

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté par :
M^r Meliani Hamza

Master II

Filière : physique
Spécialité: Physique des Matériaux

Sujet :

***L'étude de l'interaction d'un liquide ionique avec une
montmorillonite***

Soutenu publiquement le dimanche 25/06/2018 à 10h00.

Devant le jury composé de :

Président :

M. BELARBI El-Habib Professeur Université IBN KHALDOUN de Tiaret

Directeur de mémoire :

M. HAOUZI Ahmed Professeur Université IBN KHALDOUN de Tiaret

Examineur :

M. DEBDEB Mansour MCA Université IBN KHALDOUN de Tiaret

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Synthèse et Catalyse de l'université de Tiaret (LSCT). J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur Haouzi Ahmed, Professeur à l'Université de Tiaret, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur Belarbi Habib, Professeur à l'Université de Tiaret et Directeur du Laboratoire (LSCT), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr Debdeb Mansour Maître de conférences à l'Université de Tiaret.

Un grand merci à monsieur B. Mohamed Maître de conférence à l'université de Tissemsilt, qui grâce à son aide J' ai permis de réaliser ce travail.

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Les argiles	
I-1- Généralité.....	5
I-2- Définition.....	5
I-3-Classification et structure des minéraux argileux.....	6
I-3-1-Structure cristallographique.....	6
I-3-1-1-Les couches d'éléments.....	6
I-3-1-2-Feuillet.....	8
I-3-1-3-Particules élémentaires.....	9
I-3-1-4- Espace interfoliaire	9
I-3-1-5-Cristallite ou tactoïde.....	10
I-3-2-Classification des argiles.....	10
I-3-2-1- Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates.....	10
i) Minéraux à 7 Å	10
ii) Minéraux à 10 Å.....	11
a- Illite.....	11
b- Smectites.....	11
iii) Minéraux à 14 Å.....	13
I-3-2-2 Les minéraux interstatifiés.....	14
i) Structure ordonnée ou régulière.....	14
ii) Structure irrégulière.....	14
iii) Structure à couche ségrégé.....	14

Sommaire

I-3-2-3 Les minéraux fibreux.....	15
I-4-Propriétés des argiles.....	16
I-4-1- Capacité d'échange cationique et adsorption.....	16
I-4-2- La surface spécifique.....	17
a. L'adsorption de gaz.....	17
b. L'adsorption de liquide.....	17
c. Adsorption de l'eau.....	18
I-4-3- La densité de charge spécifique.....	18
I-4-4- Gonflement.....	18
Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur.....	18
•Le gonflement cristallin (interfoliaire).....	19
•Le gonflement osmotique (libre).....	20
Domaine d'utilisation de l'argile.....	20
Références bibliographiques.....	21

Chapitre II : Les liquides ioniques

II-1 – Historique.....	22
II-2- Définition.....	23
II-3- Purification et pureté des Lis.....	25
II-4-Propriétés générales des liquides ioniques.....	25
II-4-1- Viscosité.....	26
II-4-2- Température de fusion.....	26
II-4-3- Solubilité.....	26

Sommaire

II-4-4- Densité.....	27
II-4-5- Stabilité thermique.....	27
II-4-6- Toxicité et dangerosité.....	27
II-4-7- Stabilité chimique.....	28
II-5- Propriété électrochimique des liquides ioniques.....	28
II-5-1- Conductivité.....	28
II-5-2- Stabilité électrochimique.....	28
II-6- Structure des liquides ioniques.....	29
II-7- Propriétés de certains liquides ioniques principaux.....	29
II-7-1- Imidazolium.....	29
II-7-2- 1methyl imidazolium.....	29
II-7-3- Liquide ionique Bromure de 1-pentyl-3- méthylimidazolium et Bromure de 1- heptyl-3- méthylimidazolium.....	30
II-8- Les applications des liquides ioniques.....	31
II-8.1. Applications en électrochimie.....	31
II-8.2. Applications dans le domaine des procédés de séparation.....	31
II-8-3- Applications en synthèse organique et en catalyse.....	31
Références bibliographiques.....	34

Chapitre III : Partie expérimentale, Résultats et discussion.

III-1-Introduction.....	35
III-2-Traitement d'argile brute.....	35
III-2-1- Purification par sédimentation.....	35
III-2-2- Préparation de la montmorillonite sodique.....	36
III- 2-2-1- Sédimentation.....	36
III-2-2-2- Traitement chimique de l'argile.....	40
III-2-2-3- Echange avec le cation compensateur.....	40
III-3-Synthèse du liquide ionique.....	41
III-4-Echange anionique du liquide ionique.....	41

Sommaire

III-5-Intercalation du liquide ionique dans l'argile.....	41
III-6- Diffraction des rayons X (DRX).....	42
III-6-1- Principe.....	42
III-6-2- Caractérisation par (DRX) des échantillons.....	42
III-7- Mesure par spectroscopie diélectrique.....	44
III-7-1 Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique.....	44
III-7-2- Etude par mesures électriques de l'interaction argile/liquide ionique.....	45
III-7-2-1 Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences.....	45
III-7-2-1-1 Variation de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences	46
III-7-2-1-2 Variation de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences.....	48
III-7-2-2 Variation de la conductivité en fonction de la température à différentes fréquences.....	49
III-7-2-3 Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante.....	52
III-7-2-4 Variation de la partie réelle et imaginaire de la conductivité en fonction de la fréquence à température ambiante.....	54
Références bibliographiques.....	57
Conclusion générale.....	58

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 :Couche tétraédrique.

Figure I.2 :Couche octaédrique.

Figure I.3 : Constituants de base des feuillets, tétraèdre et octaèdre.

Figure I.4 : Schéma représentatif de Kaolinite.

Figure I.5 : Schéma représentatif de Montmorillonite.

Figure I.6 : Schéma représentatif de l'espace interfoliaire.

Figure I.7 : Schéma représentatif des cristaux de kaolinite vus au microscope électronique à balayage.

Figure I.8 : Schéma représentatif de la structure de minérale argileux (Illite).

Figure I.9 : Représentation de la Smectite.

Figure I.10 : Représentation de la structure du Chlorite.

Figure I.11 : Modes d'empilements des couches tétraédrique et octaédriques pour les argiles T-O (1), T-O-T (2) ou T-O-T-O (3).

Figure I.12 : Formule chimique du bleu de méthylène.

Chapitre II

Figure II.1 : schéma représentatif des cations des liquides ioniques.

Figure II.2 : Schéma représentatif de Quelques exemples d'anions.

Figure II.3 : Structure Bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium.

Figure II.4 : Structure de Bromure de 1-heptyl-3- méthylimidazolium.

Chapitre III

Figure III.1 : le mode de purification de la montmorillonite naturelle.

Figure III.2: Représentation de la montmorillonite en suspension.

Liste des figures

Figure III.3: Image représentative de la centrifugeuse.

Figure III.4: Protocole de sédimentation.

Figure III.5: Protocole d'échange d'une Montmorillonite avec le cation Na.

Figure III.6: Réaction de quaternisation de l'amine.

Figure III.7: Réaction d'échange d'anions.

Figure III.8: Spectre DRX de montmorillonite intercalée avec différentes liquides ioniques.

Figure III. 9: Montage de l'échantillon entre les électrodes.

Figure III.10 : la variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température

Figure III.11: la variation de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température.

Figure III.12 : la variation de conductivité en fonction de température.

Figure III.13: Comparaison de la conductivité en fonction de la température pour la fréquence 100 Hz des trois échantillons intercalés.

Figure III.14: Comparaison de la conductivité en fonction de la température pour la fréquence 100 Hz des trois échantillons intercalés.

Figure III.15 : la variation de partie réelle en fonction de fréquence.

Figure III.16 : la variation de partie imaginaire en fonction de fréquence.

Figure III.17 : la variation de la conductivité réel en fonction de fréquence.

Figure III.18 : la variation de la conductivité imaginaire fonction de fréquence.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux

Tableau II.1 : Propriétés du liquide ionique imidazolium.

Tableau II.2 : Propriétés du liquide ionique 1methylimidazolium.

Tableau II.3 : Propriétés des liquides ioniques [C₅MIM⁺] [Br⁻] et [C₇MIM⁺] [Br⁻].

Tableau III. 1 : Les valeurs de d_{001} d'une montmorillonite échangée avec différentes liquides ioniques.

Tableau III.2 : Variation de la permittivité réelle (ϵ') pour $f= 100\text{Hz}$ et pour deux températures $T= 30\text{ }^\circ\text{C}$ et $T= 70\text{ }^\circ\text{C}$ pour tous les liquides ioniques.

Tableau III.3 : Variation de la permittivité imaginaire (ϵ'') pour $f= 100\text{Hz}$ et pour deux températures $T= 30\text{ }^\circ\text{C}$ et $T= 70\text{ }^\circ\text{C}$ pour tous les liquides ioniques.

Tableau III.4 : L'énergie d'activation.

Tableau III.5 : Variation de la conductivité réel (σ') pour $T= 100\text{Hz}$ et pour deux fréquences $f= 10\text{ KHz}$ et $f= 200\text{ KHz}$ pour tous les liquides ioniques.

Tableau III.6 : Variation de la conductivité réel (σ') pour $T= 100\text{Hz}$ et pour deux fréquences $f= 10\text{ KHz}$ et $f= 200\text{ KHz}$ pour tous les échantillons.

Liste des abréviations

Liste des abréviations

NaOH: Hydroxyde de sodium.

VBMIM-Cl: chlorure de 3-méthyl-1-(4-vinylbenzyl)-imidazole-3-ium.

MMt: la montmorillonite.

M-Na: la montmorillonite sodique.

M- VBMIM -Cl: montmorillonite modifiée par VBMIM-Cl.

M- VBMIM -HSO₄⁻: montmorillonite modifiée par VBMIM -HSO₄⁻.

M- VBMIM -H₂PO₄⁻: montmorillonite modifiée par VBMIM -H₂PO₄⁻.

DRX: La diffraction des rayons X.

H₃PO₄: Acide phosphorique.

H₂SO₄: Acide sulfurique.

Lis: Les liquides ioniques.

Introduction générale

Introduction générale

Certaines théories affirment que les argiles sont à l'origine de la vie. Quoi qu'il en soit, les matériaux argileux sont connus et utilisés par l'homme dès l'aube de son Histoire. En effet, depuis l'ère préhistorique, avec leur utilisation pour réaliser les peintures rupestres ou fabriquer les premières poteries, jusqu'à l'avènement de l'ère industrielle, les argiles ont traversé les millénaires en prenant de plus en plus d'importance au sein de la société. Ainsi, de nos jours, les argiles naturelles sont employées dans des domaines aussi divers que la céramique, le forage pétrolier, le bâtiment, la médecine, la dépollution est souvent nécessaire.

Les minéraux argileux sont répandus dans le monde entier et utilisés au quotidien du fait de leur importante capacité d'adsorption et d'échange ionique. En plus, l'avantage que ces matériaux ne sont pas toxiques pour l'homme, efficaces et peu coûteux.

En raison de ces propriétés très remarquables, les composés d'intercalation de substances organiques dans des minéraux argileux inorganiques ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs décennies [1-2]. Dans la plupart de ces recherches, la facilité d'intercaler dans l'espace interlamellaire des argiles inorganiques des molécules organiques a été mise en œuvre. Ainsi, la modification de la bentonite, argile dont la principale composante est la montmorillonite, par l'insertion d'espèces chimiques organiques entre les feuillets permet d'augmenter sa capacité d'adsorption. De nombreux travaux ont été menés sur des bentonites/smectites pour obtenir des propriétés voisines de celles des charbons actifs [3]. Ces matériaux modifiés présentent des grandes capacités d'échange cationique et une remarquable adsorption [4-5]. Dans ce contexte, qui s'inscrit notre objectif.

L'utilisation des liquides ioniques dans la modification de montmorillonite (Mt) a attiré l'attention des chercheurs. L'échange ionique avec ces composés permet la modification organique facile de l'argile minérale, le processus est simple et les IL restants peuvent être complètement récupérés. L'intercalation du liquide ionique dans la Mt est un procédé thermodynamiquement favorable. La présence des cations organiques provenant des IL dans la structure de Mt augmente l'hydrophobicité de ce minéral argileux et les rend aptes à adsorber des substances organiques comme polluants, ou des molécules d'importance pharmaceutique.

A titre d'exemple, la rétention des hormones stéroïdiennes en utilisant des montmorillonites intercalée avec des liquides ioniques du bromure de 1-méthyl-3-alkylimidazole, obtenant des

Introduction générale

valeurs de récupération élevées (86,9-97,7%) [6]. La ca-montmorillonite a été modifiée avec du chlorure de 1-dodécyl-3-méthylimidazolium et le chlorure de 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium qui ont été utilisés pour l'élimination du chromate dans l'eau avec une efficacité d'élimination de 95,5% w/w à une concentration initiale de 2,6 mmol/L [7]. L'échange de Mt avec du chlorure de tétradodécylammonium montrent une bonne activité catalytique pour la fixation chimique du dioxyde de carbone par réaction avec l'alkylglycidyléther afin d'obtenir des carbonates cycliques sans utiliser de co-catalyseur ni de solvant [8]. D'autres travaux intéressants relatifs à l'interaction liquide ionique-argile et applications sont cités dans les références [9-10].

Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans ce cadre et a pour centre d'intérêt principal la préparation et l'application de nouvelles bentonites modifiées. L'idée de départ, dans une première étape, était de modifier la structure de la montmorillonite en intercalant des cations organiques dans le volume interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux, puis donner un caractère hydrophobe et organophile au matériau en fixant par co-adsorption certaines molécules tensioactives cationiques. Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que les bentonites organophiles reviennent moins chères que les charbons actifs et des travaux antérieurs ont montré le fort potentiel de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants.

Comme technique préliminaire, la méthode de la diffraction des rayons X (DRX) permettra de valider l'intercalation du liquide ionique dans l'espace interlamellaire.

Comme pierre angulaire de notre étude, une caractérisation diélectrique des systèmes argile liquides ioniques et l'étude de la dynamique des liquides ioniques confinés dans l'espace interlamellaire de l'argile a été proposée. Cette technique permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au niveau des interfaces liquides ioniques/argile. En plus, ces mesures fréquentielles peuvent apporter potentiellement une information sur la compréhension du comportement diélectrique des argiles modifiées, spécialement, sur les différents processus physiques qui prédominent dans mélange argile-liquide ionique et les paramètres qui contrôlent ce comportement. Afin de répondre à la question de la faisabilité de mesures diélectriques, nous nous sommes intéressés à la conductivité électrique (σ), à la constante diélectrique et la permittivité (réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'')).

Ce mémoire est composé de trois chapitres respectivement.

Introduction générale

Dans **le chapitre I**, une synthèse bibliographique est proposée. Il s'agit d'une description de la structure et d'une présentation des principales propriétés des matériaux argileux.

Dans **le chapitre II** nous présenterons une brève synthèse bibliographique concernant les liquides ioniques. Les paramètres physicochimiques tels que la densité, la viscosité, la conductivité..ont été cités.

Le chapitre III est réservé aux modes opératoires ayant permis d'obtenir les différents échantillons étudiés. L'ensemble des résultats expérimentaux, leurs discussions et leurs interprétations sont donnés en fin de ce chapitre.

Cette étude se terminera par une conclusion générale rassemblant les différents résultats.

Références bibliographiques

- [1]Roelofs, J. C. A. A., & Berben, P. H. (2006). Preparation and performance of synthetic organoclays. *Applied clay science*, 33(1), 13-20.
- [2]De Paiva, L. B., Morales, A. R., & Díaz, F. R. V. (2008). Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied clay science*, 42(1), 8-24.
- [3]Normand, G., Mija, A., Pagnotta, S., Peuvrel-Disdier, E., & Vergnes, B. (2017). Preparation of polypropylene nanocomposites by melt-mixing: Comparison between three organoclays. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(28).
- [4]Calabrese, I., Cavallaro, G., Lazzara, G., Merli, M., Sciascia, L., & Liveri, M. L. T. (2016). Preparation and characterization of bio-organoclays using nonionic surfactant. *Adsorption*, 22(2), 105-116.
- [5]Merino, D., Ollier, R., Lanfranconi, M., & Alvarez, V. (2016). Preparation and characterization of soy lecithin-modified bentonites. *Applied Clay Science*, 127, 17-22.
- [6] C. Aftafa, F. O. Pelit, E. E. Yalinkaya, H. Turkmen, I. Kapdan, and F. Nil Erta??, "Ionic liquid intercalated clay sorbents for micro solid phase extraction of steroid hormones from water samples with analysis by liquid chromatography-tandem mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, vol. 1361, pp. 43–52, 2014
- [7] Modification of a Ca-montmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal
Zhaohui Li, Wei-Teh Jiang, Po-Hsiang Chang, Guocheng Lv, Shangping Xu *Journal of Hazardous Materials* 270 (2014) 169–175
- [8]M. Il Kim, D. K. Kim, K. Bineesh, D. W. Kim, M. Selvaraj, and D. W. Park, "Catalytic performance of montmorillonite clay ion-exchanged with ionic liquids in the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether," *Catalysis Today*, vol. 200, no. 1, pp. 24–29, 2013.
- [9] Novel thermally stable organo-montmorillonites from phosphonium and imidazolium surfactants
Wissam Abdallah, Ulku Yilmazer *Thermochimica Acta* 525 (2011) 129– 140
- [10] Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite
Limei Wu, Libing Liao, Guocheng Lv *Journal of Colloid and Interface Science* 454 (2015) 1–7

Chapitre I

Les argiles

Chapitre I: Les argiles

Les argiles sont des minéraux en feuillets constitués principalement de silicium, d'aluminium, d'oxygène (notamment en surface) et de groupements hydroxyles. En raison de la présence de défauts de substitution dans les feuillets, ceux-ci portent une charge nette négative. Pour contre-balancer cette charge, des cations sont adsorbés en surface, créant des ponts entre les feuillets, L'espace interfoliaire constitue un support de confinement particulier.[1]

I-1- Généralité

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

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

L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. [2]

I-2- Définition

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante ". [3]

La première définition des argiles est granulométrique, c'est à dire les argiles correspondent à la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ d'un sol ou d'une formation géologique, les argiles correspondent à des minéraux aluminosilicates le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés des particules dont les unités de bases sont des feuillets de très faible épaisseur (7, 10 ou 14 \AA).

