les propriétés chimiques sont identiques et l'adsorption devrait dépendre de la surface spécifique.

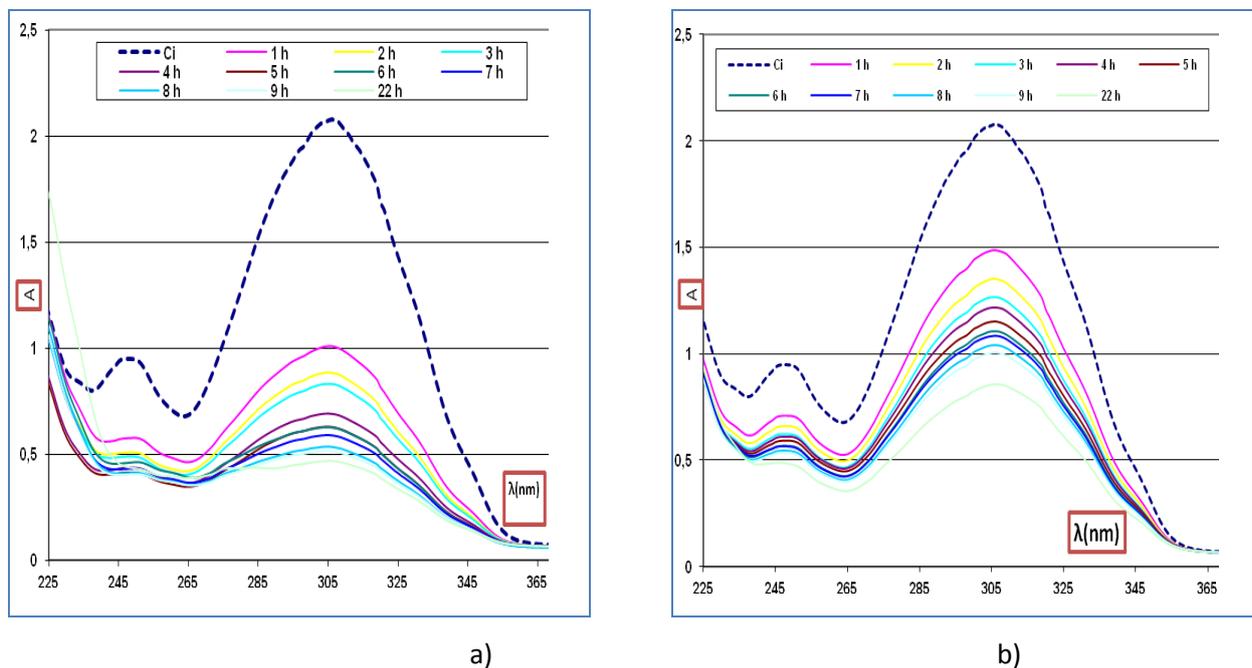


Figure 65- Changements de l'intensité de spectres UV-vis de solutions aqueuses de 1-benzoyle acétone (concentration initiale $C=0,027 \text{ g L}^{-1}$) en présence de :

a) NPs de Al_2O_3 (mNP=0,010 g) ;

b) de l'alumine activé (mNP=0,010 g) Les spectres UV-vis de 1-benzoyle acétone ont été mesurés à l'intervalle d'une heure.

La figure 65 présente les changements d'intensité des spectres UV-vis de solutions aqueuses de 1-benzoyle acétone (concentration initiale $C = 0,027 \text{ g. L}^{-1}$) en présence de NPs de Al_2O_3 ($m_{\text{NP}} = 0,010 \text{ g}$) et de l'alumine activé ($m_{\text{NP}} = 0,010 \text{ g}$). Les spectres UV-vis de 1-benzoyle acétone ont été mesurés à l'intervalle d'une heure.

On observe que la capacité de sorption de NPs d' Al_2O_3 est supérieure à celle de l'alumine activé. Ce résultat est clairement visible sur la figure 66 qui rapporte les courbes de la cinétique de sorption pour deux matériaux étudiés. La cinétique de sorption dans le cas de NPs d' Al_2O_3 est plus rapide. En effet, la structure poreuse de l'alumine activée est plus difficilement accessible aux molécules de 1-benzoyle acétone. Il est intéressant d'observer que la concentration de soluté en équilibre est plus faible malgré une différence importante de la surface spécifique. Cette différence de concentration peut être expliquée par des raisons thermodynamiques. Le potentiel chimique du soluté dans l'espace intérieur d'agrégats de NPs dispersés dans l'eau favorise sa sorption. Ce phénomène sera plus largement discuté dans la partie suivante.

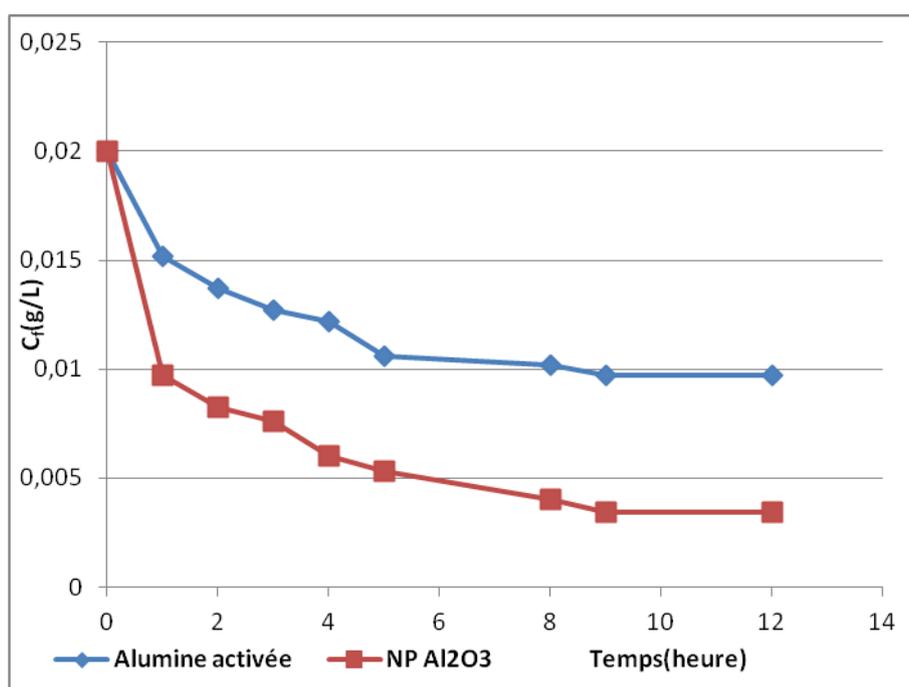


Figure 66-Cinétique d'adsorption de 1-benzoyle acétone (concentration initiale $C = 0,027 \text{ g L}^{-1}$) par
a) NPs de Al_2O_3 ($m_{\text{NP}} = 0,010 \text{ g}$) ;
b) l'alumine activé ($m_{\text{NP}} = 0,010 \text{ g}$). $t = 25^\circ\text{C}$.

