

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

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de
Master II

Filière Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Etudiante: M^{elle} Belfrak Karima

Thème : Effet de l'intercalation du Chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium sur les propriétés structurales et diélectriques d'une montmorillonite homoionique.

Date de Soutenance : 12 juillet 2021

Lieux : Amphi A

Horaire : 10 h

Devant le jury :

Mr. BELARBI HABIB

Mr. DEBDAB MANSOUR

Mr. HAOUZI AHMED

Pr, Université Ibn Khaldoun–Tiaret , Président

Pr, Université Ibn Khaldoun–Tiaret , Examineur

Pr, Université Ibn Khaldoun–Tiaret , Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2020/2021

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur le Professeur **M^r HAOUZI AHMED** de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **Mr BELARBI HABIB** Professeur à l'université **Ibn Khaldoun–Tiaret**, pour avoir d'accepter de présider le jury.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur **M^r DEBDAB MANSOUR** d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire Synthèse et Catalyse de Tiaret (LSCT), c'est pourquoi je tiens à remercier son directeur, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Je remercie également toute l'équipe du **PM** et tous mes collègues (surtout **ZINA**) qui pendant les années d'étude m'ont aidé professionnellement et moralement je les remercie de tout mon cœur.

A toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère

A mes frères et sœurs (surtout Hayat –Faty)

A mes chers neveux Fatima, Yassir, Illef,

et mon marie Mokhtar

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

Introduction générale	01
-----------------------------	----

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I Les argiles

I.1 Introduction.....	05
I.2 Définition des argiles.....	05
I.3 Structure des argiles.....	05
I.4 Classification des argiles.....	06
I.5 La montmorillonite.....	09
I.5.1 Capacité d'échange cationique de la montmorillonite.....	11
I.5.2 Etude de l'hydratation de la montmorillonite.....	11
I.5.3 Influence du cation dans la structure.....	12
I.6 Domaines d'application de la Montmorillonite.....	14
I.7 Conclusion.....	14
Références bibliographiques.....	15

Chapitre II Les liquides ionique

II.1. Historique.....	17
II.2. Définition.....	17
II.3. Synthèse.....	19
II.4. Purification et pureté des LIS	21
II.5. Propriétés générales des liquides ionique.....	22
II.5.1 Viscosité.....	22
II.5.2 Température de fusion.....	22
II.5.3 Solubilité.....	23
II.5.4. Densité.....	24
II.5.5. Stabilité thermique.....	25
II.5.6. Toxicité et dangerosité.....	25
II.5.7. Stabilité chimique	25

II.6. Propriété électrochimique des liquides ionique.....	26
II.6.1. Conductivité ionique	26
II.6.2. Stabilité électrochimique.....	27
II.7. Propriétés de 1-methyl imidazol.....	28
II.7.1. Imidazolium.....	28
II.7.2. methyl imidazol.....	29
II.8. Les applications des liquides ioniques.....	
II.8.1. Les applications électrochimique.....	30
II.8.2. Les applications dans le domaine des procédés de séparation.....	30
II.8.3. Les applications en synthèse organique et en catalyse.....	30
II.9. Intercalation des LIS dans les argiles	31
Références bibliographiques.....	32

Partie expérimentation

Chapitre III expérimentation

III.1 Introduction.....	39
III.2 Préparation et caractérisations des échantillons étudiés.....	39
III.2.1 Définition de l'échantillon.....	39
III.2.2 Purification de l'argile brute	39
III.2.2.1 Traitement chimique de l'argile.....	43
III.2.2.2 Echange avec le cation compensateur.....	44
III.3 Synthèse du liquide ionique :chlorure de 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium [VMIM-Cl].....	44
III.4 Caractérisation du liquide ionique par Spectroscopie Infrarouge.....	45
III.4.1 La région spectrale 600-1300 cm^{-1}	45
III.4.2 La région spectrale 1300-1800 cm^{-1}	47
III.4.3 Etude dans la région 2600-3500 cm^{-1}	48
III.5 Intercalation du liquide ionique dans l'argile.....	48
III.6 Caractérisations des argiles sodique et modifiée.....	49
III.6.1 Analyse chimique de la montmorillonite sodique.....	49

III.6.2 Diffraction des rayons X(DRX).....	49
III.6.2.1 Principe.....	49
III.6.2.2 spectres de DRX des montmorillonites sodique et modifiée.....	50
III.6.3 Caractérisations par Spectroscopie infrarouge (IRTF) en mode ATR.....	51
III.6.4 Etude par Analyse Thermique Gravimétrique ATG.....	55
III.7 Mesure par Spectroscopie Diélectrique.....	55
III.7.1 Introduction.....	55
III.7.2 Principe	56
III.7.3 Etude par mesures électriques de l'interaction argile/liquide ionique.....	58
III.7.3.1 Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences	58
III.7.3.2 Variation de la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences	59
III.7.3.3Variation de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences	60
III.7.3.4Variation de la conductivité en fonction de la température à différentes fréquences	61
III.7.3.5 Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	62
III.7.3.6 Variation de la partie réelle et imaginaire de la conductivité en fonction de la fréquence	63
Références bibliographiques.....	65
Conclusion général.....	66
Résume	

Liste des symboles

Abréviations	Définitions
A.I.P.E.A	L'association Internationale pour l'Etude des argiles
O	octaédriques
T	tétraédriques
CEC	La Capacité d'Echange Cationique
MO	micro- ondes
LIs	Les liquides ioniques
UV	Ultra Violet
NHC	N-hétérocycles carbènes
DRX	Diffraction des rayons X
CV	voltampérométrie cyclique
LSV	voltampérométrie à balayage linéaire
BASILTM	(Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquid)
ATG	L'analyse Thermogravimétrique
IR	La Spectroscopie Infrarouge
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SIC	La Spectroscopie d'Impédance Complexe)
ATR	Attenuated Total Reflectance)
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
M-Na	Montmorillonite sodique
DCA	dicyanamide
NHC	N-hétérocycles carbènes
Mt	Montmorillonite

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1: couche tétraédrique (T), b) couche octaédrique (O)

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

en vert et les atomes d'oxygène en rouge. La maille élémentaire est représentée en trait plein noir

Figure I.3: Schéma structural de la montmorillonite

Figure I.4 : Présentation des principaux états d'hydratation .Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'interfoliaire et état déshydraté (0W).

Chapitre II

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

Figure II.2 : Schéma représentatif des anions les plus utilisés.

Figure II.3 : Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques

Figure II.4: Plan général de l'échange d'anion

Figure II.5 : Formation de NHC à partir de LI en milieu basique

Figure II.6 : Quelques exemples de potentielles réactions non désirées de Lis

Figure II.7 : Applications des liquides ioniques

Chapitre III

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

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

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 d'amine.

Figure III.7 – Chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium

Figure III. 8 – Spectre IR en mode ATR de [VMIM-Cl] dans le domaine spectral 1300–600 cm^{-1} .

Figure III. 9 – Spectre IR en mode ATR de [VMIM-Cl] dans le domaine spectral 1300–13800 cm^{-1} .

Figure III. 10 – Les spectres FTIR/ATR de [VMIM-Cl] dans le domaine spectral 2600–3500 cm^{-1} .

Figure III.11: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires

Figure III.12– Spectre DRX de montmorillonite intercalée avec différentes liquides ioniques

Listes des figures

Figure III.13 – réflexion totale atténuée (ATR).

Figure III.14 – Spectres IR en condition d'air ambiante des montmorillonites étudiées en mode ATR.