Les deux définitions (granulométrique et minéralogique) se recoupent mais ne sont pas équivalentes. En effet si les minéraux argileux sont le plus souvent constitués de particules inférieures à $2\mu\text{m}$, la fraction granulométrique inférieure à $2 \mu\text{m}$ d'un sol ou d'une formation géologique comprend très souvent d'autres minéraux que les seuls minéraux argileux (quartz, silice colloïdale, carbonates, etc.).

Chapitre I: Les argiles

Compte tenu de la granulométrie des particules et de leur structure (association de feuillets de très faible épaisseur). Les matériaux argileux développent des surfaces spécifiques très élevées, comprises entre 5 et 800 m²/g, ce qui leur confère des propriétés d'adsorption très importantes.

I-3-Classification et structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie du groupe des phyllosilicates. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO₄ forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires

I-3-1-Structure cristallographique

Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne:

- Couches
- Feuillets
- Particules élémentaires
- Espace interfoliaire
- Cristallites

I-3-1-1-Les couches d'éléments

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres ou d'octaèdres. [4] Le tétraèdre à la base de la couche tétraédrique (T) est constitué de quatre atomes d'oxygène et l'équilibre du tétraèdre est maintenu par la présence d'un cation qui est généralement le silicium, Si⁴⁺ pouvant être substitué par Al³⁺ introduisant ainsi un déficit de charge compensé par des cations compensateurs à la surface et entre les feuillets. Chaque tétraèdre partage trois de ses atomes d'oxygène au sein de la chaîne tétraédrique. L'agencement de la chaîne résulte dans un réseau planaire à maille hexagonales et les bases et les sommets des tétraèdres sont tous orientés de la même façon. Si chaque oxygène de la base est relié par liaison covalente à deux cations tétraédriques (ici représenté par le silicium, Figure 1), les oxygènes de sommet ne sont liés qu'à un seul. Ils sont donc chargés négativement avec un déficit de charge de un, compensé par le partage potentiel de cet oxygène avec un octaèdre.

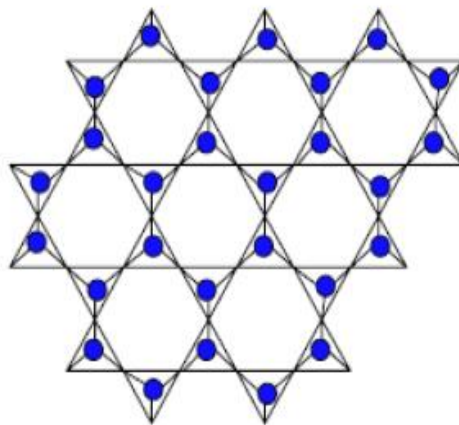
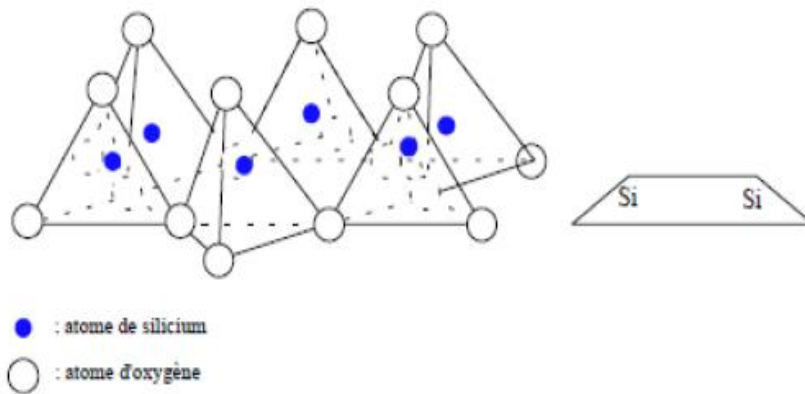


Figure I.1 :Couche tétraédrique.

L'octaèdre à la base de la couche octaédrique (O) est constitué de six groupements hydroxyles ou atomes d'oxygène, avec là encore un cation présent dans la cavité dite octaédrique pour compenser les charges négatives. Généralement, deux cations octaédriques peuvent être présents, le magnésium Mg^{2+} ou l'aluminium Al^{3+} (Figure 2).

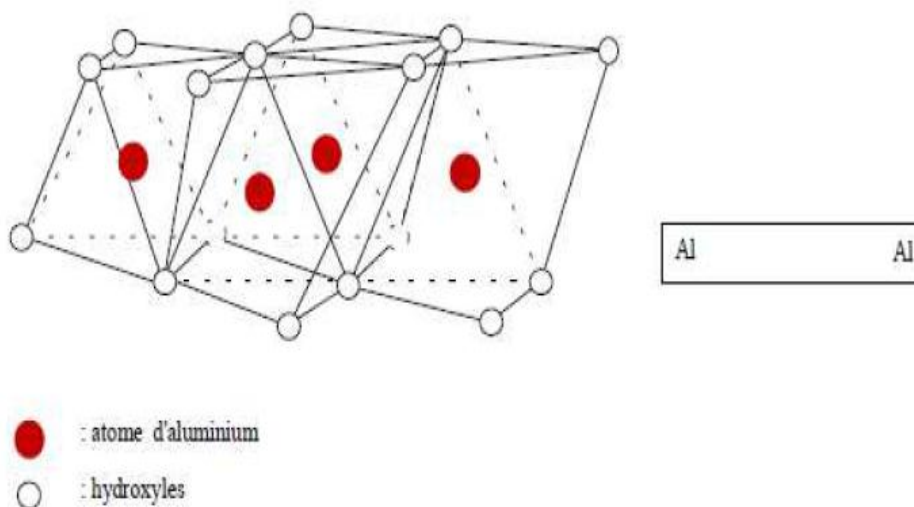


Figure I.2 :Couche octaédrique.

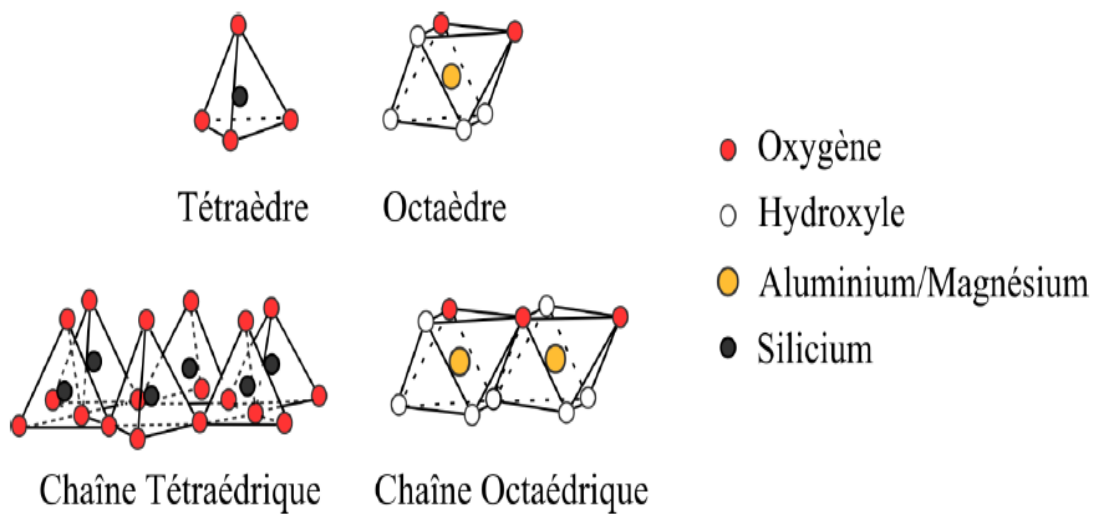


Figure I.3 : Constituants de base des feuillets, tétraèdre et octaèdre. [5]

I- 3-1-2-Feuillet

Le feuillet est une superposition de couche tétraédrique et octaédrique. Cet assemblage est très stable et très énergétique.

Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille. Il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souple surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables.

L'anisotropie des feuillets est très importante : elle prouve l'existence de plusieurs familles de smectites. Dans la famille des dernières, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électron par maille, (La montmorillonite possède valeur supérieur à 0.25 électron par maille).

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

Il y a deux types de feuillet : type 1/1 (T/O) tel que kaolinite et type 2/1 (T/O/T) comme la montmorillonite.

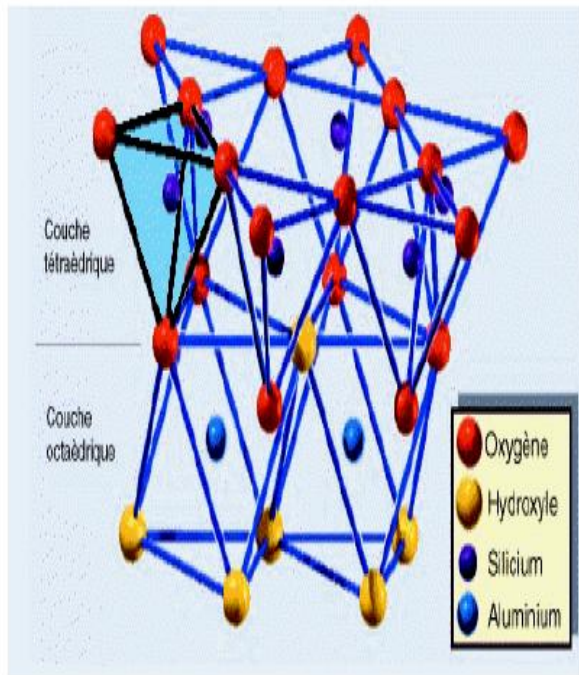


Figure I.4 : Schéma représentatif de
Kaolinite.

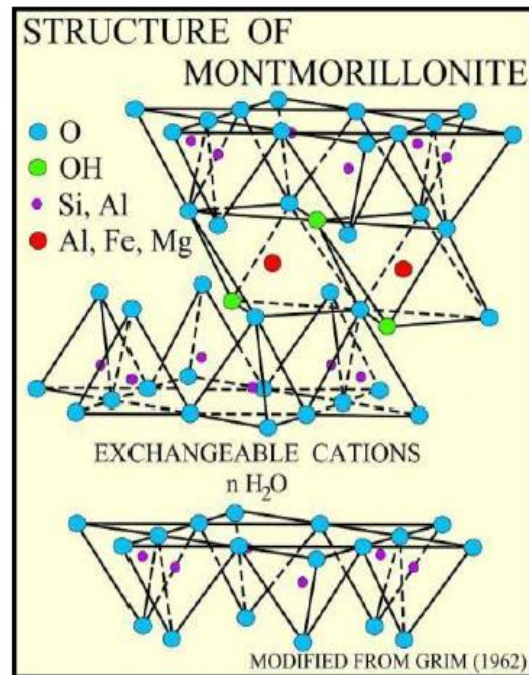


Figure I.5 : Schéma représentatif de
Montmorillonite[6]

I-3-1-3-Particules élémentaires

Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires. Elle se compose en maximum de dix feuillets empilés grâce à des forces électrostatique attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est resté à peu près constante. Donc on peut constater que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté, à ce moment il y au moins deux feuillets dans une particule. [7]

I-3-1-4- Espace interfoliaire

Les feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires. Ces espaces sont de l'ordre de quelques angströms. On trouve dans cet espace divers cations tel que : Ca^{2+} , Na^+ et K^+ ,etc

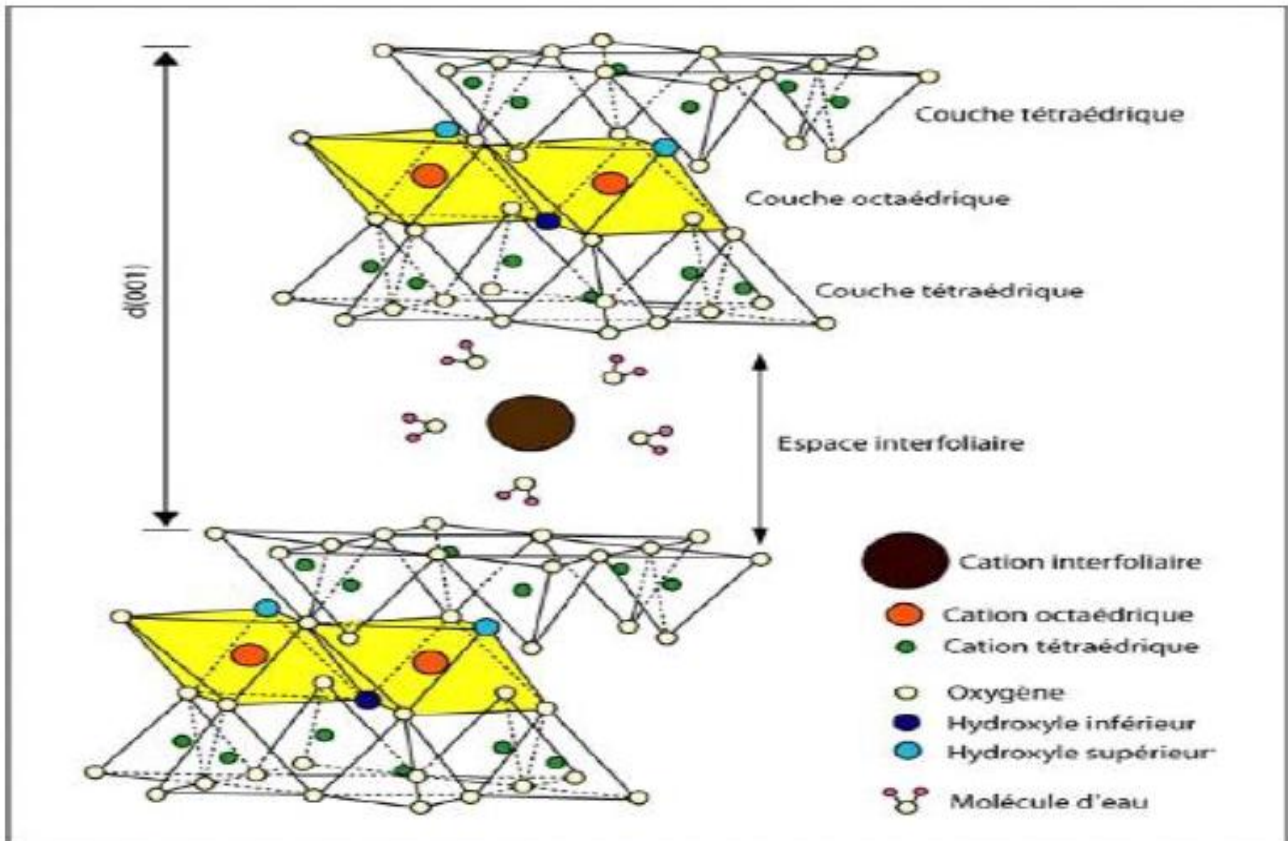


Figure I.6 : Schéma représentatif de l'espace interfoliaire

I-3-1-5-Cristallite ou tactoïde

Les cristallites ou agrégats ou tactoïdes sont composés de plusieurs particules. [8]

I-3-2-Classification des argiles

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet, on distingue ainsi 3 groupes:

I-3-2-1- Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates

i) Minéraux à 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique il est qualifié de T /O ou (1/1), son épaisseur est d'environ 7Å. Par exemple la Kaolinite et Halloysite.