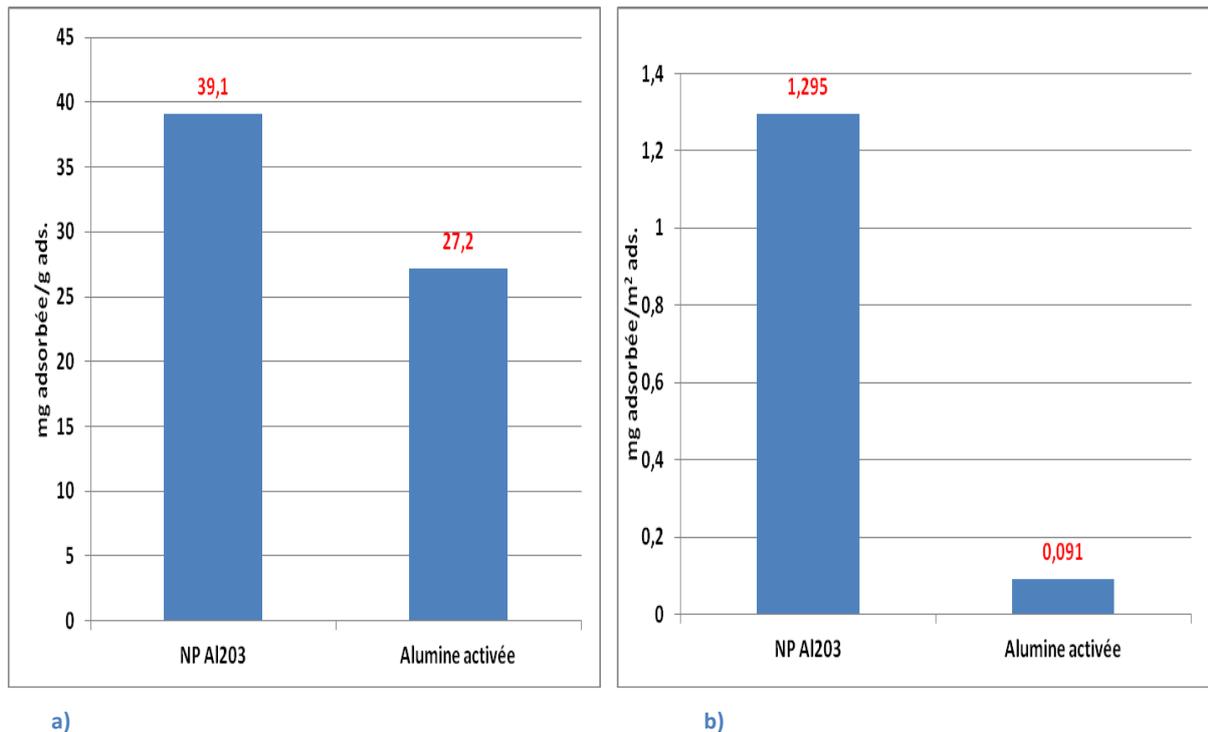


Figure 67- Capacité d'adsorption à l'équilibre de 1-benzoyle acétone (concentration initiale $c = 0,027 \text{ g.L}^{-1}$) par NPs de Al_2O_3 ($m\text{NP} = 0,010 \text{ g}$) et par l'alumine activée. Capacité d'adsorption exprimée en
a) - (mg.g^{-1}) ;
b) - (mg.m^{-2}).

La figure 67 permet de comparer la capacité d'adsorption à l'équilibre de 1-benzoyle acétone par NPs de Al_2O_3 par l'alumine activée. Capacité d'adsorption exprimée (mg.g^{-1}) est supérieure de 40% dans le cas de NPs et de 1400% si la comparaison est faite sur la base de surfaces spécifiques (mg.m^{-2}).

Nous pouvons conclure que l'utilisation de NPs permet d'augmenter la sorption du soluté sans aucune relation avec la surface spécifique de ce matériau.

III.3.2- Interactions de NPs et LIs

III.3.2-1- Stabilité thermique de liquide ionique

Un grand nombre de LIs ayant un anion faiblement nucléophile, montre une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation dans l'air ou dans l'atmosphère inerte à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieurs à 400 °C [9]. La nature de l'anion a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. En général, les liquides ioniques d'imidazolium contenant des anions fluorés, comme Tf₂N⁻ et PF₆⁻ sont des bons candidats pour des applications à températures élevées. Les stabilités thermique diminue dans la série suivante : NTf₂⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ >> Cl⁻. Le tableau 22 liste les températures de décomposition de certains LIs [9].

TABLEAU 22- La température décomposition (début) de certains Lis

Liquide ionique	T (° C)
[C ₄ mim][Cl]	125,1
[C ₆ mim][Cl]	127,5
[C ₁₄][C ₆] ₃ [Cl]	363,0
[C ₆ mim][BF ₄]	348,1
[C ₆ mim][PF ₆]	438,7
[C ₈ mim][PF ₆]	416,1
[C ₄ mim][NTf ₂]	450,2

Nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique pour déterminer la stabilité thermique de LIs purs et de systèmes NPs/LI. La température initiale de décomposition (décomposition onset) de LIs a été déterminée comme indiqué à la figure 68.