Figure.III.15 – Courbes ATG de la montmorillonite sodique et intercalée par [VMIM-Cl].

Figure III.16 Circuit équivalent du montage en SIC

Figure III.17 Variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température.

Figure III.18: la variation de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température.

Figure III.19 – la variation de conductivité en fonction de température.

Figure III.20: Variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de fréquence, à température ambiante.

Figure III.21: Variation de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de fréquence, à température ambiante.

Figure III.22 : Variation de la conductivité réelle en fonction de fréquence, à température ambiante.

Figure III.23: Variation de la conductivité imaginaire en fonction de fréquence, à température ambiante.

Listes des figures

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Classification des phyllosilicates

Chapitre II

Tableau II.1– Nomenclature utilisée pour la dénomination des liquides ioniques.

Tableau II.2 – Miscibilité des liquides ioniques dans l'eau et dans d'autres solvants

Tableau II.3: Propriétés physiques et coefficients de diffusion des liquides ioniques à 30°C [72].

Chapitre III

Tableau III.1 –Nombre d'onde et attribution des bandes IR de[VMIM-Cl] dans la région spectrale 600-1300cm⁻¹

Tableau III.2–Nombre d'onde et attribution des bandes IR de [VMIM-Cl] dans la région spectrale1300-1800cm⁻¹).

Tableau. III. 3 – Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour la région spectrale 3500-1800cm⁻¹.

Tableau III.4 –Résultats du dosage (% atomique).

Tableau III. 5 – Les valeurs de d₀₀₁ d'une montmorillonite échangée avec [VMIM-Cl]

Tableau. III. 6 – Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour la région spectrale 400-4000 cm⁻¹ : Montmorillonite sodique

Tableau. III.7 – Les nouvelles bandes FTIR/ATR observées et leur assignation: Montmorillonite modifiée

Tableau III.7 : Valeurs de la permittivité réelle (ϵ') pour $f= 100\text{Hz}$ et pour deux températures $T= 30^\circ\text{C}$ et $T= 70^\circ\text{C}$ pour tous les échantillons.

Tableau III.8 : Valeurs de la permittivité réelle (ϵ') correspondant aux pics (434K, 330K) pour M-Na et l'argile modifiée respectivement.

Tableau III.9 : Valeurs de la permittivité imaginaire (ϵ'') pour $f= 100\text{Hz}$ et pour deux températures $T= 30^\circ\text{C}$ et $T= 70^\circ\text{C}$ pour les deux échantillons

Tableau III.10: Energies d'activation.

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Les smectites sont des argiles de structures lamellaires. Elles sont présentes en grande quantité dans les sols de la croûte terrestre. Ces minéraux ont en particulier la propriété de se disperser et de gonfler, lors de leur hydratation, pour former des suspensions plus ou moins stables, puis de se solidifier lors de leur séchage.

La composition chimique de ces matériaux gonflants résulte de la présence de substitutions isomorphes qui confèrent à leurs feuillets une charge électrique. Cette dernière, souvent négative, est compensée par des cations qui vont se positionner à la surface des feuillets dans l'espace interfoliaire. C'est évidemment à ces caractéristiques singulières que sont dues les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion des smectites. Lorsque ce type d'argile est dispersée dans l'eau, ces cations compensateurs, appelés également cations échangeables, peuvent alors être substitués par ceux présents dans la solution. Le comportement colloïdal de ces argiles en suspension varie selon la valence et les propriétés d'hydratation des cations compensateurs, la teneur et l'activité de l'eau et la force ionique de la solution.

Du fait de ces propriétés de gonflement et d'échange ionique, les smectites jouent un rôle important sur la formation et la consolidation des terrains sédimentaires, sur la stabilité mécanique des sols et sur la nutrition des plantes. D'autre part, en raison de leur grande surface spécifique et de leur capacité d'adsorption, elles jouent un rôle primordial sur la fixation des polluants par le sol (métaux lourds, matières radioactives, pesticides, etc.).

Toutes les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques que nous venons de citer confèrent aux smectites des qualités qui font d'elles des matériaux largement exploités par l'homme, depuis la préhistoire, dans les domaines de l'habitat (briques/tuiles), des poteries et des cosmétiques (masques d'argiles, maquillage). Depuis ces temps anciens, leurs usages se sont considérablement diversifiés et étendus aux échelles industrielles dans les secteurs : alimentaire, cosmétique, chimique et biochimique, pharmaceutique, génie chimique, génie civil, pétrolier, 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 [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 ces bentonites/smectites pour obtenir des

Introduction générale

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. 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 valeurs de récupération élevées (86,9-97,7%) [6]. D'autres travaux intéressants relatifs à l'interaction liquide ionique-argile et applications sont cités dans les références [7-10].

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 est de modifier la structure de la montmorillonite en intercalant des liquides ioniques dans le volume interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux, puis donner un caractère hydrophobe et organophile au matériau. 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.

L'étude que nous avons conduite a d'abord consisté à traiter cette argile naturelle de manière à la purifier puis à la traiter de manière à échanger tous ses cations d'origine et la rendre homoionique (saturée par du sodium). Dans une étape qui suit, nous avons intercalé le liquide ionique à base de d'imidazolium (Chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium.) synthétisé au Laboratoire. Nous avons ensuite caractérisé toutes les montmorillonites ainsi obtenues par analyse chimique élémentaire, diffraction des rayons X, IR, ATG et Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC).

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

Introduction générale

comportement. Nous nous sommes intéressé à la conductivité électrique (σ), à la constante diélectrique et la permittivité (réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'')).

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le chapitre I rappelle les caractéristiques structurales, de transport ionique ainsi que d'adsorption déjà connues des argiles et des montmorillonites en particulier.

Nous présentons ensuite, dans un **deuxième chapitre**, les différentes propriétés des liquides ioniques.

Le troisième chapitre est consacré aux modes opératoires relatifs à la purification et l'échange homoionique de la montmorillonite étudiée d'une part et à l'intercalation du liquide ionique d'autre part. Nous rapportons de même les résultats des différentes caractérisations utilisées : Diffraction des rayons X, Infrarouge, ATG et Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC). On note qu'il s'agit d'une suite d'un travail [11] effectué au laboratoire et qui manquait de certaines caractérisations qu'on ne possédait pas.

Enfin, pour clore notre travail, nous présentons une conclusion générale où nous soulignons les points essentiels qui peuvent être dégagés de notre étude

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
- [11] L'étude de l'interaction d'un liquide ionique avec une montmorillonite, H.Méliani, Master II Physique des Matériaux, Université Ibn Khaldoun Tiaret, 2018.

PARTIE

BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE

I

Introduction :

Ce premier chapitre est donc consacré à une synthèse bibliographique dont les objectifs sont de rappeler les grandes caractéristiques des argiles ainsi que les principes des processus d'adsorption d'eau, on s'est basé dans cette synthèse à un travail qui a été fait auparavant [1].

I.2 Définition des argiles :

La première définition « scientifique » connue de l'argile date de 1546. Ce sont succédées ensuite des définitions, qui avaient toutes en commun des critères fondés sur la plasticité ainsi que sur la *taille* des particules. Les argiles étaient présentées comme des matériaux réfractaires capables d'être mise en forme puis d'être cuits [2].