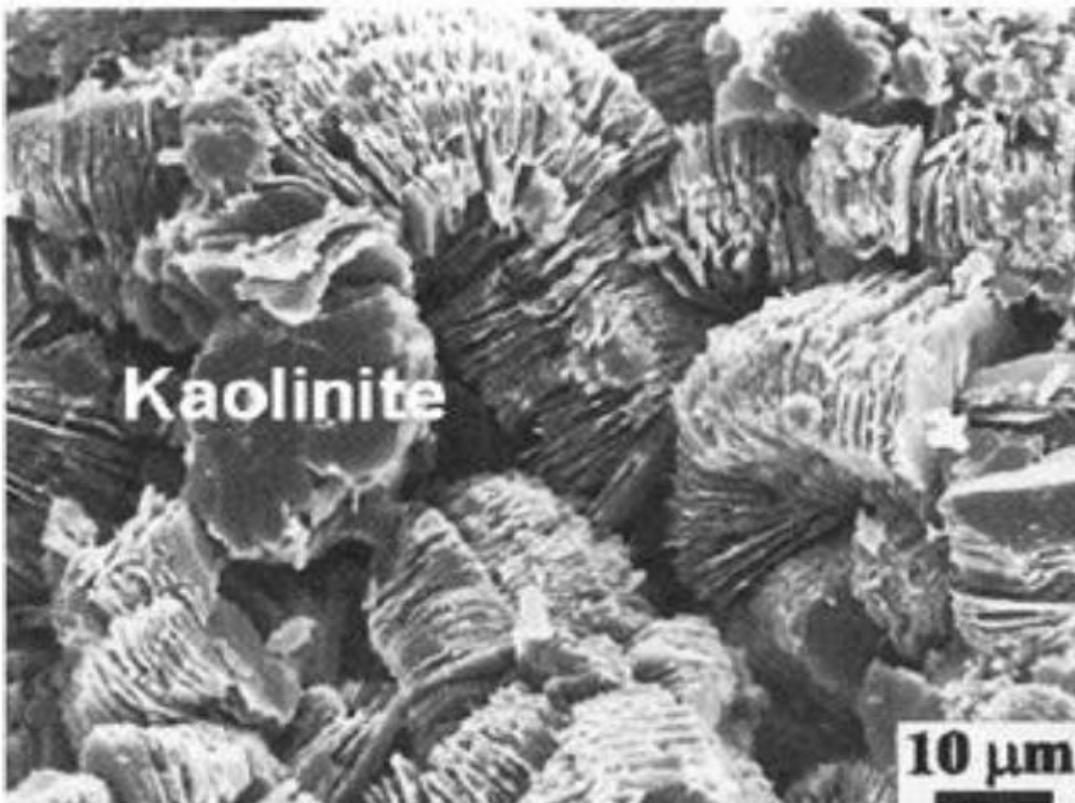


Figure I.7 : Schéma représentatif des cristaux de kaolinite vus au microscope électronique à balayage.

ii) Minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, il est qualifié de T/O/T ou de type (2/1), son épaisseur est d'environ 10Å. Par exemple les smectites et Illite.

a- Illite

Les feuillets est de type (2/1) Dans les couches tétraédriques existe un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+} . La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs sont (potassium) c'est pour cela l'illite a une capacité d'échange cationique très faible. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute les Hydratation.

ILLITE $KAl_2(OH)_2(AlSi_3(O,OH)_{10})$

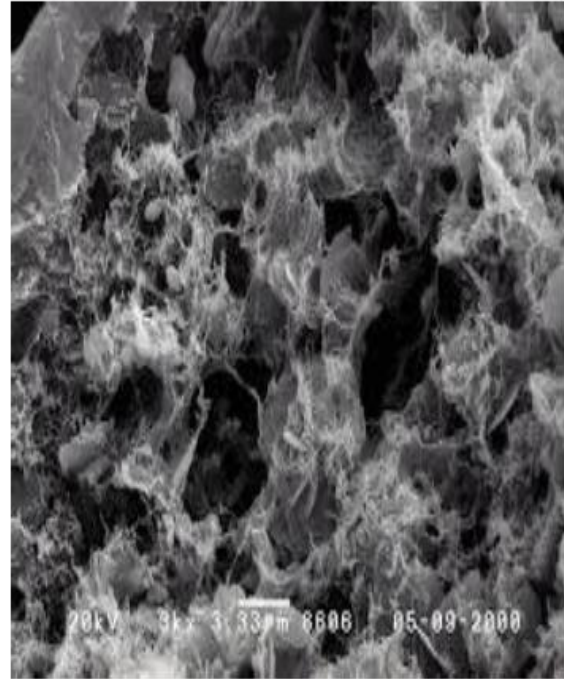
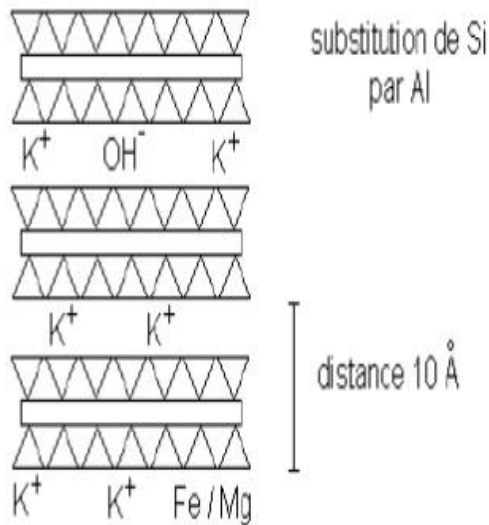


Figure I.8 : Schéma représentatif de la structure de minérale argileux (Illite)

b- Smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (figure 9). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, l'hectorite et la saponite, la charge élevée de ces argiles est due essentiellement à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente et négative. Des cations compensateurs viennent se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de la charge. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel (principalement Na^+ , Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+}) sont généralement échangeables et plus ou moins hydratés. Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet.

Les interactions cation-surface sont différentes en fonction de la nature du cation tel que les petits cations (Li^+ et Na^+ pour les alcalins) peuvent facilement s'insérer dans la cavité hexagonale, tandis que les cations plus gros (Rb^+ et Cs^+ pour les cations compensateurs Alcalins) ne le peuvent pas car ils possèdent un rayon ionique supérieur à la taille des cavités, ils sont trop gros pour pouvoir pénétrer dans les cavités hexagonales. Le cation K^+ possède une taille qui lui permet de rentrer partiellement (mais presque totalement) dans la cavité. Il peut ainsi atteindre une position proche de ces cavités et établir des liaisons avec deux oxygènes.

Chapitre I: Les argiles

Les positions de ces cations peuvent être suivies par les expériences de diffraction des rayons X.

Cette possibilité de gonflement conduit de nommer ces argiles par « les argile gonflante ».

On peut désigner deux types de smectites :

- Les smectites tri-octaédriques ou bien les saponites sont reliées au talc par leur structure et leur composition, elles se présentent dans les lacs et dans les bassins marins.
- Les smectites dioctaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites, ils sont reliés à la pyrophyllites par leur structure et leur composition.

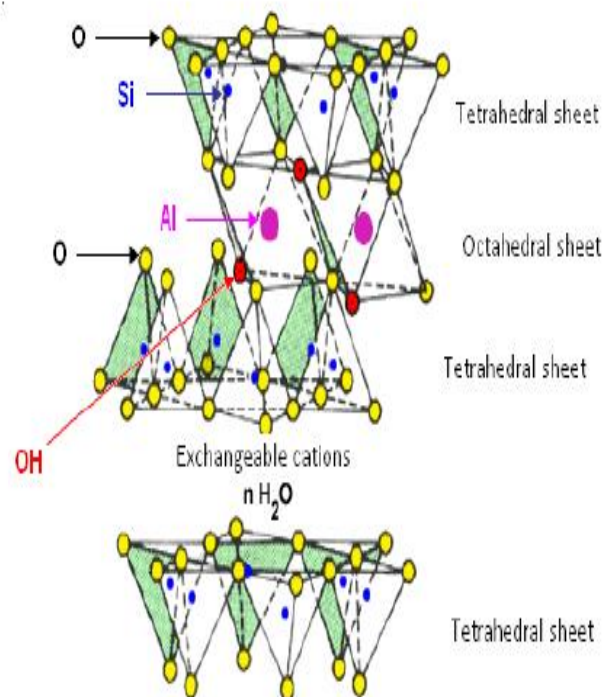
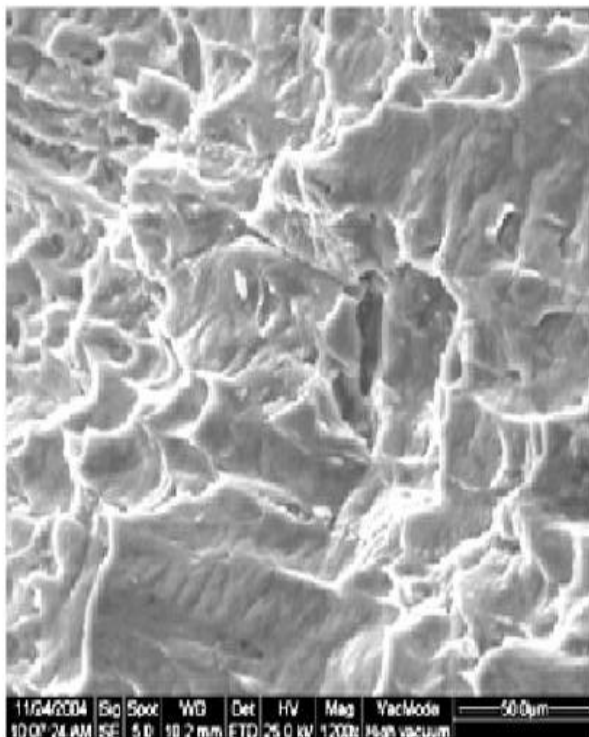


Figure I.9 : Représentation de la Smectite

iii) Minéraux à 14 Å

Cette famille de minéraux se distingue des deux autres, par sa structure composite formée par la superposition de deux feuillets élémentaires, un feuillet à 14Å du type Mica, et d'un feuillet brucitique. Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, du fait que le feuillet brucitique est électriquement chargé.

Chapitre I: Les argiles

Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflantes.

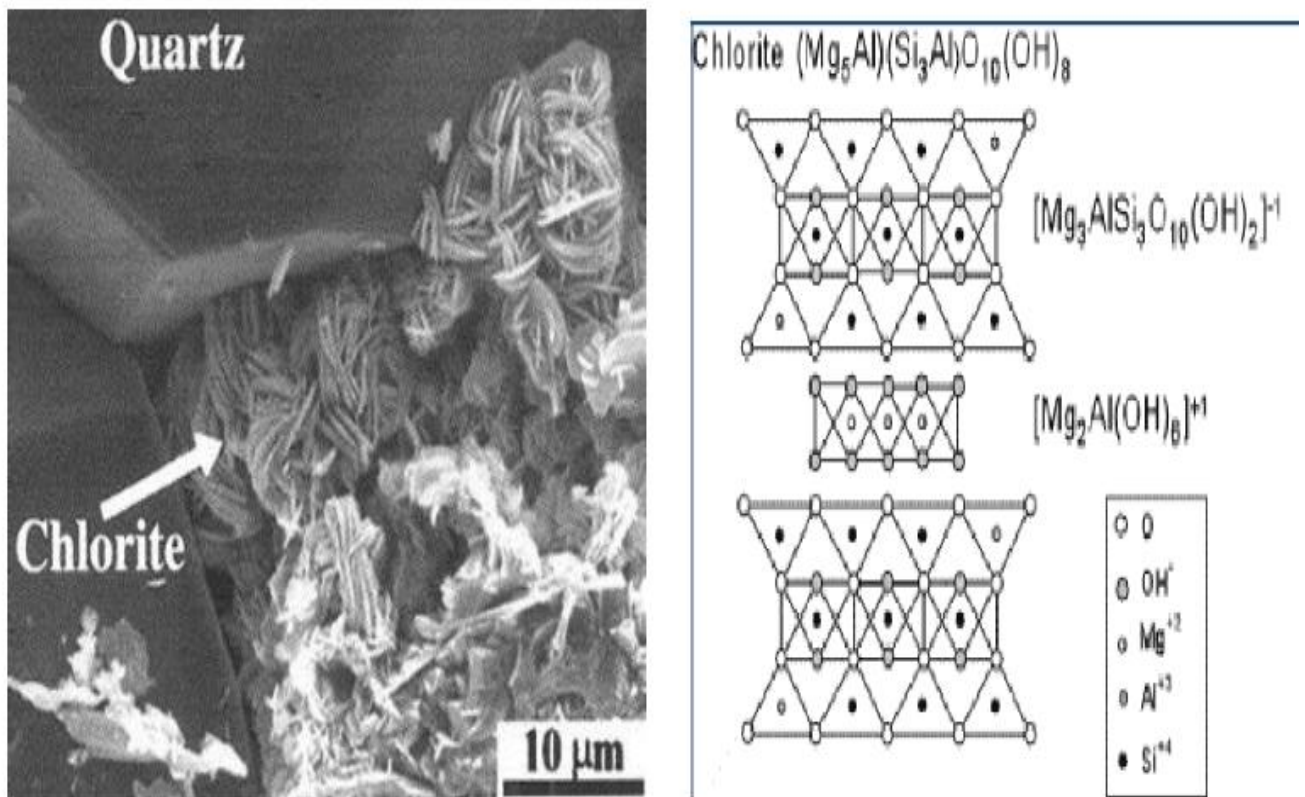


Figure I.10 : Représentation de la structure du Chlorite

I-3-2-2 Les minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable, ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argile. Trois types d'inter stratification peuvent exister :

i) Structure ordonnée ou régulière

Deux types d'argiles A et B se suivent selon une loi simple : AB. AB. AB....par exemple la réctorite (Pyrophyte, Vermiculite) et la Coroniste (Chlorite, Chlorite gonflante).

ii) Structure irrégulière

Ne suit aucun ordre régulier complètement désordonnée comme la Bravaisite (Illite, Montmorillonite) et l'Hyrobiote (vermiculite, Biolite).

iii) Structure à couche ségrégé

La structure de ces minéraux est très complexe, plusieurs paquets de phyllosilicates alternants.

I-3-2-3 Les minéraux fibreux

Les argiles fibreuses regroupent les Sépiolites et les Pallagorskites dont la structure est en ruban ou monodimensionnelle, différents phyllosilicates dont le réseau est bidimensionnel.

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T (couches de tétraèdre) O (couche d'octaèdre)
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T/O T/O
Smectite	Montmorillonite Saponite Beidellite	Minéraux à 3 couches T/O/T ↓ T/O/T H ₂ O, cations
Chlorite	Chlorite	Minéraux à 3 couches T/O/T/O T/O/T/O

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux.

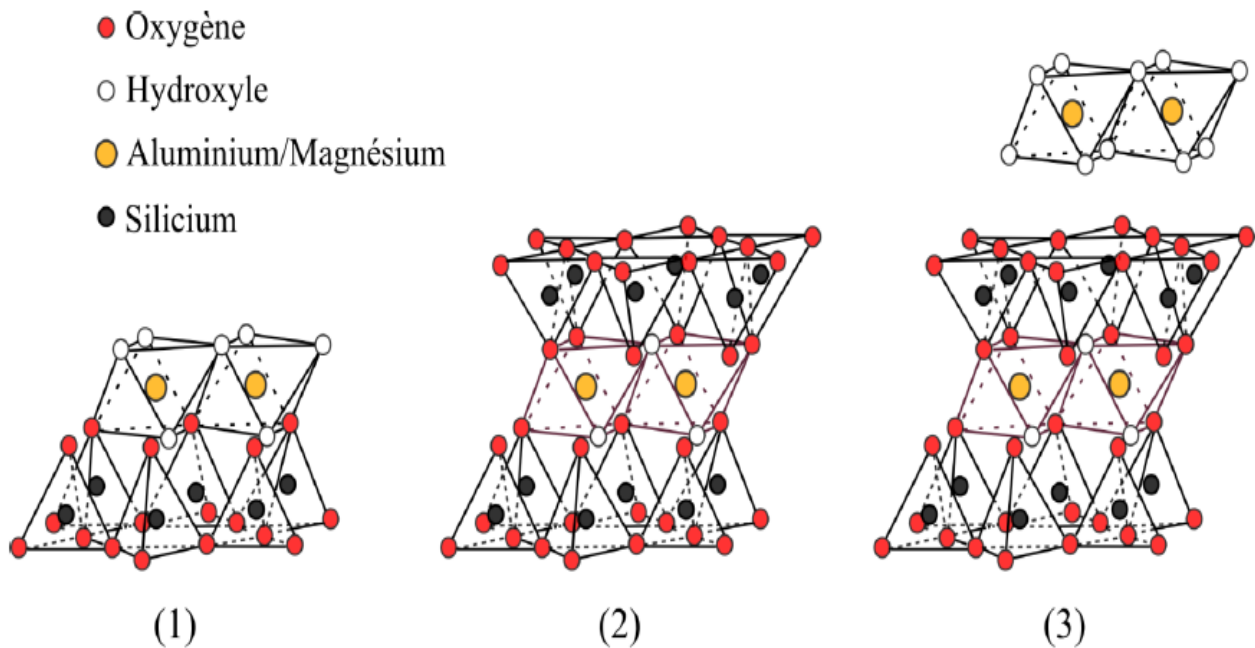


Figure I.11 : Modes d'empilements des couches tétraédrique et octaédrique pour les argiles T-O (1), T-O-T (2) ou T-O-T-O (3) [5]

Chapitre I: Les argiles

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau 1, le plus important pour notre étude est le groupe des smectites, ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2/1).

Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des structure isomorphiques, cette charge est donc permanente, négative et indépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge, ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. [9]

I-4-Propriétés des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Pour définir une smectite de façon très précise. Il faut passer au plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement et le rôle du cation compensateur.

I-4-1- Capacité d'échange cationique et adsorption

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ . [10]
Le nombre de sites d'échange disponibles sur une argile définit la quantité maximale d'ions positifs susceptibles de participer au phénomène d'échange de cations. Elle est exprimée en milliéquivalent gramme d'ions échangeables par 100g(meq / 100 gramme).La somme de tous les cations susceptibles d'être échangés est appelée capacité d'échange cationique ou C.E.C. [4]

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la capacité des échanges cationiques; parmi elles il y a une qui utilise la cobaltihéxamine.Cette méthode est basée sur une mesure de calorimétrie, elle est très claire et facile en présence de spectroscopie UV-visible pour mesurer la concentration de la cobaltihéxamine avant et après l'addition de montmorillonite pour connaître la quantité de la cobaltihéxamine qui disparaît; donc il est possible de mesurer la capacité d'échange cationique.