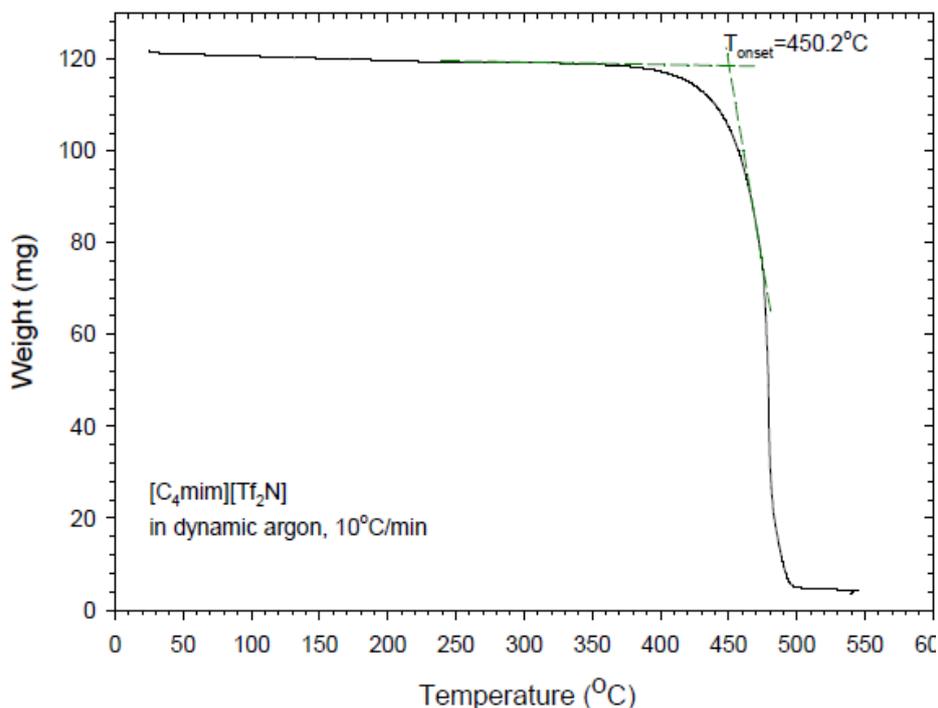


Figure 68- La décomposition de [C₄mim] [NTf₂]

III.3.2.2- La stabilité thermique de liquide ionique en présence de NPs

La stabilité thermique de LIs avec un cation imidazolium a été étudiée en présence de NPs. Les expériences thermogravimétriques ont été effectuées avec de NPs recouvertes d'une couche de LI. Le pourcentage massique de LI dans le système NPs/LI variait de 7 à 30%.

Nous avons constaté que la température de décomposition de LIs placés dans l'espace confiné entre les NPs est souvent moins élevée que celle de LIs purs. Les changements de nombreuses propriétés physico-chimiques de LIs placés dans l'espace confiné ont été décrits dans la littérature.

On peut citer le décalage de la température de fusion, de la transition vitreuse, ainsi que de la conductivité thermique, de la dynamique des molécules étudiées par RMN, des spectres de fluorescence, etc. Tous ces changements sont dus à l'interaction des cations et des anions de LIs avec la surface de NPs. La nature de cette interaction dépend du couple NPs/LI et de l'arrangement géométrique de NPs. Le plus souvent les LIs se trouvent dans l'espace confiné entre les grains de NPs.

Dans notre travail nous avons étudié les propriétés de NPs recouvertes de LI dont la méthode de préparation a été décrite dans le chapitre précédent. Dans un échantillon de ces NPs le LI était confiné dans l'espace entre les NPs. Ainsi, les résultats thermogravimétriques permettent d'établir la température de décomposition de LI dans l'espace entre les grains de NPs d'oxydes métalliques.

Nous avons également étudié l'influence du solvant utilisé pour élaboration du matériau NPs/LI. Tous les solvants utilisés étaient volatiles et absents dans les échantillons étudiés. Néanmoins, on ne peut pas exclure leur influence sur l'arrangement de molécules de LI autour de NPs.

Le tableau 23 résume les résultats thermogravimétriques. Pour chacune d'expérience sont rapportés :

- LI - La nature de LI utilisé
 - $R_v = \text{LI}/(\text{NP}+\text{LI}) \cdot 100\%$, le pourcentage massique de LI dans l'échantillon NPs/LI.
 - La nature et la taille, D , de NPs
 - La nature du solvant utilisé pour élaborer l'échantillon NPs/LI
 - La température du début, T_i , et de la fin, T_f , de la décomposition.
 - La température correspondant à la vitesse maximale de la décomposition, T_{vm} . La vitesse maximale est observée au maximum de la courbe de vitesse, Fig 69.
- $R_v = (m_i - m_f)/m_i \cdot 100\%$, Le pourcentage massique de composés volatils dans l'échantillon. m_i et m_f correspondent à la masse initiale et finale d'échantillon respectivement. En principe, R_v est proche de R_v .

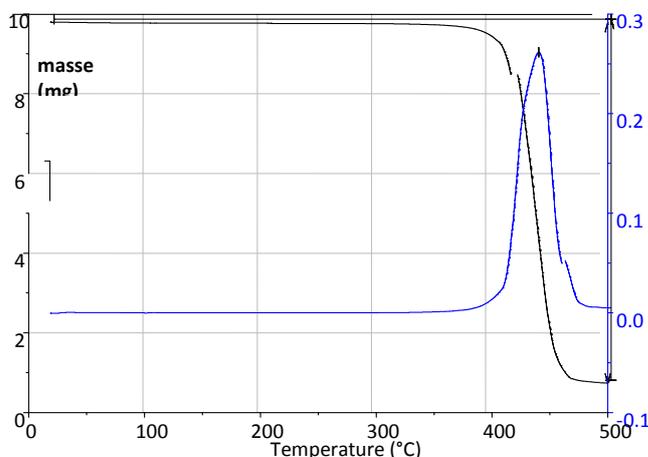


Fig 69-Courbes ATG de décomposition de [OMIM] [NTf2], T_{vm} .
La vitesse maximale est observée au maximum de la courbe de vitesse.

TABLEAU 23- Etude thermogravimétriques d'échantillons NPs/LI

N°	LI	NP	d (nm)	solvant	R _{LI} (%)	T _i - T _f (°C)	T _{vm} (°C)	R _v (%)
1	[BMIM][Cl]	-	-	-	100	170-300	272,9	-
2	[BMIM][Cl]	Al ₂ O ₃	100	éthanol	33	200-300	275,0	27,1
3	[BMIM][Cl]	Al ₂ O ₃	100	CH ₂ Cl ₂	33	190-300	262,8	30,1
4	[BMIM][Cl]	Al ₂ O ₃	100	éthanol	33	190-300	263,2	30,5
5	[BMIM][Cl]	Al ₂ O ₃	100	méthanol	33	190-300	264,0	31,2
6	[BMIM][Cl]	Al ₂ O ₃	100	CH ₃ CN	33	190-300	266,6	30,6
7	[BMIM][Cl]	Al ₂ O ₃	100	Acétone	33	190-300	257,9	31,4
8	[OMIM] [NTf ₂]	-----	-----	-----	100	390-460	440,47	-----
9	[OMIM] [NTf ₂]	SiO ₂	10-20	CH ₂ Cl ₂	9	180-500	209,454,2	8,3
10	[OMIM][NTf ₂]	SiO ₂	10-20	CH ₂ Cl ₂	13,0	200-500	226,9,454,5	12,1

TABLEAU 23- Etude thermogravimétriques d'échantillons NPs/LI (suite)