L'association Internationale pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A.) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [3]. Malheureusement, cette nomenclature n'est toujours pas totalement satisfaisante. En général, le terme argile se réfère à des composés minéraux naturels, constitués de grains de faibles tailles ($\approx \mu\text{m}$) possédant, lorsqu'ils sont suffisamment imprégnés d'eau, des propriétés de malléabilité remarquable. Quand ces matériaux contiennent suffisamment de silicates dont la structure cristalline se présente sous forme de feuillets, ils peuvent être assimilés à la famille des phyllosilicates [4]. Toutefois une définition, plus minéralogique, considère les argiles comme une sous famille des phyllosilicates.

I.3 Structure des argiles :

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques (figure I.1).

Dans le cas des phyllosilicates, l'organisation structurale est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- qui occupent les sommets octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Ces éléments s'organisent de manière à constituer une succession de couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles est appelé « espace interfoliaire ». Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par des ions métalliques trivalents, la structure est dite trioctaédrique. Lorsque la totalité des cavités octaédriques est occupées par des ions métalliques bivalents, la structure dite dioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} Al^{3+} , Fe^{3+}) et / ou octaédrique (Al^{3+} Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Li^+). Ces substitutions

entraînent un déficit de charge qui est compensé par des cations dit compensateurs, situés dans l'espace interfoliaire.

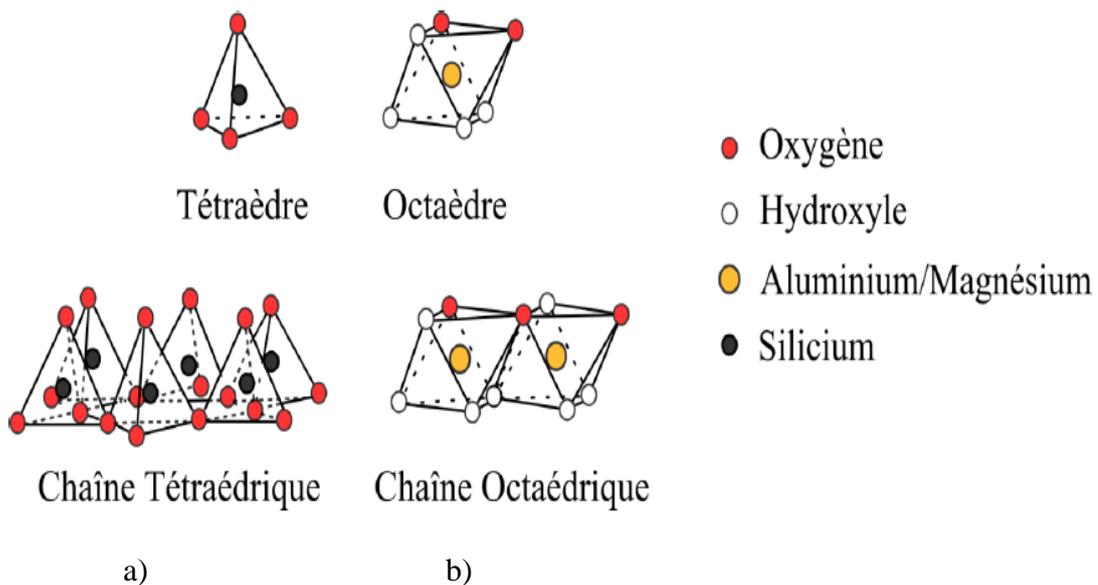


Figure I.1 a) couche tétraédrique (T), b) couche octaédrique (O)

I.4 Classification des argiles :

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par l'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux. Les feuillets ainsi formés sont séparés par l'espace interfoliaire. Les substitutions métalliques des couches octaédriques et tétraédriques suffisent parfois à rendre le feuillet électriquement neutre. Plus souvent, elles ne le permettent pas et, dans ces cas, l'électroneutralité de l'ensemble est assurée par des cations de compensation à l'extérieur des feuillets et généralement localisés entre ceux-ci. Les argiles phylliteuses ([Tableau I.1](#)) sont de loin les plus répandues. Elles se distinguent entre elles par : le type de structure des feuillets élémentaires, la nature et le mode de répartition des cations à l'intérieur du feuillet et l'empilement des feuillets qui forme les cristallites.

Groupe	Nature du feuillet	Nature de la couche octaédrique	Charge du feuillet par ½ maille (c) et localisation	Exemples
1-Kaolin Serpentine	1 :1	Diocatédrigue Triocatédrigue	$c \approx 0$	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Chrysotile, Antigorite, Lizardite
2-Pyrophyllite Talc	2 :1	Diocatédrigue Triocatédrigue	$c \approx 0$	Pyrophyllite, Ferripyrophyllite Talc, Willemseite
3-Mica Mica dur	2 :1 2 :1	Diocatédrigue Triocatédrigue Diocatédrigue Triocatédrigue	$c \approx 1/IV$ $c \approx 2/IV$	Muscovite, Paragonite Phlogopite, Biotite, Lepidolite Margarite, Clintonite, Anandite
4- Chlorite	2 :1 :1 Feuillet hydroxyde	Diocatédrigue Di-Triocatédrigue Triocatédrigue	c variable/IV et feuillet hydrox	Donbassite, Cookeite, Sudoite, Clinichlore, Chamoisite, Nimite
5- Smectite Vermiculite	2 :1 2 :1	Diocatédrigue trioctatédrigue Diocatédrigue trioctatédrigue	$c \approx 0,2-0,6/IV$ ou VI $c \approx 0,2-0,9/IV$ ou VI	Montmorillonite, Beidellite Saponite, Hectorite, Sauconite. Vermiculite diocatédrigue Vermiculite trioctatédrigue
6-Palygorskite Séiolite	2 :1 Rubans		c variable	Palygorskite Sépiote

Tableau I.1 Classification des phyllosilicates [5]

On distingue ainsi en fonction de l'empilement des feuillets élémentaires trois groupes de composés (figure I.2). Le premier groupe de composés possède un feuillet de type **1 :1** ; c'est-à-dire ayant une structure obtenue par assemblage d'une couche octaédrique (O) et d'une

couche tétraédrique (T). Dans ce cas, la structure porte idéalement une charge proche de 0 par feuillet et une distance interfeuillet de 7Å. Ce groupe de structure, dite **TO**, correspond aux kaolinites et serpentites. Le second groupe de composés présente lui aussi un type structural formé par l'empilement de couches de tétraédriques et des couches octaédriques. Il diffère néanmoins du premier groupe car la structure élémentaire est de type **TOT**. Dans ce cas, il existe plusieurs groupes d'argile. Ceux-ci sont différenciés en fonction de la charge du feuillet. Par exemple, le groupe des **pyrophyllite-talc** présentent une charge de feuillet par demi-maille nulle. Ce groupe est dissocié en deux sous groupes en fonction de la géométrie de la couche octaédrique (dioctaédrique ou trioctaédrique). Le groupe des **smectites** est caractérisée par des feuillets **TOT** dans lesquels un cation métallique vient se substituer à un Si ou un Al. On distingue plusieurs sous groupes de smectites en fonction de la couche octaédrique : la montmorillonite et la beidellite (couche dioctaédrique) ou la saponite (couches trioctaédrique).

Le dernier groupe de phyllosilicates est de géométrie **TOTO** et porte une charge variable. Ce groupe comprend trois sous-groupes.