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

Cette méthode se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire; Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée. [11]

I-4-2- La surface spécifique

La surface spécifique est une des caractéristiques les plus importantes des sols et des sédiments. Elle a été liée au type et à la quantité d'argile, à la teneur en eau, à la minéralogie des argiles et à la capacité d'échange cationique. La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllosilicates; pour cette raison les méthodes les plus utilisées qui déterminent la surface spécifique des phyllosilicates qui sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Pareillement on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllosilicate. Le réactif sélectif est nécessaire, il peut se développer depuis l'interaction spécifique avec le phyllosilicate étudié jusqu'à couvrir toute sa surface. La surface spécifique est déterminée à partir de méthodes d'adsorption peut aussi être utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols et la capacité de rétention d'eau.

Les méthodes de mesure de la surface spécifique peuvent être groupées dans deux catégories principales à savoir :

a. L'adsorption de gaz

Qui mesure la surface spécifique des particules par l'adsorption des molécules simples, telles que l'azote (N_2) à basse température ou la vapeur d'eau.

b. L'adsorption de liquide

Qui mesure la surface spécifique des particules par l'adsorption des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol (EG), l'éthylène glycol mono éthylique éther (EGME), le bleu de méthylène, et plusieurs autres. [12] Le Bleu de méthylène est le cation le plus utilisé dans le cas des phyllosilicates. Les interactions électrostatiques sont présentes dans ce cas entre l'électron π de cycle aromatique de Bleu de méthylène et la charge négative sur la surface de phyllosilicates.

Il est donc possible d'assurer le recouvrement total sur cette surface par Le Bleu de méthyle qui est présenté dans la figure suivante :

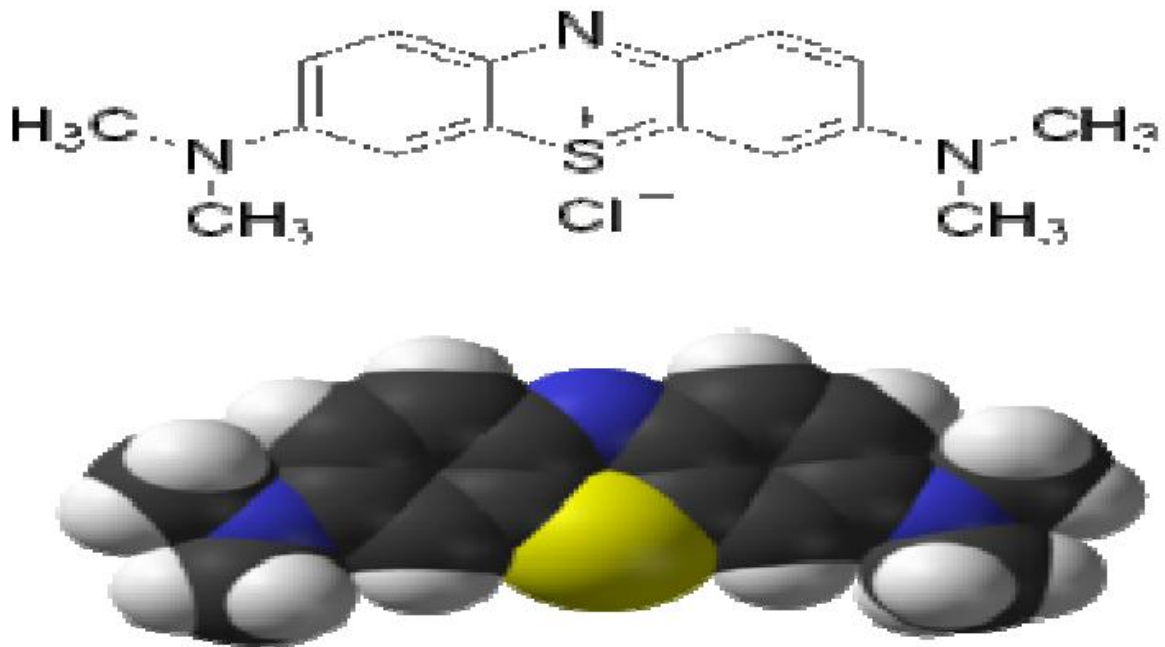


Figure I.12 : Formule chimique du bleu de méthylène. [13]

c. Adsorption de l'eau

La fixation de la vapeur d'eau est possible aux pressions variables. Les isothermes d'adsorption d'eau ressemblent à toutes les isothermes d'adsorption sur un corps poreux.

I-4-3- La densité de charge spécifique

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

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux.

I-4-4- Gonflement

I-4-4-1-Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur

Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre

interfoliaire et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 Angströms, sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques. Presque toute la surface interfoliaire est occupée par les anions donc les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophilique ; ce qui est évident car il existe des cations compensateurs dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement ne concernent que le grieffage des cations inorganiques dans les galeries ce qui n'est pas valable pour tous les phyllosilicates.

Dans le cas des micas, dans la couche tétraédrique on localise un fort déficit de charges qui constituent des liaisons très fortes entre les ions compensateurs et les surfaces interfoliaires, ce qui provoque l'hydratation des cations. Dans les cas de Vermiculite di ou trioctaédrique, ils sont très faible de force déficitaire par rapport au mica, donc sa capacité de gonflement est très bonne en raison du changement des ions compensateurs qui sont très facile à changer. Les substitutions octaédriques, ils sont meilleurs que les tétraédriques, au gonflement car l'interaction des feuilles qui changent les cations compensateurs est très aisée. C'est pour cette raison que nous pouvons dire que les montmorillonites et les hectorites sont les phyllosilicates ayant les meilleures propriétés de gonflement.

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

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

I-4-4-2-Le gonflement cristallin (interfoliaire)

Permet l'augmentation de la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Angströms. Ce gonflement est appelé gonflement en présence d'eau vapeur car quand on a séché la montmorillonite à 105° C, le gonflement reste encore et sa distance est environ de 12 Angströms. Ce gonflement prouve que l'existence de l'eau est liée à ses feuillets. L'étude de gonflement cristallin est liée à l'énergie

d'hydratation des cations compensateurs .

I-4-4-3-Le gonflement osmotique (libre)

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

Il se produit donc lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets. [14]

I-4-4-4-Domaine d'utilisation de l'argile

D'après ce qu'on a vu, les types d'argile sont divers; selon leurs propriétés physiques (cristallographiques), apparaît l'importance de ces types, tel que la montmorillonite.

La montmorillonite est utilisée principalement pour les qualités colloïdales qu'elle procure. Préparée en broyage jusqu'à obtention d'une poudre fine, on l'emploie dans une multitude de domaines, seule ou en mélange.

Parmi les utilisations principales: échangeur de cations, adjuvant de filtration, sables de fonderie pour la réalisation des moules, agent de viscosité pour des dispersions, réalisation d'ouvrages de travaux publics (principalement exécution des excavations dites à parois moulées et creusement des tunnels par tunneliers à pression de boue), préparation des fluides de forage (forages d'eau, forages géothermiques, forages pétroliers) et des utilisations pharmaceutiques.

Références bibliographiques

- [1] These: Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère, Natacha CÉLINI, UMR CNRS 6120
- [2] O. BOURAS, These: propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. N° d'ordre : 02 – 2003.
- [3] Momot, J. (1963). Historique et évolution du terme même d'argile. Bulletin mensuel de la Société linnéenne de Lyon
- [4] These: Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique Hachelafi Safia
- [5] These: L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales Thomas THIEBAULT
- [6] Boghici, R., & Van Broekhoven, N. G. (2001). Hydrogeology of the Rustler Aquifer, Trans-Pecos Texas. Aquifers of West Texas, Texas Water Development Board Report
- [7] MATHIEU-SICAUD A., MERING J., PERRIN-BONNET I., Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations..Bull. Soc. Miner. Cristal
- [8] These: Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium – Application à l'adsorption du bleu de Prusse. MOUAZIZ Soumia
- [9] Belhalfaoui, B, F, Etude de l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par une bentonite et une cellulose modifiées, thèse doctorat 2010.
- [10] Marchal R., Barret J, Maujean A., Relation entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, Journal. Int. Sci. Vigne et du Vin, 1995
- [11] These: Intercalation des liquides ioniques dans les argiles-Batouche khaled
- [12] El-Dib, M. A., Moursy, A. S., & Badawy, M. I. (1978). Role of adsorbents in the removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters. Water Research
- [13] KAHR G., MADSEN F.T., détermination de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique de bentonite, illite et kaolinite par adsorption de bleu de méthylène. Appl. Clay Sci., 1995, 9, 327
- [14] NORRISH K., le gonflement de la montmorillonite. Discuss. Faraday Soc., 1954

Chapitre II

Les liquides ioniques

Chapitre II:Les liquides ioniques

A température ambiante, les liquides ioniques possèdent plusieurs propriétés qui les rendent intéressants aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs hautes stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités. C'est pourquoi, les liquides ioniques ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation. Principalement basés sur leur tension de vaporisation négligeable, les liquides ioniques sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement. Les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux basés sur un cation alkyl-méthyl-imidazolium jumelé avec une grande variété d'anions organiques et inorganiques. Un avantage principal des liquides ioniques est que la sélection des cations et des anions peut être adapté pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirées. [1]

II-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 , la chimie des polymères ou la chimie pharmaceutique.

Bien que les premières synthèses des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate ont été mises au point en 1951, par Hurley et coll , ces liquides ioniques, véritablement utilisables

Chapitre II: Les liquides ioniques

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 stoechiométrie, il se forme divers anions complexes de l'aluminium AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, 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. 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. [2], [3].

Au début des années 80, Wilkes et ses collaborateurs 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). [4],[5]

Aujourd'hui les liquides ioniques les plus utilisés sont des sels formés par l'association des cations organiques et les anions inorganiques.

II-2- Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont connus sous différentes appellations, « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « Liquides ioniques à température ambiante » et sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau), mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique. Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus importants sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LIs sont à base de systèmes hétéro-aromatiques comme les alkylpyridiniums, des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone (Figure II.1).

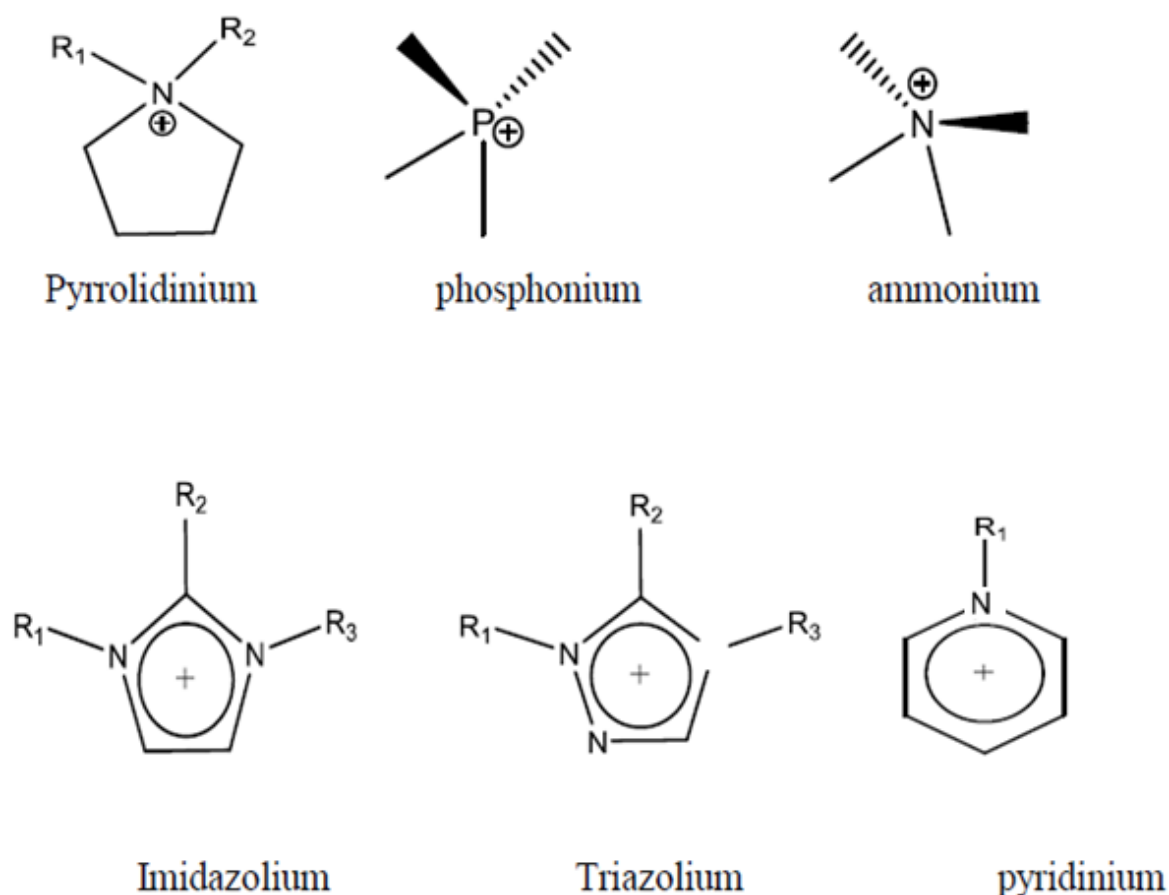


Figure II.1 : schéma représentatif des cations les plus utilisés.

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^- , Br^- ...), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion Hexafluorophosphates (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborates (BF_4^-) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluoromethanesulfonate (Tf) (ou Triflate), l'anion bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (NTf_2^-) et l'anion di cyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$).

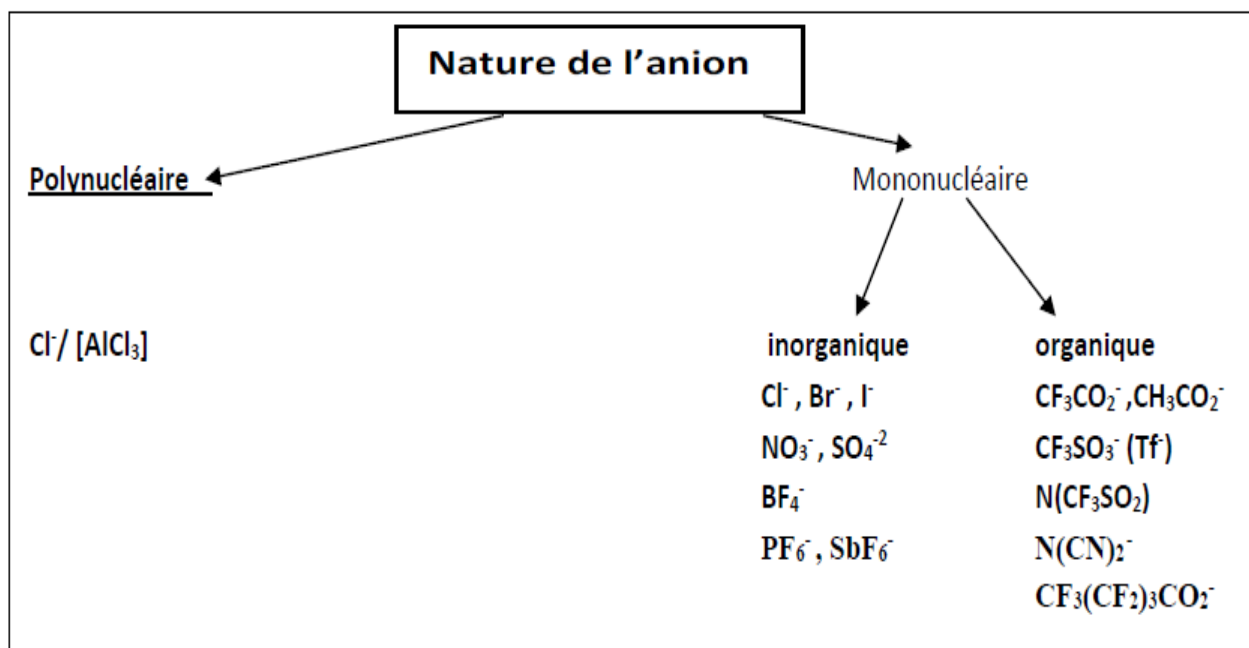


Figure II.2 : Schéma représentatif de Quelques exemples d'anions.

II-3- Purification et pureté des LIs

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs et la réactivité des systèmes catalytiques. Comme les LIs sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable accepté dans des conditions sévères. La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LIs afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ. [6] Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par spectroscopie infra-rouge, par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse.[7]

II-4-Propriétés générales des liquides ioniques

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

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

-Stabilité chimique.

-Très polaire.