No.	LI	NP	D (nm)	solvent	R _{LI} (%)	T _i - T _f (°C)	T _{vm} (°C)	R _v (%)
11	[OMIM][NTf ₂]	SiO ₂	10-20	CH ₃ OH	18	230-470	441,3	18,2
12	[OMIM][NTf ₂]	Fe ₂ O ₃	50	CH ₃ OH	20	200-500	217,288, 338,3 450,5	8,5
13	[OMIM][NTf ₂]	Ag	100	CH ₃ OH	16,7	238-450	384,7, 435,2	8,2
14	[OMIM][NTf ₂]	TiO ₂	100	CH ₃ OH	9	250-550	386,5	7,5
15	[OMIM][NTf ₂]	TiO ₂	100	CH ₂ Cl ₂	9	190-550	394,1 470,0	7,0
16	[OMIM][NTf ₂]	TiO ₂	100	éthanol	20	230-460	441,4	18,2
17	[OMIM][NTf ₂]	TiO ₂	100	CH ₂ Cl ₂	16,7	250-450	408,9	12,4
18	BMIMPF ₆	----	-----	-----	100	300-470	400	-----
19	BMIMPF ₆	TiO ₂	100	CH ₂ Cl ₂	6	210-440	325	4,7
20	BMImpF ₆	SiO ₂	10-20	CH ₂ Cl ₂	15,5	230-400	315	11,8

TABLEAU 23- Etude thermogravimétriques d'échantillons NPs/LI (suite)

No.	LI	NP	D (nm)	solvent	R _{LI} (%)	Ti - Tf (°C)	T _{vm} (°C)	Rv (%)
21	BMImPF ₆	CaCO ₃	100	CH ₂ Cl ₂	5,6	170-400	245 et 295	5,2
22	[EMIM][SCN]	Charbon actif	>1000	CH ₂ Cl ₂	9	De 150 – plus 500	250 et, 335	6,0
23	[EMIM] [Br]	Al ₂ O ₃	100	CH ₂ Cl ₂	14	170-420	190,1 et 335,8	11,9
24	[EMIM][Cl]	ZnTiO ₃	100	CH ₂ Cl ₂	20	210-500	212 254 295	13,9
25	[OMIM][NTf ₂]	SiO ₂	10-20	CH ₂ Cl ₂	40	250-450	430	29,2

III.3.2.3- L'influence du solvant utilisé lors de l'élaboration de systèmes NPs/LI.

Le tableau 24 résume les expériences de décomposition de [BMIM] [Cl] dans la matrice de NPs de Al₂O₃ de 100 nm. La figure 70 présente les thermogrammes correspondant à certaines expériences. Les expériences ont été réalisées en utilisant le pourcentage massique de LI, R_{LI}, de 20%. Nous avons testé les 5 solvants suivants : dichlorométhane, méthanol, éthanol, acétonitrile et acétone, ces composés de différentes polarités sont de bons solvants de LIs.

TABLEAU 24- L'influence du solvant sur la température du début de dégradation de [BMIM] [Cl] pur, Ti(LI), et de [BMIM] [Cl] dans la matrice de NPs de Al₂O₃ de 100 nm, Ti (NPs/LI). μ – le moment dipolaire de solvant, D.

No.	Solvant	T_i(LI) (°C)	T_i(LI)- T_i(NPs/LI) (°C)	μ (D)
1	----	272,9	0	-----
2	éthanol	263,1	9,8	1.69
3	dichlorometane	262,7	10,2	1.6
4	méthanol	264,0	8,9	1.7
5	acétonitrile	266,6	6,3	3.92
6	acétone	257,9	15,0	2.88

Dans tous les cas, nous avons observé que la température de décomposition du LI dans la matrice de NPs de Al₂O₃ est inférieure de la température de décomposition du LI pur.

Le décalage de la température de décomposition varie entre 6.3°C et 15°C en fonction de solvant utilisé. Le décalage n'est pas corrélé avec la polarité de solvant. Le décalage maximal a été observé pour l'acétone qui est une base de Lewis.