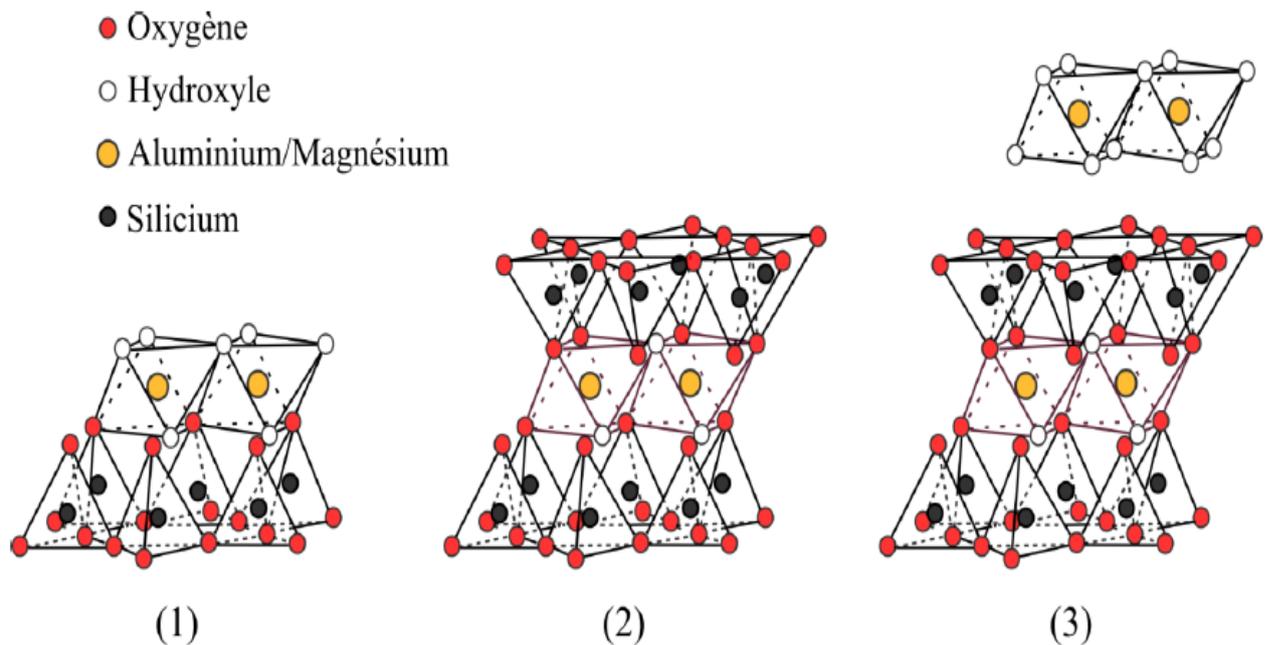
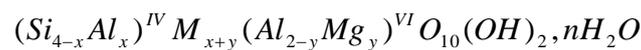


Figure I.2 : Modes d'empilements des couches tétraédrique et octaédriques pour les argiles T-O (1), T-O-T (2) ou T-O-T-O (3) [5]

I.5 La montmorillonite :

L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "Bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites). La montmorillonite, décrite pour la première fois par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la vienne en France) [6], fait partie de la classe des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets par remplacement des atomes d'aluminium par des atomes de charge inférieure. De ce fait, un déficit de charge du feuillet apparaît. Il est comblé par des cations interfoliaires, dit compensateurs, dont la présence neutralise la charge électrique globale du matériau (figure I.3). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium et le calcium. Ils sont situés dans l'espace interfoliaire et sont par conséquent, potentiellement échangeables.

Les premières descriptions de la structure de la Montmorillonite ont été données par Hofmann et al. [7], puis Marshal [8] et Hendricks [9]. Actuellement la structure communément adoptée est celle proposé par Edelman et al. [10] dont la formule générale de la demi-maille est la suivante.



Où, M est le cation échangeable. La somme $x + y$ donne la valeur moyenne de la charge négative due aux substitutions compensées par des cations échangeables.

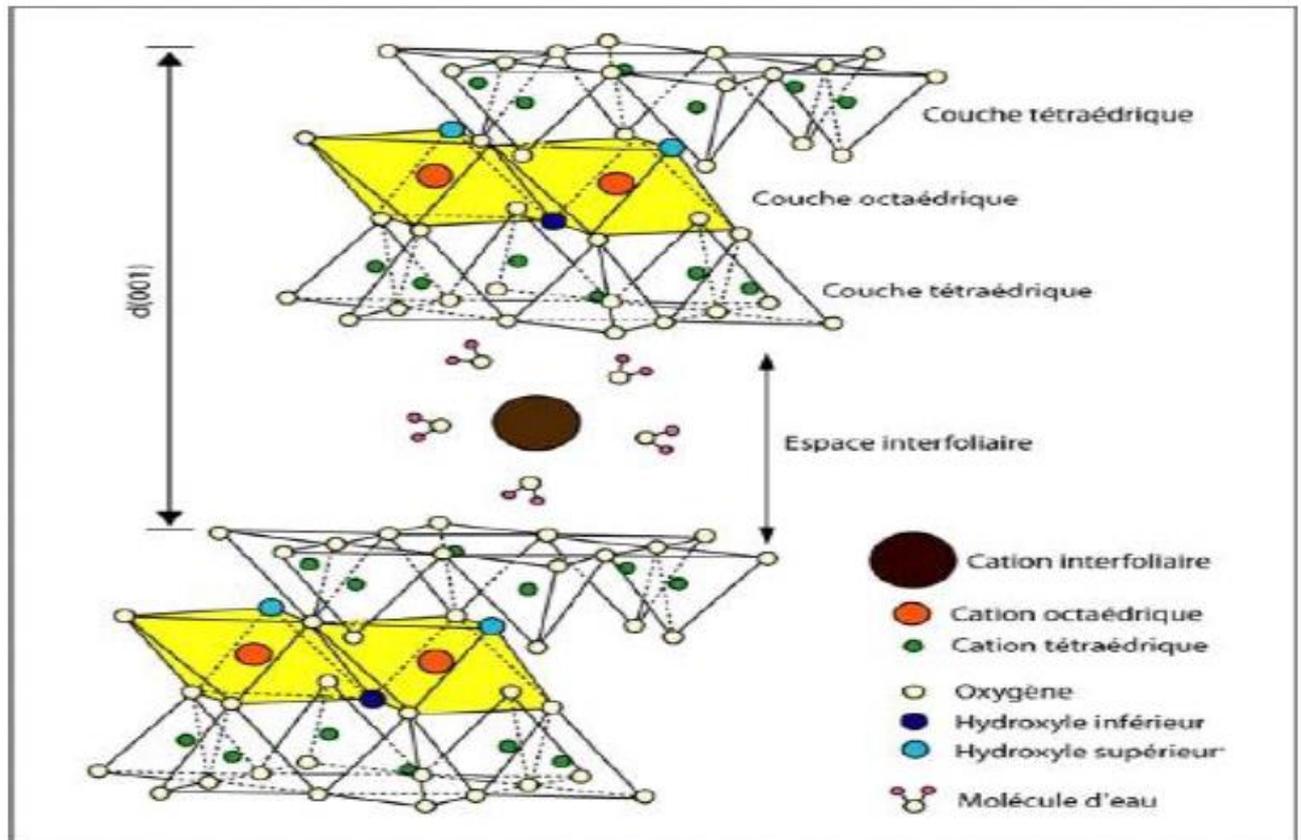


Figure I.3 Schéma structural de la montmorillonite.