Nous allons détailler les propriétés comme suit:

II-4-1- Viscosité

La viscosité des LIs est en général plus élevée que celle des solvants organiques usuels. Il a été démontré que la viscosité des LIs de type 1-alkyl-3-methyl 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 pourraient 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. 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. [8]

II-4-2- Température de fusion

L'augmentation de la taille de l'anion fait baisser la température de fusion. De faibles interactions intermoléculaires et une bonne distribution de la charge dans le cation abaissent également la température de fusion. Celle-ci est réduite par l'augmentation de la taille des cations du nombre de substitutions asymétrique et l'augmentation de la taille de l'anion en gardant la même charge fait diminuer la température de fusion. La force des liaisons carbone-hétéroatome et de la liaison hétéroatome-hydrogène limite la stabilité thermique des liquides ioniques qui sont généralement stable à des températures plus hautes que les solvants organiques et analytique. [9]

II-4-3- Solubilité

Les cations ou les anions dictent les propriétés de solubilité des liquides ioniques qui peuvent être totalement différentes en variant l'un ou l'autre des cations ou les anions. Les liquides ioniques se comportent comme un solvant non polaire avec les solutés non polaires et de façon polaire avec les solutés polaires. Les liquides ioniques interagissent principalement avec les solutés via des forces de dispersion et des forces dipolaires. Les forces de dispersion sont constantes pour tous les liquides ioniques mais ce n'est pas le cas des forces dipolaires. La miscibilité de liquides ioniques avec de l'eau est très intéressante. Si certains se mélangent avec de l'eau dans toutes les proportions, d'autres se saturent et forment ensuite deux couches. Ce

problème est principalement contrôlé par l'anion du liquide ionique et avec le cation il joue un effet secondaire. La raison est que de fortes liaisons hydrogène peuvent se former entre l'eau et l'anion du liquide ionique . [10]

II-4-4- 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 , ainsi que l'addition d'un troisième substituant sur le cation. 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. [11]

II-4-5- Stabilité thermique

Un grand nombre de ces sels, ayant un anion faiblement nucléophile, montre une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C dans l'air ou dans une atmosphère. Pour des températures supérieures à 400 °C, par analyse calorimétrique différentielle, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée. La nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. Il apparaît que la température de décomposition diminue ($\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- \approx \text{BF}_4^- > \text{ions halogénure}$) quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente. La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

II-4-6- Toxicité et dangerosité

Jusqu'à aujourd'hui la toxicité des LIs est mal connue ; ainsi certaines études ont été entreprises pour évaluer quelques propriétés toxicologiques. Des études systématiques, s'intéressant principalement aux LIs à base imidazolium, ont été entreprises assez récemment. Ranke et coll. démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du LI est grande. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. En revanche, aucune tendance n'a pu être dégagée quant à l'influence de la nature du cation : imidazolium, pyridinium, ou ammonium quaternaire, même si les cations non-aromatiques paraissent moins toxiques que les cations aromatiques. [12]

II-4-7- Stabilité chimique

La manipulation des liquides ioniques dépend de la stabilité de l'anion vis-à-vis de l'hydrolyse. La pureté des liquides ionique est très importante pour le déroulement des réactions. Les liquides ioniques ne peuvent être distillés et doivent être synthétisés de manière pure. Les liquides ioniques peuvent être stockés pendant une longue période sans décomposition et sont hautement polaires. [13]

II-5- Propriété électrochimique des liquides ioniques

II-5-1- Conductivité

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1} . Elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique. D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros: Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

II-5-2- Stabilité électrochimique

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris entre 3V et 5,4V et peuvent atteindre 6V pour des tétraalkylammoniums, qui sont de ce point de vue bien supérieurs aux imidazolium. Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion. Cependant, Bonhôte en 1996 ainsi que MacFarlane et al [14,15] en 1998 montrent également que cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle dans la famille des imidazolium, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias. [15] Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement : $[\text{EMIM}^+] [\text{NTf}_2^-]$: 4,1V et $[\text{EMMIM}^+] [\text{NTf}_2^-]$: 4,7V. La limite anodique, quant à elle, évolue dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile : halogénures < BF_4^- < PF_6^- < CF_3SO_3^- < Tf_2N^- , mais les différences d'un anion à l'autre peuvent être minimes.

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

II-6- Structure des liquides ioniques

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

II-7- Propriétés de 1-methyl imidazol

II-7-1- Imidazolium

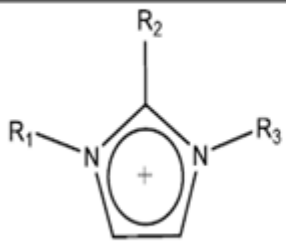
structure	formule	densité	Point d'ébullition	Masse molaire
 imidazolium	$C_3H_4N_2$	1,23 g/cm ³	(256 °C)	68,077 g/mol

Tableau II.1 : Propriétés du liquide ionique imidazolium.

II-7-2- 1-methyl imidazol

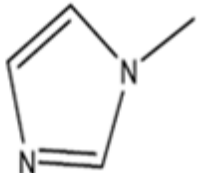
structure	formule	densité	Point d'ébullition	Masse molaire
 1-methyl imidazol	$C_4H_6N_2$	1.03 g/ cm ³	(198 °C)	82,1 g/mol

Tableau II.2 : Propriétés du liquide ionique 1-methylimidazol.

II-7-3- Liquide ionique Bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium et Bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium

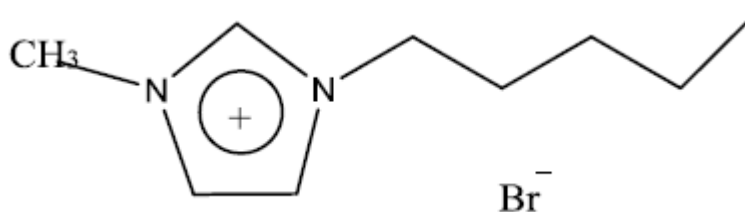


Figure II.3 : Structure Bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium.

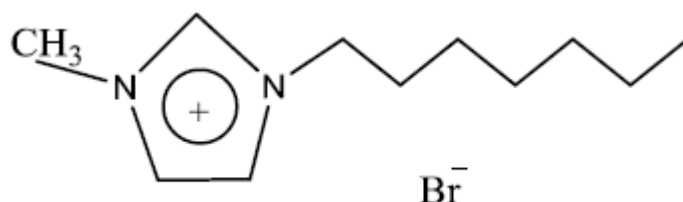


Figure II.4 : Structure de Bromure de 1-heptyl-3- méthylimidazolium.

formule	EP à 25 °C	T _f °C	T _d
[C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	Liquide	-78	275
[C ₇ MIM ⁺][Br ⁻]	Liquide	-73	-

Tableau II.3 : Propriétés des liquides ioniques [C₅MIM⁺][Br⁻] et [C₇MIM⁺][Br⁻].

II-8- Les applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie. Ces nouveaux milieux ont ensuite connu un grand intérêt dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse. Plus récemment, de nombreux chercheurs ont tenté de mettre en évidence l'intérêt des liquides ioniques dans le domaine des procédés de l'analyse, et plus particulièrement dans les sciences séparatives : l'extraction liquide – liquide, la chromatographie en phase liquide et gazeuse, et l'électrophorèse capillaire. Quelques exemples d'applications des liquides ioniques dans les domaines de l'électrochimie, la synthèse organique et la catalyse vont être développés.

II-8-1-Applications en électrochimie

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électro-activité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie...).

Pour exemple, Caja et coll, [16] ont montré, dans la recherche des batteries aux ions Li^+ qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, que les liquides ioniques, utilisés comme électrolyte, permettaient d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel. De plus, leurs domaines d'électro activité peuvent atteindre 4,5 V comparé à 1,2 V pour les électrolytes aqueux et ils offrent une très bonne stabilité thermique et une meilleure solubilité que les composés usuels à base d'ammonium quaternaire.

II-8-2- Applications dans le domaine des procédés de séparation

Les propriétés physico – chimiques des liquides ioniques telles que la pression de vapeur négligeable, la non-miscibilité avec d'autres solvants, et la bonne solubilité des composés organiques et inorganiques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique et en font un milieu de choix pour les sciences séparatives (extraction liquide- liquide...)[17,18 ,19]..

II-8-3- Applications en synthèse organique et en catalyse

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la régio-

Chapitre II:Les liquides ioniques

sélectivité par rapport aux solvants organiques. D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. [20,21]

Les minéraux argileux sont répandus dans le monde entier et utilisés au quotidien du fait de leur importante capacité d'adsorption et d'échange ionique. En plus, l'avantage que ces matériaux ne sont pas toxiques pour l'homme, efficaces et peu coûteuse. Cette famille argileuse attire de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de ses applications dans les domaines industriels, céramiques, cosmétiques, pharmacie, pétrochimie, traitement des eaux.....etc.

En raison de ces propriétés très remarquables, les composés d'intercalation de substances organiques dans des minéraux argileux inorganiques ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs décennies, la facilité d'intercaler dans l'espace interlamellaire des argiles inorganiques des molécules organiques a été mise en oeuvre. Ainsi, la modification de la bentonite, argile dont la principale composante est la montmorillonite, par l'insertion d'espèces chimiques organiques entre les feuillets permet d'augmenter sa capacité d'adsorption.

Le but de notre travail est d'élaborer un support argileux modifié par des liquides ioniques. Cette élaboration consiste à modifier la surface de l'argile par l'intermédiaire de liquides ioniques choisis afin d'espacer le plus possible l'espace interlamellaire des feuillets du minéral argileux et lui donner un caractère hydrophobe et organophile. La modification de la montmorillonite, par l'insertion d'espèces chimiques organiques entre les feuillets permet d'augmenter sa capacité d'adsorption. De nombreux travaux ont été menés sur des bentonites/smectites pour obtenir des propriétés voisines de celles des charbons actifs [22]. Ces matériaux modifiés présentent des grandes capacités d'échange cationique et une remarquable adsorption [23].

Ce-ci permettra de l'utiliser pour certaines applications:fixation des métaux lourds, ainsi que les substances organique contenus dans des solution aqueuses.

Références bibliographiques

- [1] Ranke J, Stolte S, Stormann R, Arning J, Jastorff B. Design of sustainable chemical products - The example of ionic liquids. *Chem Rev* 2007
- [2] GALE R.J.; OSTERYOUNG R.A., *J. Electrochem. Soc.* 127, 1980, 2167,
- [3] GALE R.J.; OSTERYOUNG R.A , *Inorg. Chem.* 18, 1979, 1603.
- [4] WILKES J.; ZAWOROTKO. M., *J. Chem. Soc. Chem..Commun.* 1992, 13, 965
- [5] FULLER J.; CARLIN R.T.; DE LONG H.C.; HAWORTH D., *Chem. Soc. Chem. Comm.* 1994, 299.
- [6] H. Olivier-Bourbigou, C. Vallee, In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley- VCH: Weinheim, 2005; Vol. 2
- [7] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, P. Neta, In *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003
- [8] SWARTLING D.; RAY L.; COMPTON S.; ENSOR D., *Bull. Biochem. Biotechnol*
- [9] R. Del Sesto, T. Mark McCleskey, Baker, A. Burrell, Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. *Thermochimica Acta* 491 (2009) 118
- [10] These: Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique Hachelafi Safia
- [11] O. BOURAS, These: propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. N° d'ordre : 02 – 2003.
- [12] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Boschen, W. R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 9, (2007),
- [13] V. Strehmel , H . Rexhausen , P. Strauch. Synthesis of a new ionic spin probe for investigation of polar and non-polar solvents. *Tetrahedron Letters* 49 (2008)
- [14] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, & M. Grätzel, (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*,
- [15] J. J. Golding, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B. W. Skelton, & A. H. White, (1998). Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: structure of 1-ethyl-2-methyl-3-benzyl imidazolium bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] amide. *Chemical communications*
- [16] J. Caja, T.D.J. Dunstan, D.M. Ryan, V. Katovic, *Proc. Electrochem. Soc.* 2000

Chapitre II: Les liquides ioniques

[17] A. Berthod, & S. Carda-Broch, (2004). Utilisation des liquides ioniques en analyse. ACTUALITE CHIMIQUE, (1), 24-30.

[18] J. Liu., G. Jiang. J. A. Åke Jönsson. (2005) Application of ionic liquids in analytical chemistry », TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 24, no 1

[19] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, G. T. Wei. (2006), Ionic liquids in analytical chemistry Analytical Chemistry, vol. 78, no 9

[20] H. Olivier-Bourbigou, & L. Magna, (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

[21] M. J. Earle, P. B. McCormac, & K. R. Seddon, (1999). Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures. Green Chemistry,

[22] Normand, G., Mija, A., Pagnotta, S., Peuvrel-Disdier, E., & Vergnes, B. (2017). Preparation of polypropylene nanocomposites by melt-mixing: Comparison between three organoclays. Journal of Applied Polymer Science

[23] Merino, D., Ollier, R., Lanfranconi, M., & Alvarez, V. (2016). Preparation and characterization of soy lecithin-modified bentonites. Applied Clay Science

Chapitre III

Partie expérimentale, résultats et discussions

Chapitre III:Partie expérimentale,résultats et discussions

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes de préparation des matériaux utilisés au cours de cette étude ainsi que les différentes méthodes de la caractérisation des échantillons préparés.

III-1-Introduction

Tous les solides poreux possèdent une capacité d'adsorption propre, qui reste soumise à l'influence de plusieurs paramètres (température, pH, nature et forme chimique de l'élément adsorbé, ...). Depuis quelques années, les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux, et ses applications augmentent sans cesse. En effet l'élimination des métaux lourds par différents types d'argiles s'est avérée très efficace, et a été appliquée avec succès dans l'industrie [1].

III-2-Traitement d'argile brute

L'argile utilisée est une montmorillonite de Wyoming provenant du gisement de Crook Country, Wyoming, USA (University, 915 West State Street, West Lafayette, source Clay Minerals Repository, SWy-3). Celle-ci est souvent utilisée comme échantillon de référence dans les études se rapportant aux montmorillonites. Les caractéristiques géologiques et physico-chimiques de cette argile avant traitement peuvent être trouvées sur le site de la société Clay Minerals [2].

Ce matériau présente plusieurs impuretés tels que le quartz, les carbonates, la matière organique...

III-2-1- Purification par sédimentation

La sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée à $2\mu m$. Son principe est que pour des particules bien dispersées dans un liquide, il existe une relation entre la taille des particules et leur vitesse de chute V :

$$V = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\varphi - \delta)}{\eta}$$

Avec :

r : rayon de la particule supposée sphérique

φ : Masse volumique de la particule

δ : Viscosité de l'eau

η : 10 poises à $T = 20c^\circ$

Chapitre III:Partie expérimentale,résultats et discussions

Cette opération permet l'élimination d'une partie de quartz, car ce dernier présente des particules de diamètres plus importants que les argiles, il se dépose avant les particules de minéral argileux.

III-2-2- Préparation de la montmorillonite sodique

III- 2-2-1- Sédimentation

La méthode consiste à prendre 20g d'argile brute dans 1 litre de l'eau distillée et agiter la suspension pendant 2 heures, le pH de la suspension est ajusté à 8 en ajoutant de quelques gouttes de NaOH.



Figure III.1 : le mode de purification de la montmorillonite naturelle.

Chapitre III:Partie expérimentale,résultats et discussions

on récupère après la fraction argileuse inférieure à $2\ \mu\text{m}$ qui se trouve dans la partie supérieure (400cm^3) de l'éprouvette.



Figure III.2: Représentation de la montmorillonite en suspension.

La centrifugation nous permet de récupérer l'argile.



Figure III.3: Image représentative de la centrifugeuse.

Chapitre III:Partie expérimentale,résultas et discussions

L'argile récupérée est séchée dans un four à la température 105°C pendant 24 heures. La fraction argileuse ainsi obtenue est broyée au mortier .

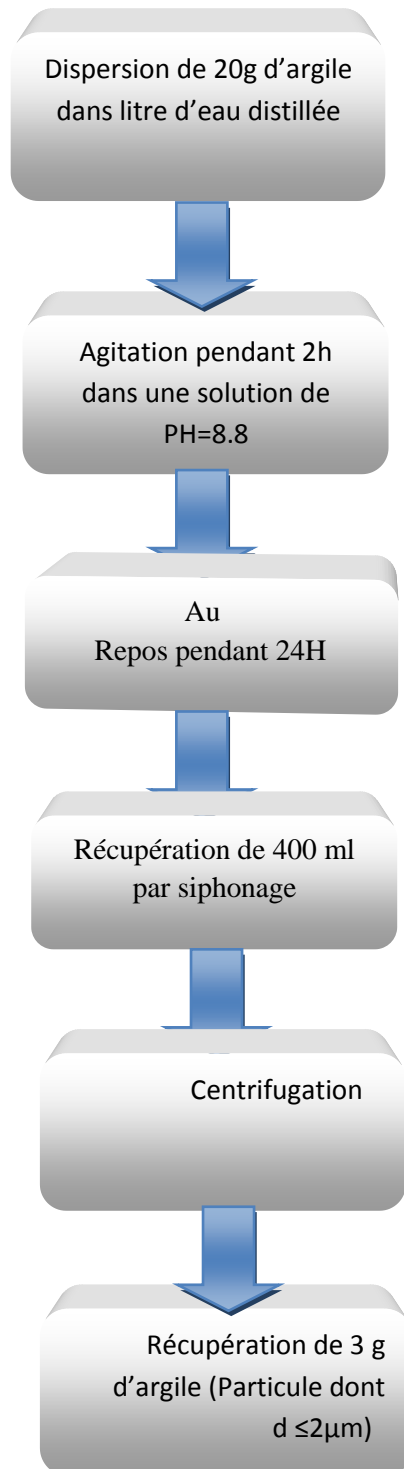


Figure III.4: Protocole de sédimentation.

III-2-2-2- Traitement chimique de l'argile

Le but du traitement chimique est l'élimination des sulfures de fer, des matières organiques, des hydroxydes et des oxydes d'aluminium. La quantité récupérée de la partie précédente est dispersée dans 250 ml de l'eau oxygéné (H_2O_2) sous agitation magnétique (250tr/min) pendant 2 heures a la température 80 °C [3], le mélange argile/(H_2O_2) est ensuite séparé par centrifugation.