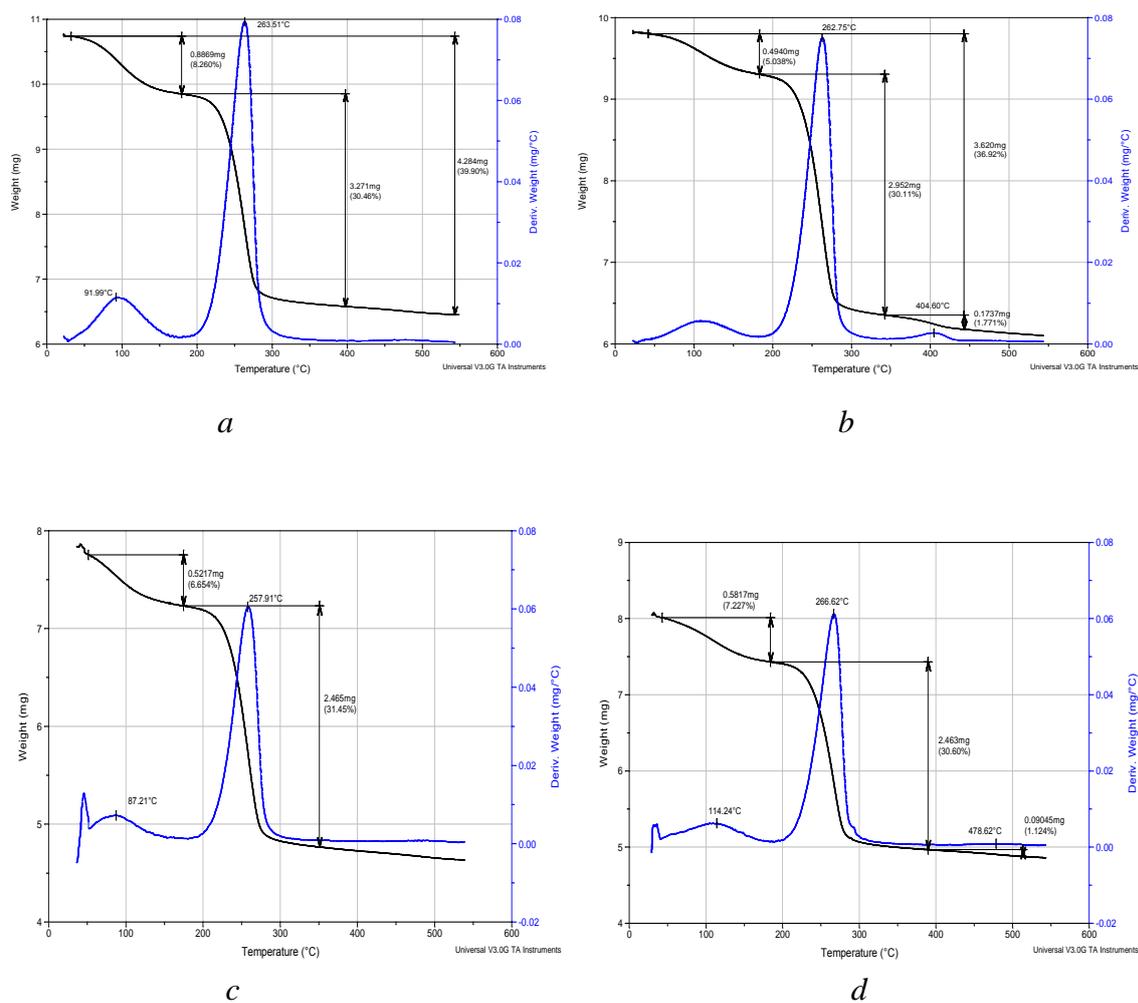


Figure 70 –

Influence du solvant sur la température du début de dégradation de [BMIM] [Cl] pur, Ti(LI), et de [BMIM] [Cl] dans la matrice de NPs de Al₂O₃ de 100 nm. Le solvant :

a) dichlorométhane, b) éthanol, c) acétone, d) acétonitrile.

III.3.2-4-'influence de la nature de NPs

Le tableau 25 résume les expériences de décomposition de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de trois NPs de différente nature. La figure 71 présente termogrammes correspondant la décomposition de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de Fe₂O₃, Ag et TiO₂. Les expériences ont été réalisées en utilisant le pourcentage massique de LI, R_{LI}, de 20%. Le système NPs/LI ont été obtenus avec du méthanol.

TABLEAU 25- L'influence de la nature de NPs sur la température du début de dégradation de [OMIM] [NTf2] pur, T_i(LI), et de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs.

NPs	T _i (LI)/°C	(T _i (LI)- T _i (NPs/LI))/°C
-	390,0	0
SiO ₂	230	160,0
Fe ₂ O ₃	200	190,0
Ag	238,0	152,0
TiO ₂	230,0	160,0

Dans tous les cas, nous avons observé que la température de décomposition du [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs est inférieure de la température de décomposition du [OMIM] [NTf2] pur. Le décalage de la température de décomposition varie entre 152°C et 190°C en fonction de NPs utilisé. Le décalage maximal a été observé pour Fe₂O₃. Nous pouvons dire que les interactions entre [OMIM] [NTf2] et les Nps entraînent un changement du mécanisme de décomposition du LI. La décomposition de Dans le cas de Fe₂O₃, nous observons quatres étapes de dégradation de [OMIM] [NTf2] à des températures T_{vm} de 217 ° C, 288 °C, 338.3°C et 450,5°C respectivement.

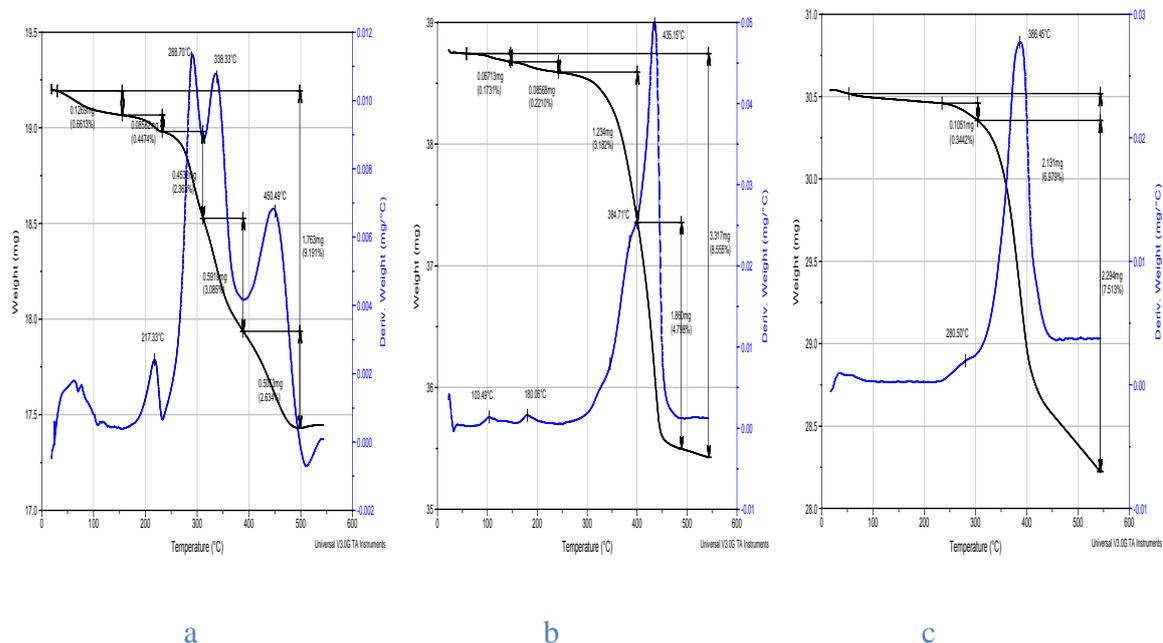


Figure 71-

Influence de la nature de NPs sur la température du début de dégradation de de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs. Le solvant méthanol. NPs : a) Fe₂O₃, b) Ag, c) TiO₂

III.3.2-5- L'influence du pourcentage de liquide ionique, RLI

Le tableau 26 résume les expériences de décomposition de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs de SiO₂ de 10-20 nm. Les thermogrammes correspondant sont montrés à la figure 72. Les expériences ont été réalisées en utilisant le pourcentage massique de LI, R_{LI}, variable. Les systèmes NPs/LI ont été obtenus avec du dichlorométhane.

TABLEAU 26- L'influence du pourcentage massique de LI, R_{LI} sur la température du début de dégradation de [OMIM] [NTf2] pur , $T_i(LI)$, et de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs de SiO_2 .

$R_{LI}/\%$	$T_i(LI)/^{\circ}C$	$(T_i(LI)- T_i(NPs/LI))^{\circ}C$
100	390,0	-----
9	180,0	160,0
13	200,0	190,0
18	230,0	160,0
40	250,0	140,0

Le décalage de la température de décomposition du LI dépend de R_{LI} et augmente quand R_{LI} diminue. Cette observation confirme l'influence de la surface de NPs qui diminue pour le taux de recouvrement important de NPs par LIs.