Pour toutes les smectites, le paramètre "c" représente la distance entre les feuillets (interfoliaire). Il est variable en fonction de la nature des cations compensateurs et de la quantité d'eau absorbée par le minéral. De plus, il est fréquent que pour un même échantillon, la quantité d'eau présente entre les feuillets varie. Citons néanmoins deux valeurs assez caractéristiques. Si le minéral est chauffé à 400°C et maintenu à l'abri de l'eau la distance interfoliaire est comprise entre 9,4 et 10 Å. A l'air, une montmorillonite calcique a une distance interfoliaire voisine de 15 Å. Ces caractéristiques sont couramment utilisées pour la caractérisation de ces minéraux, en particulier dans les mélanges. Une méthode pour déterminer la distance interfoliaire des argiles est la spectroscopie de diffraction de rayon X. Néanmoins, les diagrammes de diffraction de rayon X des argiles sont relativement pauvres en raies. Cependant, les réflexions 001 sont nettes et donnent accès au calcul de la distance interfoliaire ; distance qui varie avec la quantité d'eau absorbée [14].

A l'état sec, l'épaisseur du feuillet est d'environ 10Å. Cela confère à ces argiles une surface BET d'environ 800 m²/g. On définit trois types de surface : les surfaces latérales, les surfaces basales et les surfaces interfoliaires (ou internes). L'étendue des surfaces latérales est

pratiquement négligeable devant la somme des étendues des surfaces externes et internes. Les surfaces externes et internes sont structurellement identiques, mais les premières sont plus aisément accessibles que les secondes. Notons tout de même qu'en bordure de feuillet, les coordinances situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées et, en milieu aqueux, des molécules d'eau créent des hydroxyles amphotères dont la charge dépend des conditions du milieu (PH, fond ionique). Bérend et al [14] ont montré que cette charge ne représentait pas plus de 4% de la charge totale dans le cas de la montmorillonite du Wyoming.

1.5.1 Capacité d'échange cationique de la montmorillonite :

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) est le nombre de milliéquivalents de cations compensateurs nécessaires pour compenser le déficit de charge de 100g de minéral calciné, si l'on considère que l'ensemble des cations compensateurs est échangeable. Dans le cas de la montmorillonite, la CEC est comprise entre 80 et 150 meq/100g.

Du fait de leur grande extension longitudinale (jusqu'à 1 μm pour 1 nm d'épaisseur), l'essentiel de la charge des feuillets provient des substitutions isomorphes dans la structure par des cations de moindre valence. En position tétraédrique le Si^{4+} est remplacé par du Al^{3+} , en position octaédrique le Al^{3+} est remplacé par du Mg^{2+} ou Fe^{2+} . La CEC ne dépend pas du milieu ionique mais de l'argile elle-même. En ce qui concerne la montmorillonite, le déficit de charge se situe surtout en position octaédrique. De ce fait, la distance entre les sites négatifs et les cations échangeables est grande. Ainsi, les forces d'attraction sont plus faibles et finalement les cations plus facilement accessibles à l'eau. Cette singularité explique que le milieu interfoliaire tend facilement à s'hydrater.

1.5.2 Etude de l'hydratation de la montmorillonite :

Les états hydratation de l'argile se traduisent par une variation de l'espace interfoliaire. Il est donc possible d'obtenir une information sur l'état d'hydratation par une mesure de la distance d_{001} obtenue en diffraction des rayons X [14]. Des travaux ultérieurs effectués en diffraction X ont montré que la distance interfoliaire est caractérisée par des paliers [15, 16, 17, 18,19], (figure I.4).

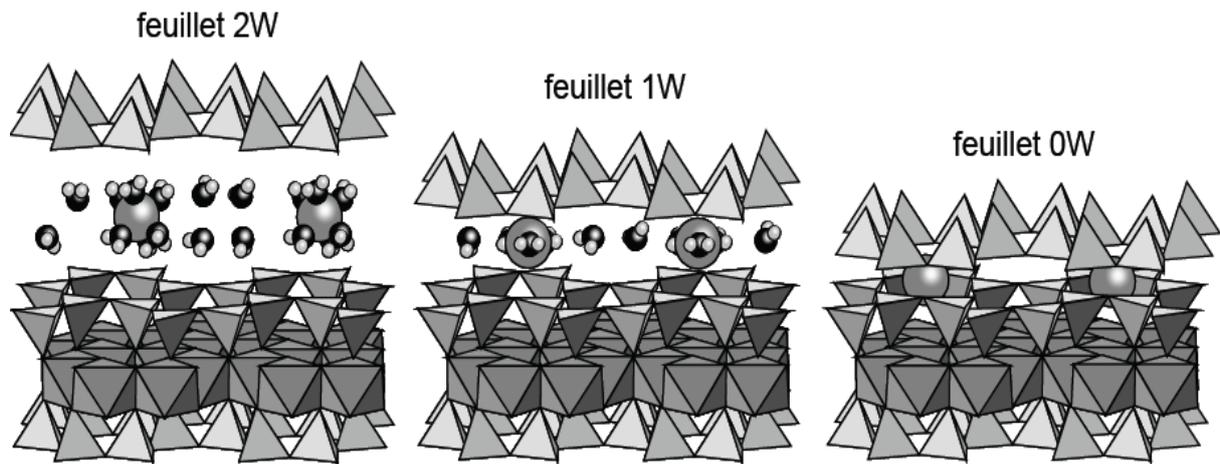


Figure I.4 Présentation des principaux états d'hydratation

Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau de sa sphère d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'interfoliaire et état déshydraté (0W).

Les auteurs ont donc suggéré que le processus d'hydratation des argiles s'effectue en plusieurs étapes.

La **première étape** de l'hydratation des argiles correspond uniquement à l'adsorption d'eau sur les **surfaces externes** des particules, tel que cela avait été déjà envisagé par Calvet, Kehres et Barshad [16, 17,20]. Des travaux effectués par spectroscopie infrarouge, sur des saponites, montrent l'intensification des bandes correspondant aux sites de surfaces latérales des particules [21]. Cette première étape est constatée jusqu'à une humidité relative de 5%. Elle n'entraîne qu'une évolution faible de la distance interfoliaire.

Dans **un second temps** (entre 25 à 60 % RH), au fur et à mesure que l'argile s'hydrate, on observe une augmentation discontinue de la distance interfoliaire. Ce phénomène met en évidence le remplissage de l'espace interfoliaire par une, puis deux couches d'eau. **Finalemnt**, au-delà de 72% RH, les espaces poreux autres qu'interfoliaires se remplissent bien qu'aucune information claire ne puisse être donnée. Bérend et al [14] proposent que les espaces interfoliaires se remplissent même à des RH inférieures à 5% et que le taux maximum d'intercalation des molécules d'eau peut aller jusqu'à trois couches d'eau.

Ces auteurs [14,22] ont aussi travaillé sur des argiles saturées par différents ions alcalins, et ont ainsi pu proposer une comparaison du processus d'adsorption en fonction du cation compensateur.