III-2-2-3- Echange avec le cation compensateur

Le protocole d'échange suivi est schématisé dans la figure (III.5). La quantité récupérée d'argile doit être lavée à l'eau distillée jusqu'à trois fois pour éliminer le chlore(Cl)

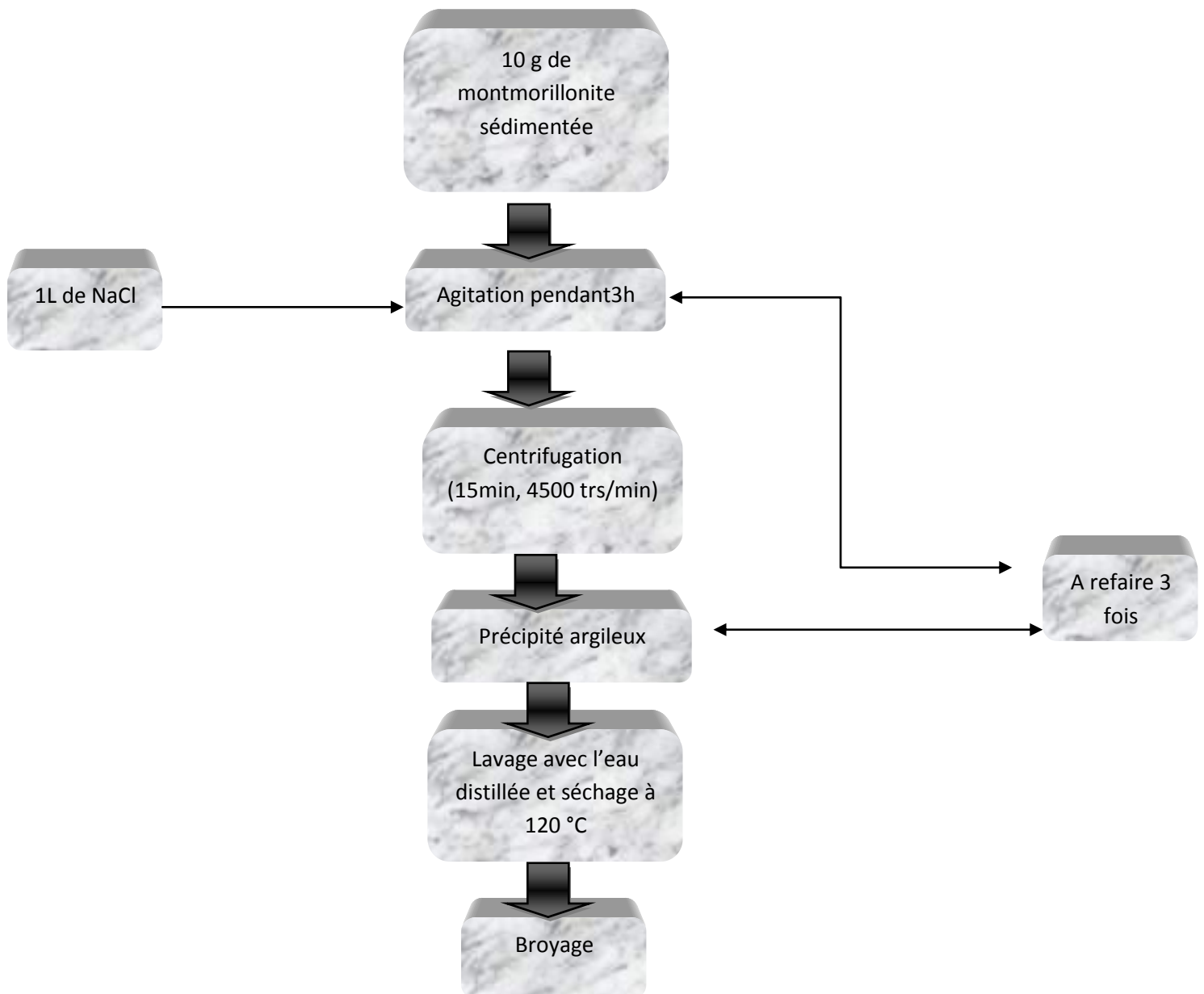


Figure III.5: Protocole d'échange d'une Montmorillonite avec le cation Na.

III-3-Synthèse du liquide ionique

Le liquide ionique est synthétisé selon le mode opératoire présenté dans la référence [4]. Un mélange de 1-méthyl-imidazole (2 mL, 25 mmol) et Chlorure de 4-vinylbenzyle (3,51 ml, 25 mmol) a été chauffé pendant 24 h à 100°C. Le produit brut est lavé avec l'éther diéthylique Et₂O (3 - 80 ml), (Figure III.6).

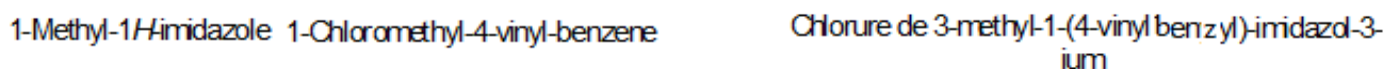


Figure III.6: Réaction de quaternisation de l'azote.

III-4-Echange anionique du liquide ionique

Un mélange équimolaire de chlorure de 3-méthyl-1-(4-vinylbenzyl)-imidazol-3-ium (0,09 mol / 2 g) et l'acide sulfurique H₂SO₄ ou acide phosphorique H₃PO₄ (0,09 mol / 1 ml) dissous dans 30 ml d'acétonitrile agité vigoureusement à température ambiante (liquide initial homogène moyen) pendant 5 jours (Figure III.7). Ensuite, le produit obtenu a été lavé avec diéthy éther (3 à 80 ml).

Figure III.7: Réaction d'échange d'anions.

III-5-Intercalation du liquide ionique dans l'argile

Nous avons intercalé 1g d'argile avec 1 g de VBMIM-Cl⁻, VBMIM-HSO₄⁻ et VBMIM -H₂PO₄⁻ dans 250 ml d'eau distillée ; le mélange est placé sur une table d'agitation (GFL3016) avec une oscillation horizontale pendant un temps de contact de 24h. L'argile, obtenue par centrifugation, est ensuite séchée et broyée.

III-6- Diffraction des rayons X (DRX)

III-6-1- Principe

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [5,6] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette méthode est basée sur le postulat qu'une poudre d'une phase cristalline donnée va toujours donner des pics de diffractions dans les mêmes directions.

En conséquence, chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique, appelé diffractogramme. Les pics de diffraction, obéissent à la loi de Bragg $\lambda n = 2d_{hkl}\sin\theta$ où n est l'ordre de diffraction (nombre entier), λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire ou distance entre deux plans cristallographique, θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Les raies d_{001} correspondent à la distance interfeuille de la montmorillonite. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 50° pour les différents échantillons.

III-6-2- Caractérisation par (DRX) des échantillons

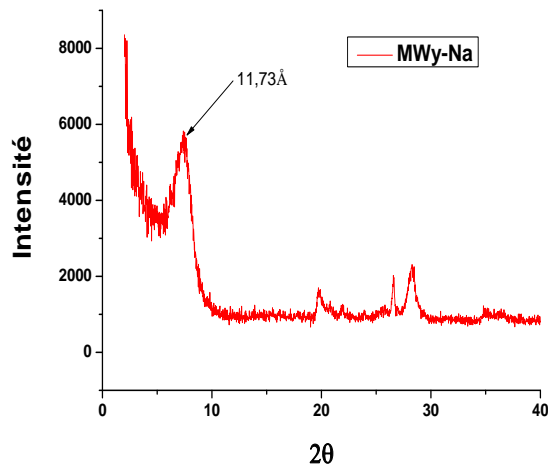
Les figures III.8 (a,b,c,d) ci dessous représente le spectre de DRX d'une montmorillonite intercalée avec trois anions comparé avec la montmorillonite sodique.

L'échange du cation Na^+ dans la MMT par les trois liquides ioniques conduit à une augmentation de l'espace interfoliaire d_{001} confirme que l'espacement interfoliaire est lié à la longueur de la chaîne alkyle, c'est ce qu'on trouve dans d'autres travaux [8]. Les résultats d'espacement sont indiqués dans le tableau 1.

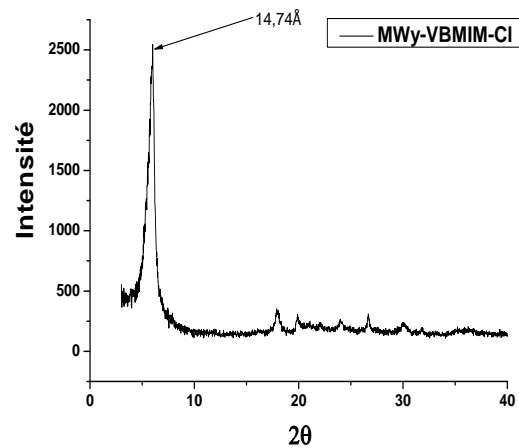
Dans le cas du minéral organo-argileux modifié avec le liquide ionique contenant l'anion HSO_4^- et Cl^- , les diffractogrammes sont obtenus avec une bonne intensité et le pic de d_{001} est bien défini, ce qui peut donner une bonne indication sur la structure de l'organo-argileux obtenu. Le tableau III.1 montre la d_{001} obtenue avec des différents liquides ioniques incorporés dans la

Chapitre III:Partie expérimentale,résultats et discussions

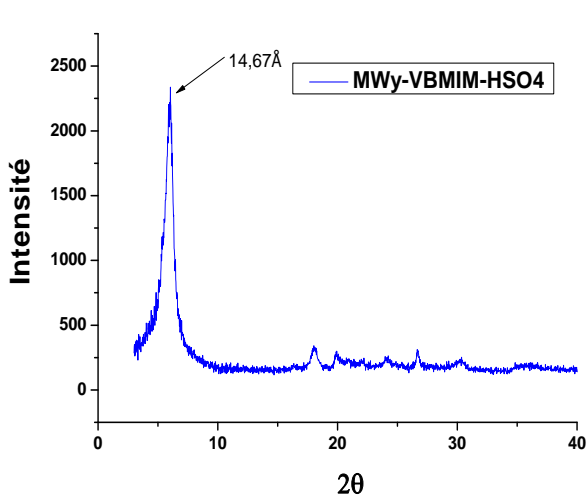
montmorillonite. On remarque que la valeur maximale et minimale de l'espace interfoliaire est entre 14,74 et 14,5 Å correspondant à MWy +[VBMIM] [Cl] et MWy + [VBMIM] [H₂PO₄] respectivement. Cela indique probablement que les cations sont disposés perpendiculairement entre les couches de montmorillonite. Ces résultats confirment l'échange entre le cation Na⁺ par [VBMIM]⁺ en raison de la grande affinité pour les liquides ioniques avec les argiles [7,8].



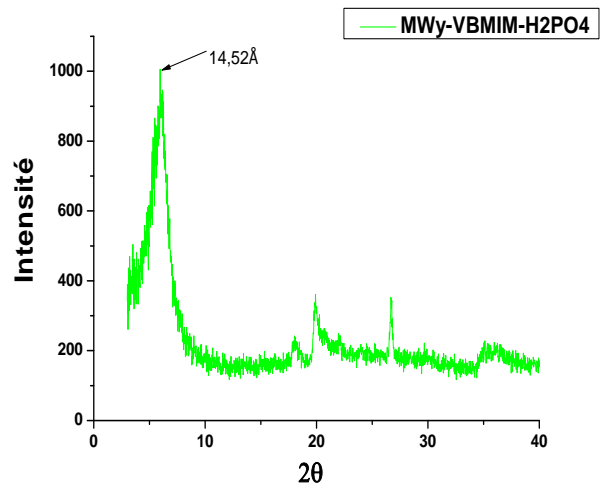
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.8: Spectre DRX de montmorillonite intercalée avec différents liquides ioniques.

échantillons	d_{001} (Å)
M-Na	11,73
M- VBMIM -Cl ⁻	14,74
M- VBMIM -HSO ₄ ⁻	14,67
M- VBMIM -H ₂ PO ₄ ⁻	14,52

Tableau III. 1 : Les valeurs de d_{001} d'une montmorillonite échangée avec différentes liquides ioniques.

Remarque: la caractérisation a été faite dans le laboratoire synthèse et catalyse de Tiaret(LSCT)

III-7- Mesure par spectroscopie diélectrique

L'étude des argiles par spectroscopie diélectrique est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au niveau des interfaces liquide ionique/argile/électrodes. L'analyse par cette technique spectroscopique à permet d'analyser la conductivité de complexe (mentmorillonite-liquide ionique). On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ' (permittivité réelle), de ϵ'' (permittivité imaginaire) et de σ (la conductivité).

III-7-1 Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique

Quand un isolant est soumis à un champ électrique $E(t)$ dépendant du temps, un courant $I(t)$ traverse le matériau. Ce courant est une image de la polarisation mais également de la conduction du matériau. La densité de courant $J(t)$ est la somme des densités du courant de conduction $\sigma_0 E(t)$ et du courant de déplacement [9], le courant de diffusion est négligeable devant les autres courants

$$J(t) = \sigma_0 E(t) + \frac{dD(t)}{dt}$$

σ_0 : Représente la conductivité qui correspond au courant de conduction.

Aux basses fréquences, la conductivité résulte de la contribution de plusieurs mécanismes de conduction. Dans de nombreux matériaux isolants, la conduction est dominée par le transport des ions libres. La conduction ne provoque pas d'accumulation de charge ni de stockage d'énergie dans le matériau. Aux basses fréquences, l'effet de la conductivité ionique se traduit par une variation de ϵ'' proportionnelle à $1/f$.

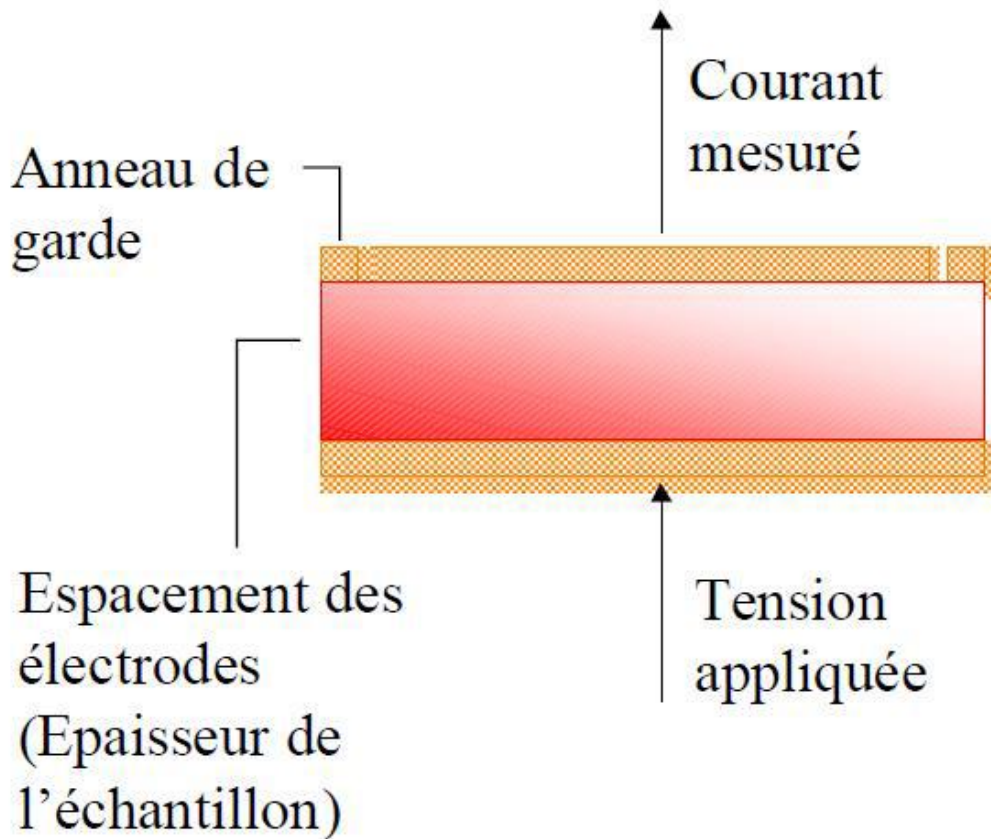


Figure III. 9: Montage de l'échantillon entre les électrodes.

III-7-2- Etude par mesures électriques de l'interaction argile/liquide ionique

III-7-2-1 Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences

La permittivité, plus précisément permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué [9]. Dans cette partie nous présentons les figures de l'évolution de la permittivité réelle et imaginaire en fonction de la température à des différentes fréquences pour les échantillons étudiés (montmorillonite purifiée et celle modifiée par les trois liquides ioniques).