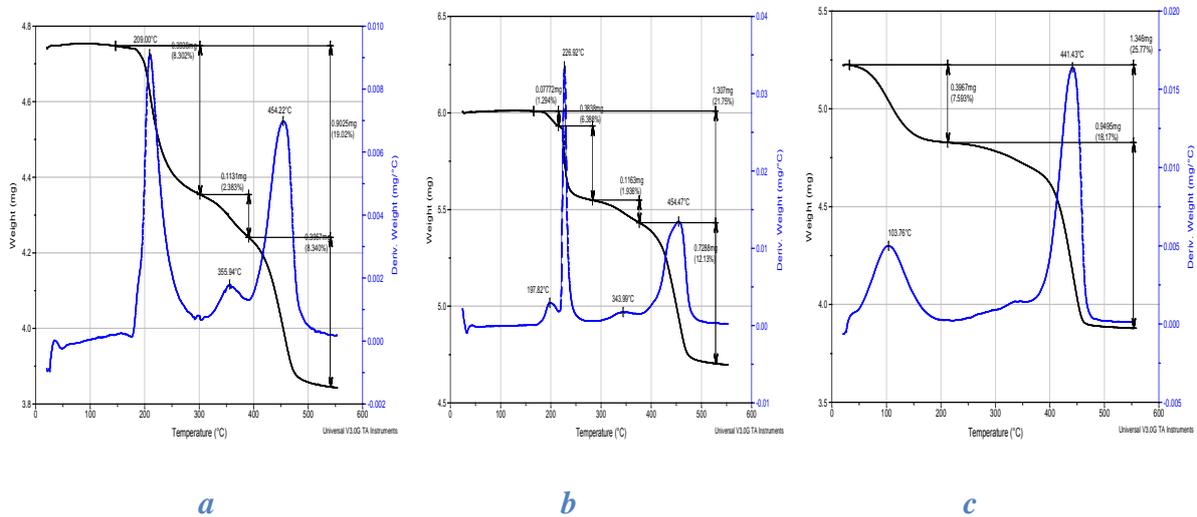


Figure 72- Influence du pourcentage massique de LI, R_{LI} sur la température du début de dégradation de [OMIM] [NTf2] dans la matrice de NPs de SiO_2 . R_{LI} , a) 9%, b) 13%, c) 18% .

Conclusion

Les oxydes de métaux peuvent être solubilisés dans des solutions aqueuses alcalines ou acides. Cependant pour l'extraction de titane et d'aluminium il est possible d'utiliser des sels fondus à des températures élevées [20, 30]. Récemment on a étudié [79,86] les LI pour extraction de l'or, l'argent, l'uranium et le plutonium à partir de leurs minerais [91 , 42].

Notre étude confirme la réactivité des LIs par rapport aux oxydes de métaux et métaux qui peut conduire soit à une dissolution d'oxydes à l'interface soit à la formation de complexes (nouveaux composés). Nous avons observé que le décalage de la température et de l'intervalle de température de décomposition dépend de nombreux paramètres dont la nature de solvant utilisé dans élaboration de systèmes NPs/LI. L'analyse de thermogrammes ATG conduit à la conclusion que ces paramètres influencent le mécanisme de décomposition et changent la nature de produits de décomposition. Cette dernière observation est confirmée par comparaison de la masse de LI dans l'échantillon avec la perte de masse pendant expérience, (Tableau 26). La variation de perte de masse en fonction des conditions de décomposition suggère que la décomposition peut conduire à des différents produits.

La chimie de la réactivité du système NPs/LI dépasse le périmètre de notre étude. Cependant, les résultats décrits dans ce chapitre suggèrent que les systèmes NPs/LI contiennent probablement à l'interface le produit de réactions entre l'oxyde et LI. La présence de ces nouvelles espèces peut influencer le pouvoir extractif de ces systèmes. En conclusion, la réactivité des systèmes NPs/LI doit être prise en considération en étudiant le procédé d'extraction.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nos travaux est porté sur l'utilisation simultanée des liquides ioniques et des nanoparticules d'oxydes de métaux aux extractions des composés organiques à partir de solutions aqueuses ou organiques.

Dans un premier temps nous avons abordé le problème des interactions ayant lieu entre les NPs et le LIs. Ainsi, dans le chapitre III.1 nous nous sommes intéressés au mécanisme de formation d'agrégats de NPs en solutions aqueuses de LIs. Nous avons démontré que les nanoagrégats de NPs peuvent être souvent considérés comme nanoextracteurs imbibés de LIs et actifs en tant qu'extracteurs des composés de mélange. Nous avons testé l'utilité de nanoextracteurs par rapport à l'acide salicylique.

Ensuite nous avons étudié à l'aide de l'analyse thermogravimétrique la stabilité du système NPs-LIs. Dans la majorité de cas nous avons observé que la température de décomposition du LI dans la matrice de NPs est inférieure à température de décomposition du LI pur. Ce phénomène est probablement dû à la solubilité des oxydes dans certains LI et/ou à une réactivité chimique du système NP/LI. Cependant ces phénomènes ont été observés à des températures élevées uniquement.

Le chapitre II résume une étude systématique sur l'extraction de composés organiques à partir des solutions aqueuses ou organiques.

Nous avons constaté que les LIs présentent une excellente sélectivité par rapport aux composés organiques utilisés. Cette sélectivité a été souvent améliorée par la présence de NPs. Nous avons testé deux techniques d'utilisation des systèmes extractifs NPs/LIs ; La première méthode se réduisait à l'extraction liquide/liquide dans le système solution organique/aqueuse – la suspension de NPs dans un LI. Dans la seconde méthode nous avons utilisé les nanoextracteurs NPs/LI dispersés directement en solution.

La qualité des résultats dépend de tous les paramètres du système étudié (la nature de solvant, de LI, de NPs et de composé organique extrait).

L'utilisation de nanoextracteurs a souvent conduit aux résultats très satisfaisants à cause de la synergie entre l'action de NPs et LI. Le point faible de ce système est une capacité d'extraction médiocre due à une faible masse de solvant.

Si la capacité devient un facteur limitant l'extraction il est préférable d'utiliser la méthode d'extraction liquide/liquide.

La méthode de nanoextracteurs paraît très prometteuse pour élimination de très faible quantité de produit.

Nous avons démontré l'utilité du système NPs/LI à l'extraction de composés organiques. Des nombreux tests ont permis d'établir les conditions dans lesquelles cette technique peut conduire à des résultats satisfaisants.

Cependant, ce mémoire ne présente que le début d'un travail de longue haleine. En effet cette nouvelle technique expérimentale permet d'envisager la mise en place des méthodes séparatives correspondant à des applications analytiques et industrielles.