I.5.3 Influence du cation dans la structure :

Dans la structure des argiles, la position des cations échangeables n'est pas définie avec précision. En effet, ils peuvent passer d'un site hexagonal l'autre, selon, en particulier, les

conditions d'humidité relative auxquelles ils sont soumis. La notion de sites d'accueil n'a de sens que si le cation reste lié à la surface argileuse. Pour de nombreux auteurs, les cations compensateurs semblent jouer un rôle prépondérant d'une part dans la structure à cause de la force des interactions électrostatiques cations/réseau argileux mises en jeu et d'autre part dans le processus d'hydratation du fait des différentes énergies d'hydratation qui les caractérisent. Pezerat et Mering [23,24] ont déterminé une cote « z » traduisant la position du cation échangeable par rapport au feuillet d'une montmorillonite anhydre. Dans le cas du sodium cette cote « z » est de 0,85 Å. Cela signifie que le cation se trouve proche de la cavité hexagonale du feuillet. Les petits cations tel que le lithium Li^+ et le sodium Na^+ ne peuvent pas être distingués, car ils se trouvent totalement piégés dans les cavités dont la taille est supérieure à leur rayon ionique. Leurs positions sont donc entièrement déterminées par les attractions dues aux feuillets [16]. Les positions des cations plus volumineux (K^+ , Rb^+ et Cs^+) sont également fixées par des contraintes stériques. Ces cations sont tangents aux atomes d'oxygène du réseau et ne peuvent totalement rentrer dans les cavités du fait de leur taille trop importante. Ainsi, dans le cas des gros cations, les feuillets sont déjà partiellement « ouverts » à l'état sec. Cette configuration, laisse à penser que l'hydratation de ces argiles devrait être moins difficile, que celle des montmorillonites contenant des ions lithium et sodium. Cette hypothèse est en partie confirmée par des travaux qui ont montré en mesurant les espacements interfoliaires par DRX [25, 14,19] que, pour les montmorillonites sodiques et lithiques, l'eau ne rentrait pas immédiatement dans l'espace interfoliaire afin d'hydrater le cation, contrairement autres montmorillonites K^+ , Rb^+ et Cs^+ . Ceci met donc en évidence une véritable différence de comportement en fonction du cation compensateur. De plus, l'attraction exercée par les ions lithium et sodium est plus forte que celle exercée par les autres ions alcalins, du fait de leur petite taille et de leur pouvoir polarisant qui dépend par définition de leur charge et de leur rayon. Le pouvoir polarisant des cations échangeables a, de ce fait, une influence directe sur le phénomène d'hydratation de l'argile. Ainsi, la capacité d'une argile à s'hydrater résulte d'un compromis entre les forces de cohésion de l'argile, et notamment les interactions cation/surface, et la capacité des ions à fixer les molécules d'eau. Si le cation possède une tendance à être facilement échangé (i.e. Li^+ et Na^+), c'est que les énergies d'hydratation seront plus importantes que celles du réseau argileux [26]. Ensuite, lorsque les cations sont déjà partiellement hydratés, les feuillets sont suffisamment écartés pour permettre aux cations de passer d'un site de surface à l'autre. La diffusion, c'est-à-dire, la conductivité ionique de l'argile s'en trouve ainsi fortement accélérée [23, 24,25].

I.6 Domaines d'application de la Montmorillonite :

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les montmorillonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [26]. Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (Alkylation de phénols [27], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [28], synthèse d'aldéhydes [29], formation d'esters [30]. Vu leurs capacités d'adsorption très poussées, elles sont employées pour clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Elles sont utilisées comme source de silice et d'alumine, elles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. Elles jouent un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [31]. Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage, elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux, leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci, le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs), le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

I.7 Conclusion

La structure des argiles peut s'envisager comme un empilement de couches tétraédriques et d'octaédriques séparées par la zone interfoliaire. Suivant la nature chimique des argiles, les feuillets peuvent être électriquement chargés. L'électroneutralité impose donc que des charges opposées viennent se placer dans l'espace interfoliaire. L'un des critères fondamentaux de la structure microscopique des argiles est donc essentiellement relié aux paramètres qui caractérisent la répartition des charges électriques au sein du matériau : la position, la nature et le degré de la substitution, la position et la nature de la charge interfoliaire et la délocalisation de la charge sur l'ensemble du feuillet. C'est ces caractéristiques qui permettent, entre autres, à la smectite de s'hydrater puis de gonfler. Enfin, nous avons cité quelques domaines d'application des argiles.

I.8 Références bibliographiques:

[12] M.Kharroubi, *Étude par analyse thermogravimétrique et spectroscopie d'impédance complexe de la thermodynamique et de la dynamique du système cation/eau confiné dans l'espace interlamellaire de montmorillonites homoioniques échangées au Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca & Ba*. Thèse Doctorat, USTL Montpellier II, 2011

[13] Agricola G., *De Natural Fossilium*, 1546.

[14] Guggenheim S., Martin R.T., *Definition of clay and Clay mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees*, Clay and Clay Minerals, 43 (2), 255-256, 1995.

[15] Bailey S.W., *Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee*, Clay and Clay Minerals, 28, 73-78, 1980.

[16] Bailey S.W. Editor, *Review in Mineralogy, Hydrous Phyllosilicates, 19, chapter 13*, Series Editor. Paul H. Ribbes, Mineralogical Society of America, 1991

[17] Deer W.A., Howie R.A, Zussman J., *Rock forming Minerals, Volume 3*, Longmans, New York, 1965.

[18] Hofmann.U, Endel.K and D.Wilm, *Zeit. Krist. F* .102, 1940.

[19] Marshal.C.E, *Krist.Z.F.*, 91A , 1935.

[20] Hendricks. S.B, *Geol.*, 50, 1942.

[21] Edelmann.C.H and Favejee.J , *Krist. Z.F*, 102, 1940.

[22] Caillere S., Henin S. & Rautureau M. *Minéralogie des argiles*. Masson, Paris. T2. 1982.

[23] Tsipurski S., Drits V.A., *The distribution of octahedral cations in the 2/1 layers of Dioctahedral smectites studied by oblique texture electron diffraction*, Clay Minerals, 19.177-193, 1984.

[24] Yan L., Roth C.B., P.F. Low, *Changes in the Si-O Vibrations of Smectites Layers Accompanying the Sorption of Interlayer Water*, Langmuir, 12, 4421-4429, 1996.

[25] Bérend. I ; *Les mécanismes d'hydratation de montmorillonite homologiques pour des pressions relatives inférieurs à 0,95*, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991.

[26] Ben Brahim J., *Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une ou deux couches, de la beidellite Na*, thèse de l'Université d'Orléans.

- [27] Calvet R., *Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs*, Thèse de L'Université Pris VI, 1982.
- [28] Kehres R., *Isothermes de déshydratation des argiles : énergies d'hydratation – diagramme de pores-surfaces internes et externes*, thèse de l'Université Paul Sabatier (Toulouse), 1983.
- [29] Faisandier K., Pons .C.H., Tchoubar D., Thomas F., *structural and textural organisation of Na and K-montmorillonite suspensions in response to osmotic and thermal stresses*, Clays and Clay Minerals, 1997.
- [30] Ferrage E., *Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 001 de diffraction des rayons X. implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argillite du site Meuse-Haute Marne*, Thèse de Grenoble I, 2004
- [31] Barshad I., " Clays and Clay Minerals: proceeding of the 8 Th National Conference on Clays and Clay Minerals: Norman Oklahoma; Smineforde A.Ed, Int. Monographs on earth, Pergamon Press, London 1960.
- [32] Rinnert E., *Etats d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des Hydroxyles dans le proche infrarouge : applications aux systèmes saponite et bentonite*, thèse de l'Université Nancy 1, 2004
- [33] Bérend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot.L., Masion A.,Thomas .F., *Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite :2- the Li⁺, Na⁺, Rb⁺ and Cs⁺ exchanged forms*, Clays and Clay Minerals, 43(3), 324-336,1995
- [34] Henn. F, Durand.C, Cerepi.A , Brosse.E & Giuntini.J.C *Dc conductivity, cationic exchange capacity, and specific surface area related to chemical composition of pore lining chlorites* ” J. Colloid and Interfaces Sciences 311. 2007.
- [35] Mering J., *Gonflement, dispersion et hydratation des argiles*, Bulletin du Groupe Français des Argiles, 13. 1962.
- [36] Glaeser R., Mering J., *Domaines d'hydratation homogène des smectites*, Compte rendu de l'Académie des Sciences, Série D, Paris, 267. 1968.
- [37] B.Velde, "*Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance*", Chapman et Hall, p. 256, London, 1992.
- [38] J. M.Watts, L. M.Schenk, , U.S. Patent US23,360,573(1967).
- [39] J. M Adams., A. Bylina., S. H. Graham, Clay Minerals, 16 (1981)315
- [40] J.A.Ballantine., J.H.Purnell., J. M.Thomas, European Patent Appl. EP0,0031,252 (1981)
- [41] R. Gregory., D. J. H. Smith., D. J.Westlake, , Clay Minerals, 18, (1983)431
- [42] K.L. Konan, thèse doctorat, université de Limoges, 2006.