Partie réelle (permittivité) ϵ' et partie imaginaire ϵ'' (perte diélectrique) de la fonction diélectrique relative complexe $\epsilon^*(\omega)=\epsilon'-j\epsilon''$ des échantillons sont donnés dans les Eq. (1) et (2), respectivement:

$$\epsilon' = \frac{tg Cp}{A \epsilon_0} \dots\dots\dots(1)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \dots\dots\dots(2)$$

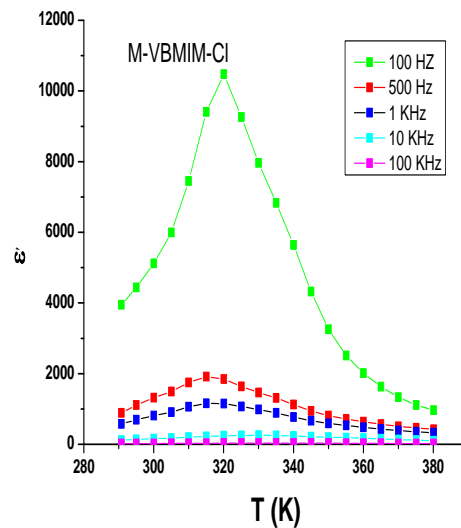
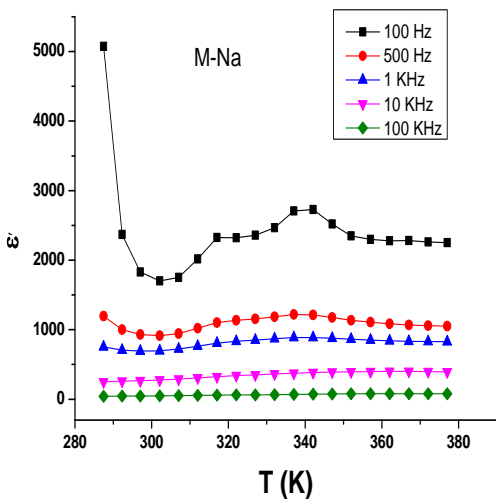
Où tg est l'épaisseur du mélange LI- MMT.

A est la surface de l'électrode de la cellule et ε_0 ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m) est la constante diélectrique de l'espace libre[10].

L'interprétation des mesures de permittivité diélectrique en fonction de la fréquence pour des systèmes argile/liquide est rendue complexe par le fait que plusieurs phénomènes contribuent à la permittivité diélectrique, en plus de la relaxation dipolaire. En particulier, lorsque la teneur en liquide augmente, les cations échangeables commencent à se déplacer d'une manière relativement libre près de la surface des particules d'argile. Ce déplacement contribue de manière importante à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique, ce qui rend l'observation de la relaxation dipolaire difficile[11].

III-7-2-1-1 Variation de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences

Les figures ci-dessous représentent l'évolution de la partie réelle de la permittivité électrique en fonction de la température de la montmorillonite mise en contact avec les trois liquides ioniques.



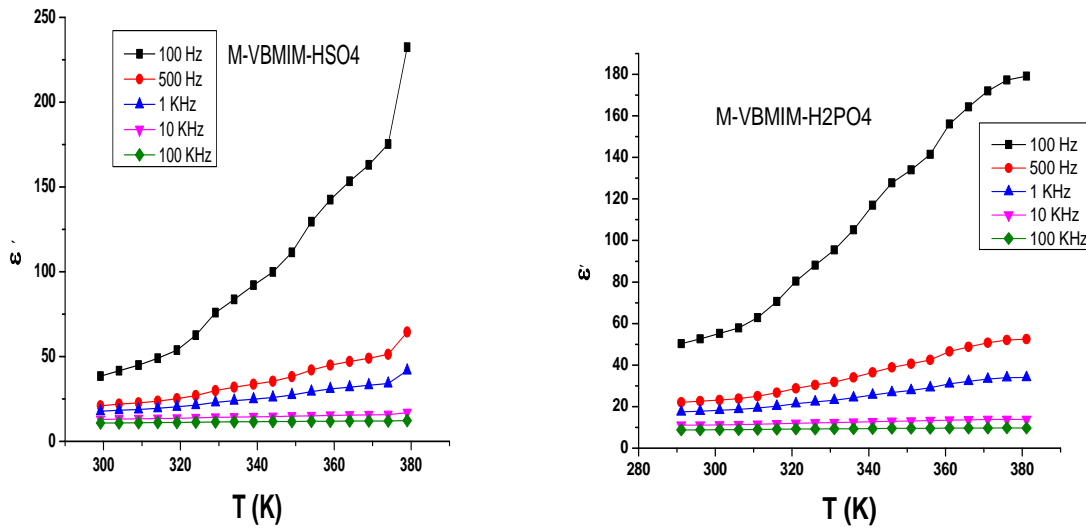


Figure III.10 : la variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température

la permittivité réelle (ϵ') pour $f = 100$ Hz	M-Na	M-VBMIM-Cl	M-VBMIM-HSO ₄	M-VBMIM-H ₂ PO ₄
ϵ' à 30 °C	1681.38	5687	40.60	56.12
ϵ' à 70 °C	2734.10	4980.17	98.84	122.12

Tableau III.2 : Variation de la permittivité réelle (ϵ') pour $f= 100$ Hz et pour deux températures $T= 30$ °C et $T= 70$ °C pour tous les échantillons.

La plus grande valeur de la permittivité réelle (ϵ') est présentée par le mélange montmorillonite/liquide ionique M-VBMIM-Cl qui est de l'ordre de trois fois de celle de la montmorillonite sodique.

Les deux autres matériaux M-VBMIM-HSO₄;M-VBMIM-H₂PO₄ présentent des valeurs proches et petites par rapport à la montmorillonite M-VBMIM-Cl

Il y'a une variation importante de la valeur de permittivité en allant de 100 Hz à 500 Hz, puis les valeurs se rapprochent entre 500 Hz et 100 KHz pour les échantillons 1, 3 et 4.

Le spectre du composé montmorillonite VBMIM-Cl représente un pic pour 100 Hz autour de 320 K, qui s'aplatit lorsque la fréquence augmente.

L'effet de l'intercalation du liquide ionique apparait clair en comparant les valeurs obtenues avec la montmorillonite sodique et celles des liquides ioniques.

III-7-2-1-2 Variation de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences

Les figures ci-dessous représentent l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité électrique en fonction de la température de la montmorillonite mise en contact avec les trois liquides ioniques.

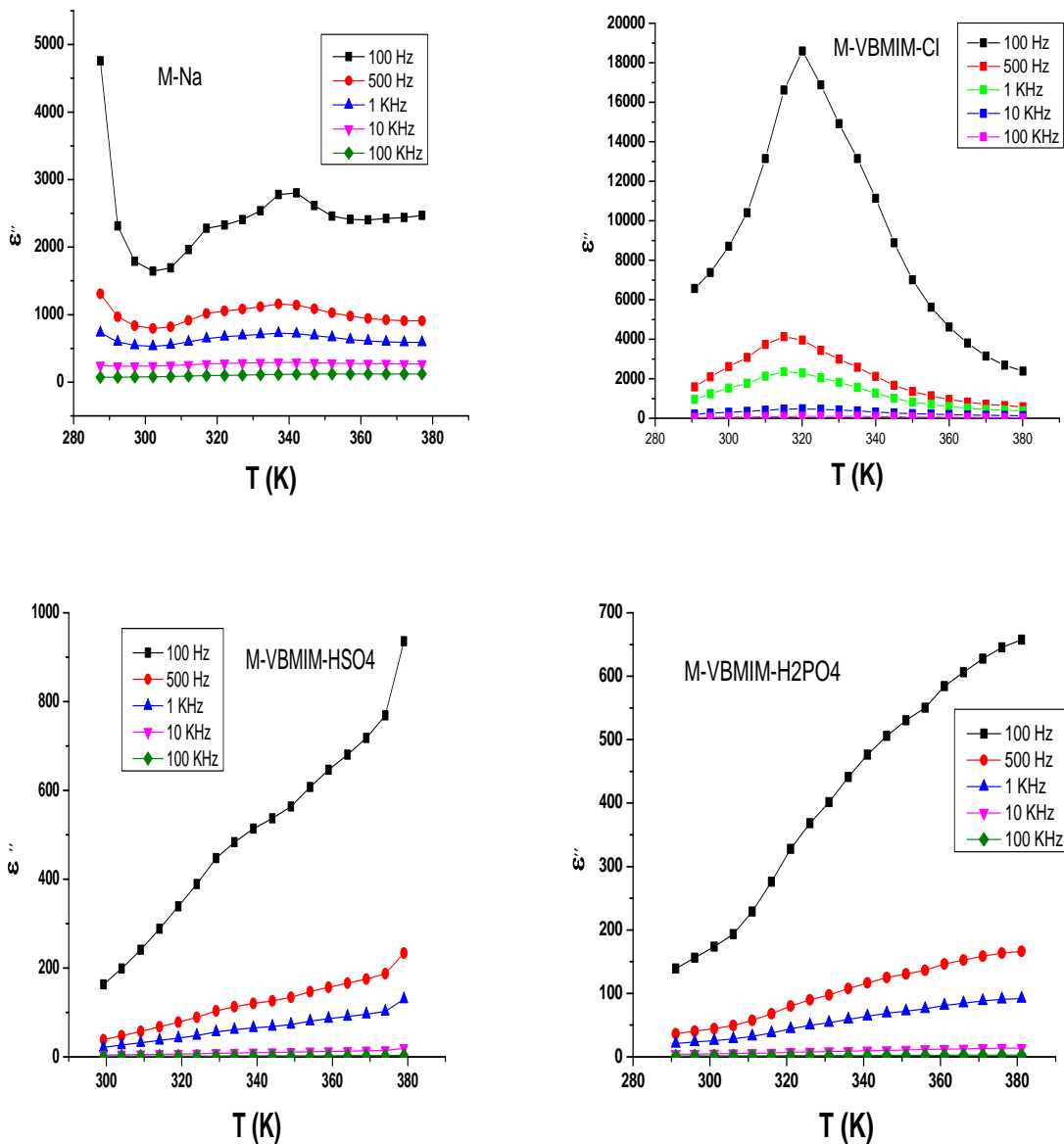


Figure III.11: la variation de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température.

Chapitre III:Partie expérimentale,résultats et discussions

la permittivité imaginaire (ϵ'') pour $f = 100$ Hz	M-Na	M-VBMIM-Cl	M-VBMIM-HSO ₄	M-VBMIM-H ₂ PO ₄
ϵ'' à 30 °C	1667	9676.3	182.65	182.48
ϵ'' à 70 °C	2770.52	9768	530.05	491

Tableau III.3 : Variation de la permittivité imaginaire (ϵ'') pour $f = 100$ Hz et pour deux températures $T = 30$ °C et $T = 70$ °C pour tous les échantillons.

La montmorillonite modifiée par le VBMIM-Cl présente une grande valeur de permittivité imaginaire (ϵ'') qui reste à peu près la même en allant de 30°C à 70 °C.

L'influence de la température est très claire, selon les données du tableau ci-dessus on trouve une augmentation de trois fois pour les deux matériaux M-VBMIM-HSO₄ et 2.7 fois pour M-VBMIM-H₂PO₄ en allant de 30°C à 70 °C.

Les deux montmorillonites M-VBMIM -HSO₄ et M-VBMIM -H₂PO₄ présentent des faibles permittivités par rapport à la montmorillonite M-VBMIM -Cl ce qui montre encore une fois l'effet de l'anion.

III-7-2-2 Variation de la conductivité en fonction de la température à différentes fréquences

Les figures ci-dessous représentent l'évolution de conductivité électrique en fonction ($\frac{1000}{T}$) de la montmorillonite mise en contact avec les trois liquides ioniques.

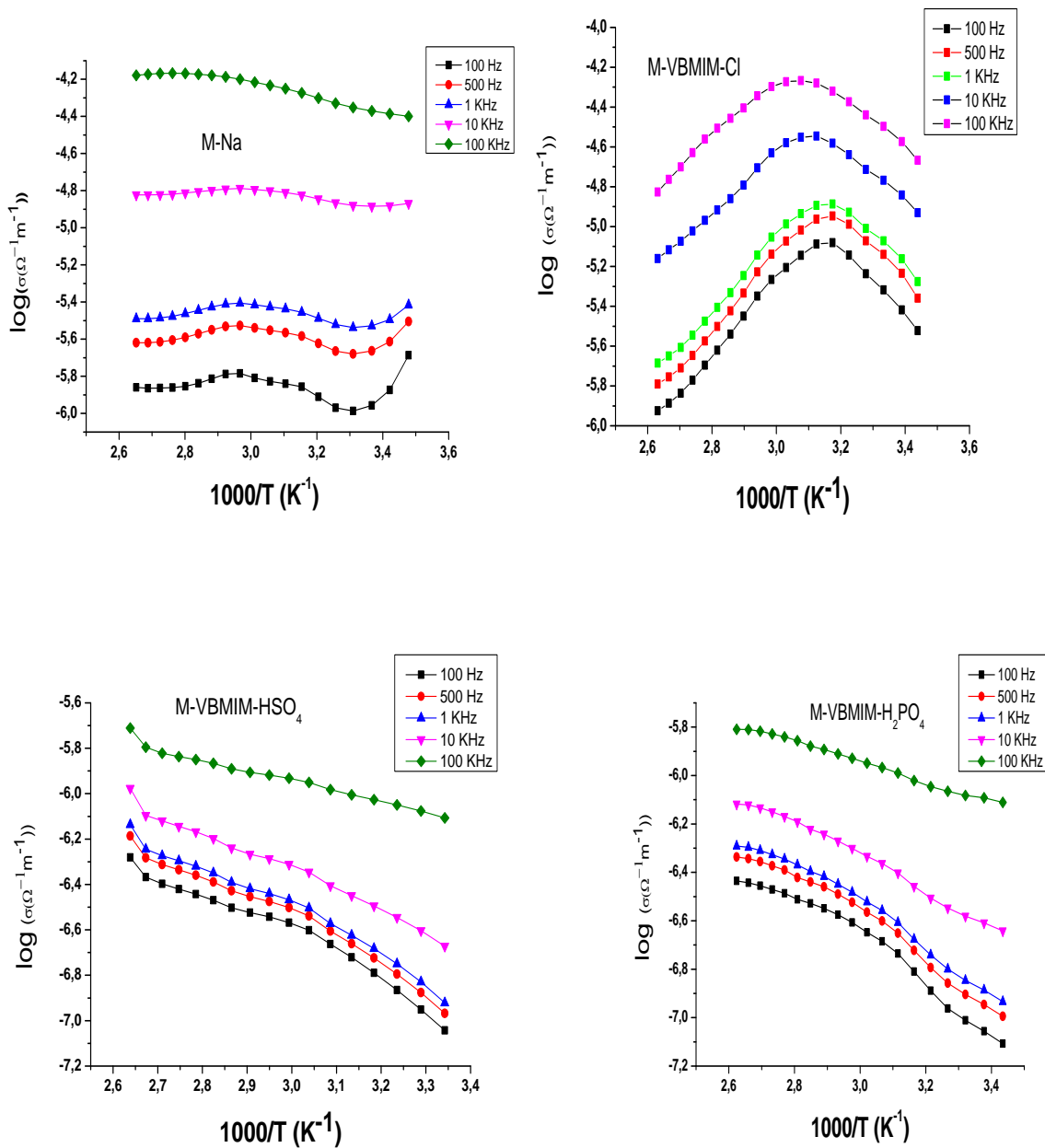


Figure III.12 : la variation de conductivité en fonction de température.

La conductivité suit la loi d'Arrhénius : $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / kT)$

E_a : l'énergie d'activation

D'après le graphe qui représente la variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences de la montmorillonite modifiée avec le VBMIM-Cl, on remarque deux comportements de la conductivité en fonction de la température, une augmentation puis une diminution à partir d'une température que nous avons déterminé pour

Chapitre III:Partie expérimentale,résultats et discussions

une fréquence de 100 Hz qui est égale à 42°C . L'énergie d'activation de cette montmorillonite modifiée au dessous de cette température est calculée et présentée dans le tableau (III.4).

	Ea(eV)				
	100Hz	500Hz	1KHz	10 KHz	100 KHz
M-Na	0.0035	0.0019	0.0026	0.0078	0.026
M-VBMIM-Cl	0.13	0.11	0.11	0.11	0.11
M-VBMIM-HSO ₄	0.08	0.084	0.084	0.074	0.041
M-VBMIM-H ₂ PO ₄	0.075	0.074	0.072	0.06	0.035

Tableau III.4 : L'énergie d'activation.

L'énergie d'activation la plus basse c'est de la montmorillonite purifiée $E_a = 0.008\text{eV}$,pour la montmorillonite modifiée par VBMIM-Cl $E_a = 0.12\text{ eV}$, avec VBMIM-HSO₄ et VBMIM-H₂PO₄ on a trouvé respectivement $E_a = 0.065\text{ eV}$, $E_a = 0.063\text{ eV}$.

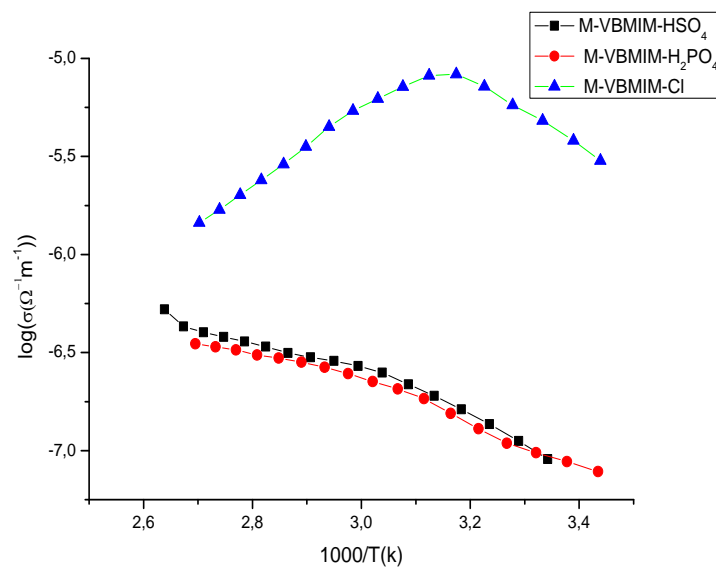


Figure III.13: Comparaison de la conductivité en fonction de la température pour la fréquence 100 Hz des trois échantillons intercalés.