Bibliographie

- [1] ALLEN T., Particle Size Measurement, 4th ed., Chapman & Hall, New York, 1990.
- [2] ANDERSON K.; FERNANDEZ; HARDACRE C.; MARR PATRICIA C., Inorg. Chem. Comm., 2004, 7, 73.
- [3] ANTHONY J.H. ; MERTENS D. ; DÖLLE A. ; WASSERSCHIED P.; CARPER W.R., Chem. Phys. Chem. 4, 2003, 588.
- [4] ARCE A.; EARLE M.; RODRIGUEZ H.; SEDDON K., Green Chem.9, 1, 2007, 70.
- [5] ARCHER D. G.; WIDEGREN J. A.; KIRKLIN D. R.; MAGEE J. W.J., CHEM. ENG. Data, 50, 2005, 1484.
- [6] ARNAUD B., Thèse de doctorat, l'Université Paris 6, 2006.
- [7] BERNE B.J.; PECORA R., Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics, Wiley, New York, 1976.
- [8] BILLARD I.; MOUTIERS G.; LABET A.; EL AZZI A.; GAILLARD C.; MARIET C.; LÜTZENKIRCHEN K., Inorg. Chem. 42, 2003, 1726.
- [9] BONHÔTE P.; DIAS A.P.; PAP.A.GEORGIU, N.;KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL M., Inorg. Chem., 35, 1996, 1168.
- [10] BOON JA.; LEVISKY JA.; PFLUG JL.; WILKES JS., J. Org. Chem. 51, 1996, 480.
- [11] BRANCO L.C.; ROSA J.N.; MOURA RAMOS J.J.; AFONSO C.A.M., Chem. Eur. J. 8, 2002, 3671.
- [12] CAMMARATA L.; KAZARIAN S.; SALTER P.; WELTON T., Phys.Chem. 23, 2001, 5192.
- [13] CHAPEAUX A.; SIMONI L.; RONAN T.; STADTHERR M.; BRENNECKE L., Green Chem. 10, 2008, 1301.
- [14] CHEN S. H.; CHU B.; NOSSAL R., (eds.), Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Nonequilibrium Systems, Plenum, New York, 1981
- [15] CHERGINETS V., Handbook of Solvents, Wypych, G., Ed.; Chem. Tech. Publishing:
- [16] CHU B.; Laser Light Scattering, 2nd ed. Academic Press, Boston, 1991
- [17] CUMMINS H.Z; E. R. PIKE (eds.), Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy, (Plenum, New York), 1974.
- [18] CUMMINS H.Z ; E. R. PIKE (eds.), Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry (Plenum, New York, 1977).
- [19] DEGIORGIO V.; CORTI M.; GIGLIO M., eds.I, Light Scattering in Liquids and Macromolecular Solutions, Plenum, New York, 1980.

- [20] DOMANSKA U.; MARCINIAK A., J. Chem. Thermodyn. 41, 2009, 1350.
- [21] DZYUBA S.; BARTSCH R.A., Chem. Phys. Chem. 3, 2002, 161.
- [22] FICHTHORN K.A.; QIN Y., Granular Matter 10, 2008, 105.
- [23] FICHTHORN K.A.; QIN Y., Ind. Eng. Chem. Res., 45, 2006, 5477.
- [24] FISCHER T.; SETHI A.; WELTON T.; WOOLF J., Tetrahedron Lett. 40, 1999, 793.
- [25] FRAY D. J.; CHEN G. Z.; Mater. Sci. Technol. 20, 2004, 295.
- [26] FREDLAKE C.; CROSTHWAITE J.; HERT D.; AKI S.; BRENNECKE J., J. Chem. Eng. Data. 49, 2004, 954.
- [27] FULLER J.; CARLIN R.T.; DE LONG H.C.; HAWORTH D., Chem. Soc. Chem. Comm. 1994, 299.
- [28] GALE R.J.; OSTERYOUNG R.A., J. Electrochem. Soc. 127, 1980, 2167.
- [29] GALE R.J.; OSTERYOUNG R.A., Inorg. Chem. 18, 1979, 1603.
- [30] GALE R.J.; GILBERT B.; OSTERYOUNG R.A., Inorg. Chem. 17, 1978, 2728.
- [31] GE Y.; ZHANG L.; YUAN X.; GENG W.; JI J., J. Chem. Thermodyn. 40, 2008, 1248.
- [32] GUBICZA L.; NEMESTOTHY N.; FRATER T.; BELAFI-BAKO K., Green.Chem. 5, 2003, 236.
- [33] HARDACRE C.; HOLBREY J.D.; MCMATH S.E.J.; BOWRON D.T.; SOPER A.K., J. Chem. Phys. 118, 2003, 273.
- [34] HEINTZ A.; KULIKOV D.; VEREVKIN S., J. Chem. Eng. Data. 47, 2002, 894.
- [35] HEITZ A.; KULIKOV D.; VEREVKIN S., J. Chem. Thermodyn. 34, 2002, 1341
- [36] HITCHCOCK P.B.; SEDDON K.R.; WELTON T., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993, 2639.
- [37] HUDDLESTON J. G.; VISSER A. E.; REICHERT W. M.; WILLAUER H. D.;BROKER G. A.; ROGERS R. D., Green Chem. 3, 2001, 156.
- [38] HURLEY F. H.; Wier T.P, J. Electrochem. Soc. 98, 1951, 203.
- [39] HUSSEY C.L.; SCHEFFLER T.B.; WILKES J.S.; FANNIN A.A. J. Electrochem. Soc. 133, 1986, 1389.
- [40] ISRAELACHVILI J.N. Intermolecular and Surface Forces, 2nd ed. Academic Press, New York, 1992.
- [41] JASTORFF B.; MOLTER K.; BEHREND P.; BOTTIN-WEBER U.; FILSER J.; STARK A.; STEPNOWSKI P.; STOCK F.; STORMANN R.; STOLETE S.; WELZBIERMANN U.; ZIEGERT S.; THOMING J., Green Chem. 7, 2005, 362.
- [42] KAMAVARM V.; MANTHA, D.; REDDY, R. G., *Electrochimica Acta*, 50, 2005, 3286.
- [43] KUBISA P., Prog. Polym. Sci. 29, 2004, 3.