CHAPITRE

II

Introduction

Les liquides ioniques sont des sels organiques ayant des points de fusion inférieurs à 100°C. Ils possèdent une tension de vapeur très faible. Ce caractère non volatil offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvation car c'est un milieu non coordinant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte. 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 adaptée pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirées [1].

II-1 - Historique

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, fut synthétisé par Walden et al. en 1914 [2]. Hurley et al. ont mis au point la première synthèse de LIs à base d'anions chloroaluminate permettant l'électrodépôt à basse température de l'aluminium [3]. Les chloroaluminates constituent la première génération de LIs. Durant les années 1970 et 1980, ces LIs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. En 1992, Wilkes et al. ont publié la préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [4]. A la suite de ces derniers travaux un grand intérêt a été porté aux LIs, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. De nombreux LIs dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion. Il existe de ce fait un très grand nombre de LIs issus de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc.) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. La tension de vapeur reste toujours extrêmement faible comparée à l'ensemble des solvants organiques. Ces nouveaux solvants ont ainsi ouvert de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation [5, 6, 7–12].

II-2- Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides ayant une température de fusion inférieure à 100°C. La plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante [13]. Ils sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses.

Les cations rencontrés font partie le plus souvent de la famille des ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (Figure II.1). Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums substitués sur les atomes d'azote et de carbone. Les chaînes R_1 , R_2 et R_3 sont le plus souvent des chaînes alkyles cependant il existe également des structures de liquides ioniques sur lesquelles on introduit des groupes fonctionnels particuliers. On parle de liquides ioniques fonctionnalisés, ce sont des liquides ioniques possédant un groupe fonctionnel attaché de manière covalente soit à l'anion, soit au cation. On peut trouver des groupements amines [14], alcools ou éthers [15, 16], acides carboxyliques ou esters [17], thiols [18], vinyl et allyl [19, 20], alcynes [21] ou encore nitriles [22]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [23].

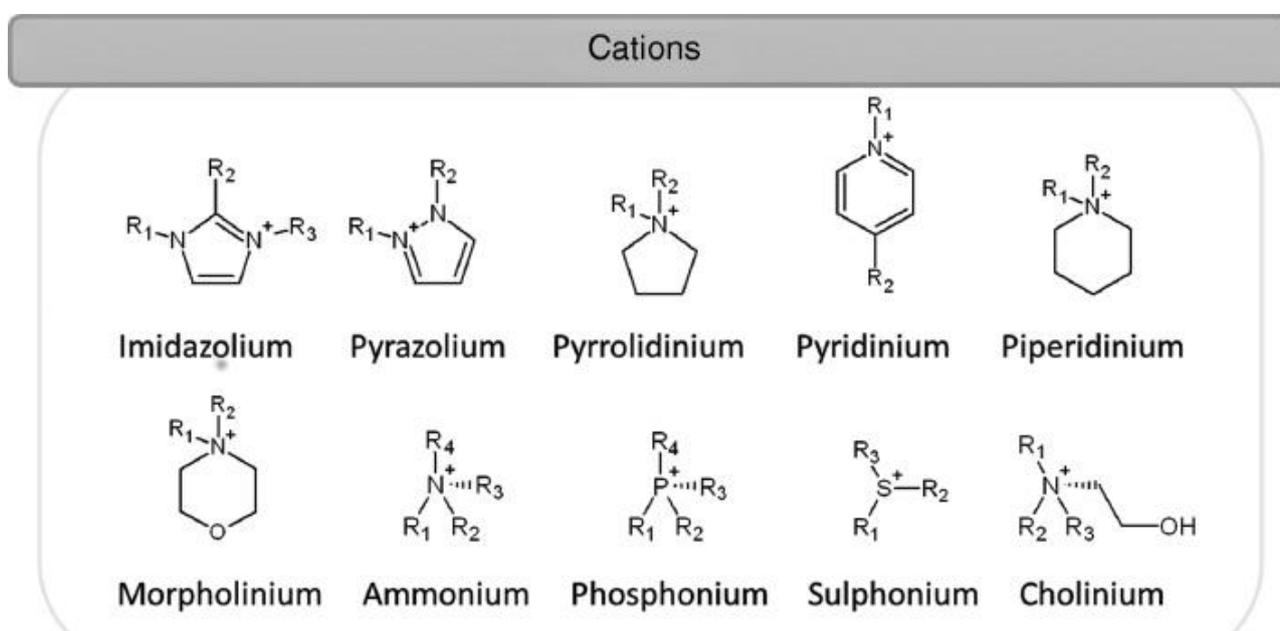


Figure II.1 : Schéma représentatif des cations les plus utilisés.

Les anions mis en oeuvre peuvent être inorganiques ou organiques. Les anions tétrafluoroborate BF_4^- et hexafluorophosphate PF_6^- sont à la base de nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés comme le trifluoroacétate CF_3CO_2^- sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate CF_3SO_3^- et l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. D'autres anions avec des propriétés plus spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [12] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [24] ou des bases de Lewis [25]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés [26, 27].