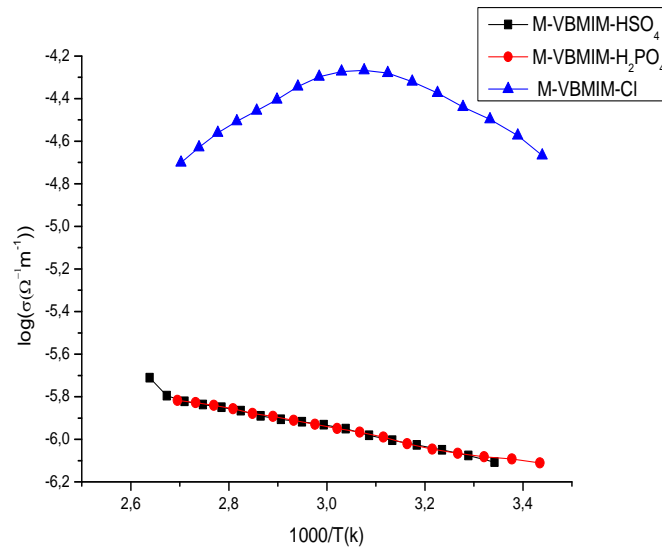


Figure III.14: Comparaison de la conductivité en fonction de la température pour la fréquence 100 Hz des trois échantillons intercalés.

D'après les deux graphes de la comparaison, on constate que l'échantillon M-VBMIM-Cl est plus conducteur que les deux autres à 100 Hz et 100 KHz. Ce qui confirme l'influence de la nature d'anion (le choix d'anion a un effet très important)

III-7-2-3 Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence à température ambiante

La permittivité diélectrique, ϵ^* , est une grandeur complexe qu'on peut écrire sous la forme:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

ϵ' représente le transfert d'énergie par les courants de déplacement, tandis que ϵ'' correspond à la perte d'énergie due au retard de la polarisation.

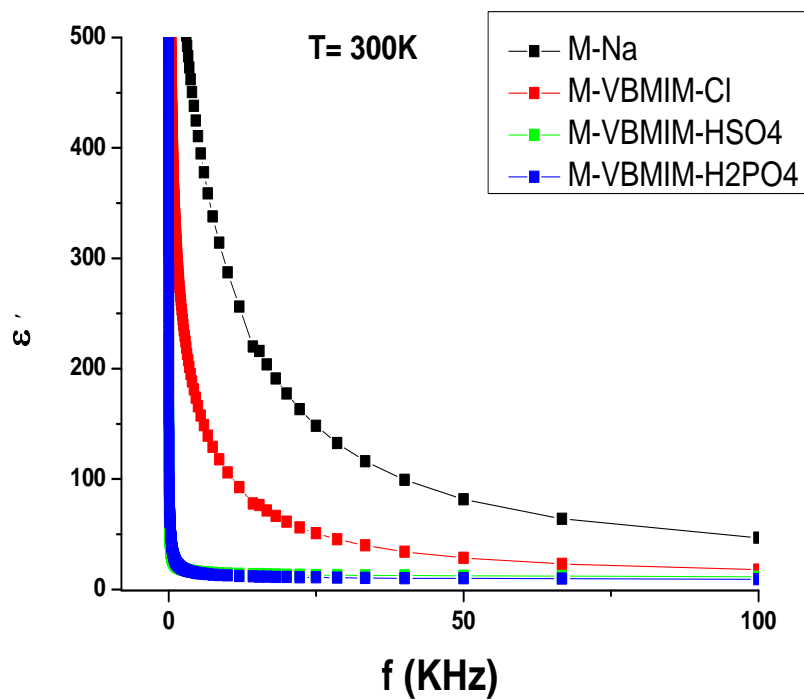


Figure III.15 : la variation de partie réelle en fonction de fréquence.

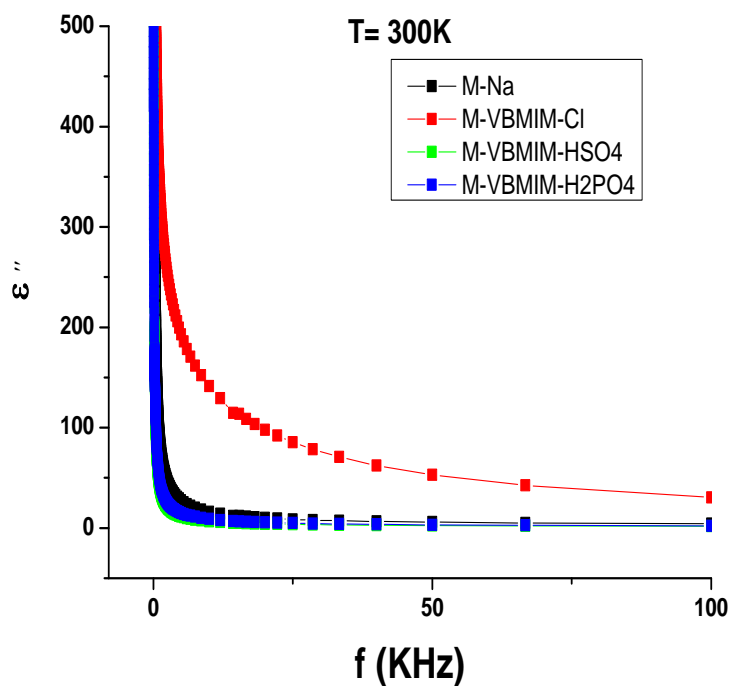


Figure III.16 : la variation de partie imaginaire en fonction de fréquence.

Nous avons représenté les spectres de permittivité diélectrique (partie réelle ϵ' , et partie imaginaire ϵ'') pour les différents mélanges montmorillonite/Li. La figure III.15 présente les spectres obtenus de la variation de partie réelle en fonction de la fréquence. La figure III.16 présente les spectres obtenus de la variation de partie imaginaire en fonction de la fréquence. L'évolution des parties réelles et imaginaires présentent des fonctions décroissantes de la fréquence, les valeurs atteintes à basse fréquence sont élevées, si on augmente la fréquence, les constantes diélectriques réelles et imaginaires se comportent de la même façon pour les quatre composés (la partie réelle et la partie imaginaire vont à décroître rapidement). puis elle va prendre des valeurs fixes en formant un plateau pour toutes les argiles modifiées et purifiée.

III-7-2-4 Variation de la partie réelle et imaginaire de la conductivité en fonction de la fréquence à température ambiante

La conductivité électrique, σ^* , est une grandeur complexe qu'on peut écrire sous la forme

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$$

σ' représente le transfert d'énergie par migration des charges (conduction ohmique), tandis que σ'' représente la dissipation due à la vitesse finie des porteurs de charges et aux différentes pertes par dispersion (réactions chimiques ou pertes thermiques) [11].

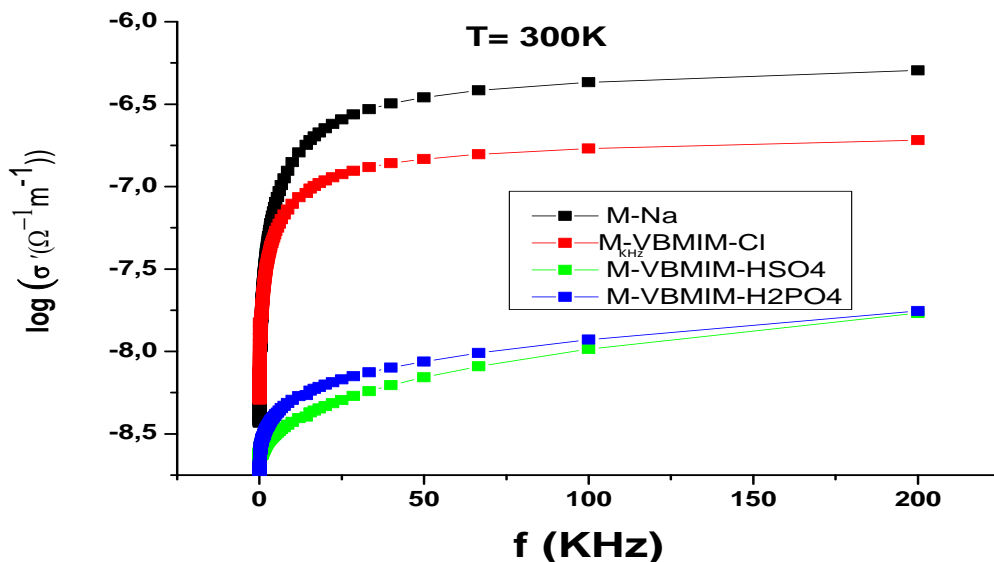


Figure III.17 : la variation de la conductivité réel en fonction de fréquence.

Chapitre III:Partie expérimentale,résultats et discussions

La conductivité réel (σ') pour $\approx 300\text{ }^\circ\text{C}$	M-Na	M-VBMIM-Cl	M-VBMIM- H_2PO_4	M-VBMIM- HSO_4
Log(σ')à 10 KHz	-6.84	-7.09	-8.28	-8.44
Log(σ')à 200 KHz	-6.29	-6.71	-7.74	-7.74

Tableau III.5 : Variation de la conductivité réel (σ') pour T= 100Hz et pour deux Fréquences f= 10 KHz et f= 200 KHz pour tous les échantillons.

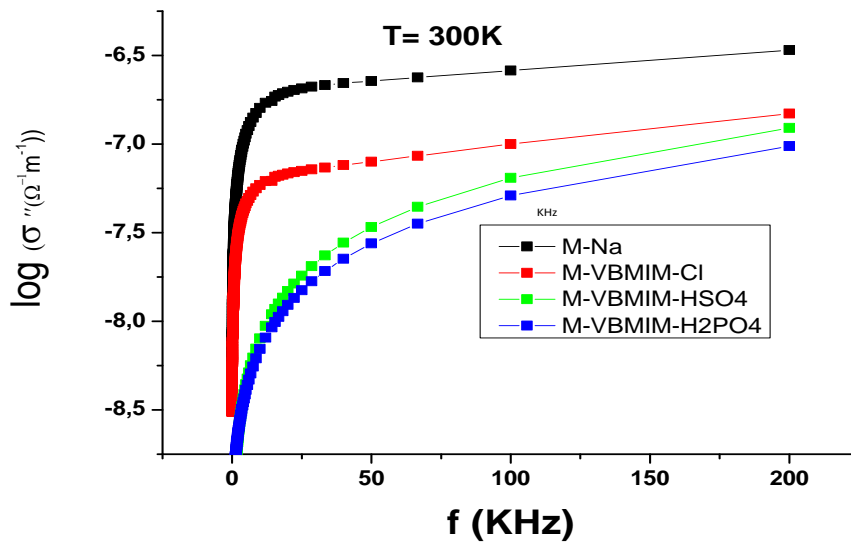


Figure III.18 : la variation de la conductivité imaginaire fonction de fréquence.

La conductivité réel (σ') pour $\approx 300\text{ }^\circ\text{C}$	M-Na	M-VBMIM-Cl	M-VBMIM- HSO_4	M-VBMIM- H_2PO_4
Log σ' à 10 KHz	-6.78	-7.23	-8.04	-8.15
Log σ' à 200 KHz	-6.46	-6.28	-6.94	-7.01

Tableau III.6 : Variation de la conductivité réel (σ') pour T= 100Hz et pour deux fréquences f= 10 KHz et f= 200 KHz pour tous les échantillons.

La vraie partie σ' de la conductivité a été obtenue à partir de l'équation suivante: $\sigma' = \omega \epsilon_0 \epsilon''$

Or $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire du champ électrique alternatif appliqué. Les Figure (III.17; III.18) montrent que la partie réelle σ' de la conductivité en courant alternatif des matériaux augmente d'une façon rapide ,puis elle va former des plateaux pour les quatre matériaux, on remarque que la montmorillonite purifiée attient la plus grande valeur puis la M-

Chapitre III:Partie expérimentale,résultats et discussions

VBMIM-Cl , M-VBMIM-HSO₄ et M-VBMIM-H₂PO₄ pour la conductivité imaginaire σ'' , l'ordre change pour la conductivité réelle σ' .

Références bibliographiques

- [1]-Hideyuki Katsumata,Satoshi Kanecoa,Kentaro Inomataa,Kumiko Itoha, Kunihiro Funasakab, Kazuaki Masuyamac et Kiyohisa Ohtaa., revue de la gestion de l'environnement, volume 69,numéro 2,(2003),
- [2] <http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>
- [3] MOUAZIZ Soumia, mémoire master (Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium –Application à l'adsorption du bleu Telon)p42
- [4] Y. Chaker, H.Ilikti, M. Debdab, T. Moumene, H. Belarbi, A. Wadouachi, O. Abbas, B. Khelifa,S. Bresson , Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3- methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids, Journal of Molecular Structure 1113 (2016) 182-190.
- [5] V.C. Farmer, the Infrared spectra of Minerals. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor, 1974.
- [6] S. Guggenheim, R.T. Martin, Clay's, clay. Miner, 43 , 255, 1995.
- [7] D.F. Montaña, H.Casanova, W. I. Cardona, L. F. Giraldo, Functionalization of Montmorillonite with Ionic Liquids Based on 1-Alkyl-3- Methylimidazolium: Effect of anion and length chain, Materials Chemistry and physics, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.06.027.
- [8] A.Naderi, M. Amir Delavar, Y. Ghorbani, B. Kaboudin, M. Hosseinid, Modification of nano-clays with ionic liquids for the removal of Cd (II) ion from aqueous phase, Applied Clay Science 158 (2018) 236–245.
- [9] Courtney, W. E. (1970). Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability microwave insulators. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 18(8), 476-485.
- [10] R.J. Sengwa *, Shobhna Choudhary, Sonu Sankhla, Dielectric properties of montmorillonite clay filled poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) blend nanocomposites. Elsevier Ltd. Composites Science and Technology 70 (2010) 1621–1627.
- [11] Laetitia COMPARON,thèse de doctorat "Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés"Juin 2005. Institut de physique du globe de paris - IPG

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail a pour objectif de préparer des argiles modifiées par des liquides ioniques pour d'éventuelles applications. Signalons que les liquides ioniques sont considérés comme des meilleurs moyens d'extraction et de récupération des métaux lourds.

Nous avons choisi comme matériau de départ une montmorillonite que nous avons traité en suivant le mode opératoire connu:

- la purification par sédimentation.
- le traitement chimique avec l'eau oxygénée
- l'échange cationique (on a utilisé le Na comme cation compensateur).

La synthèse du liquide ionique VBMIM-Cl a été faite au niveau du laboratoire de même que les deux autres liquides ioniques : VBMIM- HSO_4 ; VBMIM- H_3PO_4 obtenus par échange anionique.

L'étude par DRX montre l'influence de l'intercalation des liquides ioniques par une augmentation de la distance basale d_{001} .

L'étude par relaxation diélectrique nous a permis de voir l'effet de l'anion sur les paramètres électriques. La présence des anions provoquent des transferts de charges dans l'interfaces argile/ liquide ionique.

Pour terminer, il est clair qu'il faut toujours penser au domaine appliqué par exemple voir l'adsorption de mélanges polluants organiques, des métaux toxiques par des argiles modifiées avec ces liquides ioniques.

Résumé

L'objectif de cette étude est de préparer et appliquer de nouvelle montmorillonite modifiée. cette argile a été intercalée par les liquides ioniques [VBMIM-Cl⁻], [VBMIM-HSO₄] et [VBMIM-H₂PO₄]. On a utilisé deux technique de caractérisation: la (DRX) difraction des rayons X et la spectroscopie diélectrique.

Nos résultats ont montré que le choix d'anion mis en réaction avec le liquide ionique a un effet très important sur les paramètres électriques (la conductivité et la permittivité), les spectres de la DRX nous confirme l'intercalation.

Mots clés : montmorillonite, liquide ionique, DRX, spectroscopie diélectrique, conductivité, permittivité.

Abstract

The objective of this study is to prepare and apply new modified montmorillonite. This clay has been intercalated by ionic liquids [VBMIM-Cl⁻], [VBMIM-HSO₄] and [VBMIM-H₂PO₄]. Two characterization techniques were used: X-ray diffraction (XRD) and dielectric spectroscopy.

Our results have shown that the choice of anion reacted with the ionic liquid has a very important effect on the electrical parameters (conductivity and permittivity), the spectra of the DRX confirms the intercalation.

Key words: montmorillonite, ionic liquid, XRD, dielectric spectroscopy, conductivity, permittivity

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير وتطبيق المونتموريونايت المعدل الجديد ، عن طريق اقحام هذه السوائل الأيونية [VBMIM-Cl⁻], [VBMIM-HSO₄] و [VBMIM-H₂PO₄] داخل بنية الطين.

تم استخدام اثنين من تقنيات التوصيف: حيود الأشعة السينية (DRX) والتحليل عن طريق spectroscopie diélectrique.

لقد أظهرت نتائجنا أن اختيار الأيونات المتفاعلة مع السائل الأيوني له تأثير مهم جدا على المعلمات الكهربائية (الموصلية والسماحية) ، كما ان أطيف DRX يؤكد عملية الإقحام.

الكلمات المفتاحية: المونتموريونايت ، السائل الأيوني ، XRD ، spectroscopie diélectrique ، الموصلية ، السماحية