- [44] LARSEN A.S.; HOLBREY J.D.; THAM F.S.; REED C.A., *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2000, 7264.
- [45] LEI Z.; ARLT W.; WASSERSCHIED P., *Fluid Phase Equilib.* 241, 2006, 290.
- [46] LETCHER T.; SOKO B.; RAMJUGERNATH D.; DEENADAYALU N.; NEVINES A.; NAICKER P., *J. Chem. Eng. Data.* 48, 2003, 708.
- [47] LI Q.; ZHANG J.; LEI Z.; ZHU J.; WANG B.; HUANG X., *Chem. Eng. Data.* 54, 2009, 2785.
- [48] LIU J.C.; JEAN J.H.; LI C. C., *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 2006, 882.
- [49] MARA G. FREIRE; CATARINA M.S.S. NEVES; SÓNIA P.M. VENTURA; MARIA J. PRATAS; ISABEL M. MARRUCHO; JOÃO OLIVEIRA; JOÃO A.P. COUTINHO; ANA M. FERNANDES, *Fluid Phase Equilib.* 294, 2010, 234.
- [50] MARCUS Y.; KERTES A.S., *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, 1969.
- [51] MARSH, K.; BOXALL, J.; LICHTENTHALER, R., *Fluid Phase Equilib.* 219, 2004, 193.
- [52] MATZKE M.; STOLTE S.; THIELE K.; JUFFERNHOLZ T.; ARNING J.; RANKE J.; WELZ-BIERMANN U.; JASTORFF B., *Green Chem.* 9, 2007, 1198.
- [53] MODARESSI A.; BOULMOKH A.; MUTELET F.; DOMAŃSKA U.; BAŁAŁA I.; ROGALSKI M., *Colloids and Surfaces A* 338, 2009, 47.
- [54] MODARESSI A.; SIFAQUI H.; MIELCARZ M.; DOMANSKA U.; ROGALSKI M., *Colloids and Surfaces A*, 302, 2007, 181.
- [55] MUTELET F.; JAUBERT J.N., *J. Chromatograph. A.* 1102, 2006, 256.
- [56] MUTELET F.; JAUBERT J.N.; ROGALSKI M.; HARMAND J.; SINDT M.; J.-L. MIELOSZYNSKI, *J. Phys. Chem. B* 112, 2008, 3773.
- [57] NAJDANOVIC-VISAK V.; ESPERANCA J.; REBELO L.; DA PONTE M.; GUEDES H.; SEDDON K.; SZYDŁOWSKI T., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 2002, 1701.
- [58] NGO H.L.; LECOMPT K.; HARGENS L.; MCEWEN A.B., *Thermochem. Acta* 97, 2000, 357.
- [59] NIKITENKO S. I.; BERTHON C.; MOISY P., *C. R., CHIMIE*, 10, 2007, 1122.
- [60] NODA A.; HAYAMIZU K.; WATANABE M., *J. Phys. Chem. B*, 105, 2001, 4603.
- [61] ORCHILLES A.; MIGUEL P.; VERCHER E.; MARTINEZ-ANDREU A., *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2010, 1669.
- [62] ORCHILLES A.; MIGUEL P.; VERCHER E.; MARTINEZ-ANDREU A., *Chem. Eng. Data*, 52, 2007, 141.

- [63] PEREIRO ANA B.; RODRIGUEZ A., *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2009, 1579.
- [64] PETER S., *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Edit. KING J.W. et LIST G.R., AOCS Press, 1996, 65.
- [65] POOLE C., *J. Chromatogr. A* 1037, 2004, 49.
- [66] QIN Y.; FICHTHORN K.A., *J. Chem. Phys.* 127, 2007, 14911.
- [67] QIN Y.; FICHTHORN K.A., *Phys. Rev. E: Statistical*, 74, 2006, 020401–020404.
- [68] RANKE J.; MULLER A.; BOTTIN-WEBER U.; STOCK F.; STOLTE S.; ARNING J.; STORMANN R.; JASTOROFF, B., *Ecotox. Environ. Safe.* 67, 2007, 430.
- [69] RUSSEL W. B.; Saville D. A.; Schowalter W. R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [70] SAJJADI H.; MODARESSI A.; MAGRI P.; DOMAŃSKA U.; SINDT M.; MIELOSZYNSKI J.L.; MUTELET F.; ROGALSKI M., *J. of Mol. Liq.* 186, 2013, 1.
- [71] SEDDON K.R., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 68, 1997, 351.
- [72] SEILER M.; JORK C.; KAVARNOU A.; ARLT W.; HIRSCH R., *AIChE J.* 50, 2004, 2439.
- [73] SIMONI L.; CHAPEAUX A.; BRENNECKE J.; STADTHER M., *Comput. Chem. Eng.*, 34, 2010, 1406.
- [74] STOLTE S.; MATZKE M.; ARNING J.; BOSCHEN A.; PITNER W.R.; BIERMANN U.; JASTORFF B.; R. ANKE, J., *Green Chem.* 9, 2007, 1170.
- [75] SWARTLING D.; RAY L.; COMPTON S.; ENSOR D., *Bull. Biochem. Biotechnol.* 13, 2000, 1.
- [76] SWATLOSKI R.; VISSER A.; REICHERT W.; BROKER G.; FARINA. L.; HOFBREY J.; ROGERS R., *Green Chem.* 4, 2002, 81.
- [77] THIED R. C.; SEDDON K. R.; PITNER W. R.; ROONEY D., *World Patent*. WO99/41752, 1999.
- [78] THUY PHANI T.; CHO C.W.; YUN Y.S., *Water Res.* 44, 2010, 352.
- [79] TRÉMILLON B.; LETISSE G., *J. Electroanal. Chem.* 17, 1968, 371.
- [80] TREMILLON B., *Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction*. Ed. Masson, Tome 1, 1993, 139.
- [81] TSENG, M.; LIANG, Y.; CHU Y., *Tetrahedron Lett.* 46, 2005, 6131.
- [82] TUCKER J. L., *Org. Proc. Res. & Dev.*, 10, 2006, 315.
- [83] Wang. Y; LI H; Han S., *J. Chem. Phys.* 123, 2005, 174501.
- [84] WANG W-W.; ZHU Y-J, *Inorg. Chem. Comm.* 7, 2004, 1003.
- [85] WEYERHAUSEN B.; LEHMANN K., *Green Chem.*, 7, 2005, 15.

- [86] WHITEHEAD J. A.; LAWRENCE G. A.; MCCLUSKEY A., *Green Chem.* 6, 2004, 313.
- [87] WILKES J.S.; ZWAROTKO M.J., *Supramol. Chem.* 1, 1993, 191.
- [88] WILKES J.S.; LEVISKY J.A.; WILSON R.A.; HUSSEY C.L., *Inorg. Chem.* 21, 1982, 1263.
- [89] WILKES J.; ZAWOROTKO. M., *J. Chem. Soc. Chem..Commun.* 1992, 13, 965.
- [90] WITSCHGER O.; FABRIES J. F., *INRS, HST*, 2005, 199-05.
- [91] WU B.; REDDY R. G.; ROGERS, R. D., U.S. Patent Application 2002, 070122.