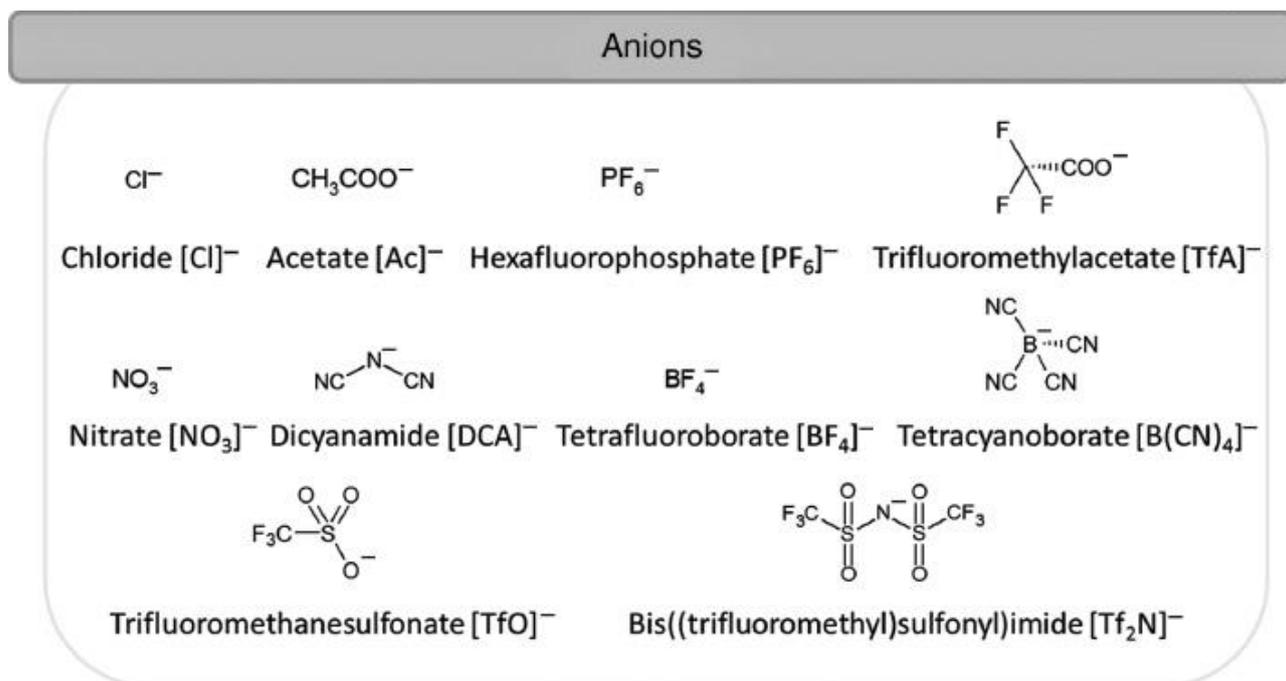


Figure II.2 : Schéma représentatif des anions les plus utilisés.

La dénomination des cations imidazolium ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ -Imidazolium) est présentée dans le tableau suivant :

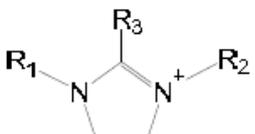
	Nom du cation	R_1	R_2	R_3	acronyme
	1,3-diméthylimidazolium	CH_3	CH_3	H	DMIM
	1-éthyl-3-méthylimidazolium	C_2H_5	CH_3	H	EMIM
	1-butyl-3-méthylimidazolium	C_4H_9	CH_3	H	BMIM
	1-hexyl-3-méthylimidazolium	C_6H_{13}	CH_3	H	HMIM
	1-octyl-3-méthylimidazolium	C_8H_{17}	CH_3	H	OMIM

Tableau II.1– Nomenclature utilisée pour la dénomination des liquides ioniques.

II-3-Synthèse

La préparation des LIs se fait à travers une à deux étapes relativement simples[28] :

La première étape consiste en une réaction de quaternisation de l'atome d'azote, de phosphore ou de soufre par un halogénure d'alkyle, cette réaction se fait au reflux de l'agent alkylant pendant plusieurs heures ou plusieurs jours .Il est possible de promouvoir ces réactions par l'utilisation de micro- ondes (MO) [29] ou des ultrasons [30,31].

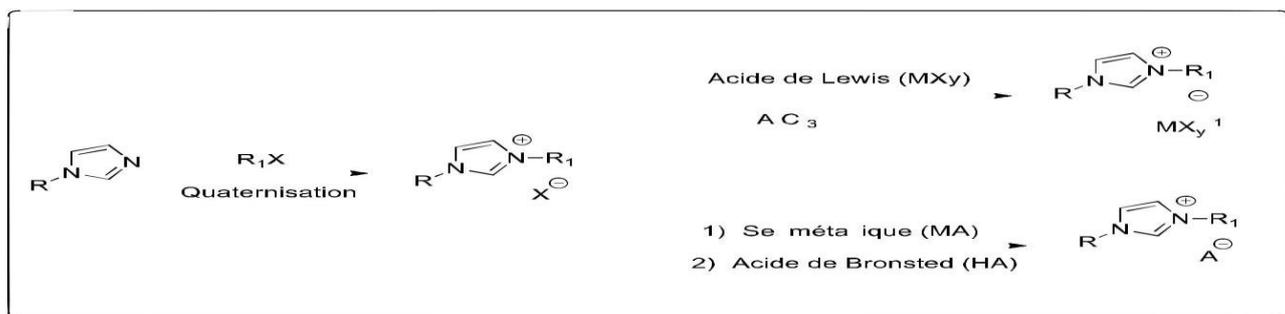


Figure II.3 Mécanisme général de synthèse des liquides ioniques

Réaction de quaternisation (à gauche), échange d'anion (à droite)

La substitution nucléophile est favorisée selon la nature de l'halogène ($I > Br > Cl$) [32]. Les LIs ainsi obtenus peuvent être utilisés tels quels dans diverses applications [33]. Cependant, les propriétés physico-chimiques des LIs contenant des anions halogénures ne sont pas toujours idéales en vue d'applications. Ils ont des points de fusion relativement hauts et sont assez corrosifs [34]. Pour apporter de nouvelles propriétés à ces LIs une deuxième étape est parfois nécessaire, et qui consiste à changer l'anion halogénure.

Plusieurs approches peuvent être considérées pour effectuer l'échange d'anion, l'utilisation d'une méthode dépendra du type de LI que l'on souhaite obtenir et surtout des propriétés physico-chimiques qu'on désire. Trois voies sont considérées pour faire l'échange (Figure II.4) :

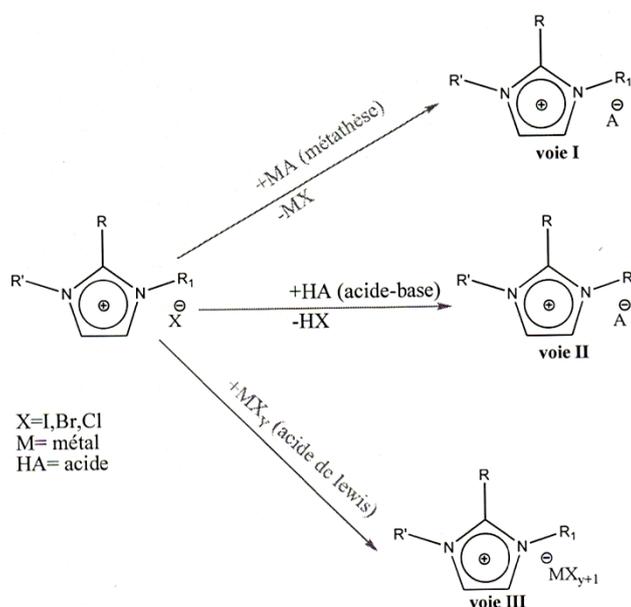


Figure II.4 Plan général de l'échange d'anion

- **Voie I :** La réaction la plus utilisée reste sans aucun doute la métathèse. Elle consiste en un échange d'anion en utilisant un sel alcalin ou alcalino-terreux. Les ions vont alors s'associer par affinité relative.
- **Voie II :** Elle consiste à utiliser un acide de Bronsted pour effectuer l'échange. Dans ce cas il faut que l'acide introduit soit plus fort que celui formé pour déplacer l'équilibre de l'échange[35].
- **Voie III :** Il ne s'agit dans ce cas pas réellement d'un échange, mais plutôt de l'addition d'un acide de Lewis tel que le chlorure d'aluminium $AlCl_3$. Les LIs ainsi obtenus possèdent d'importantes propriétés catalytiques[36].

II-4- Purification et pureté des LIs

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut affecter les propriétés physico-chimiques des LIs [37, 38]. Plusieurs sortes d'impuretés peuvent être présentes : les réactifs organiques de départ (alkylimidazole), l'eau et les ions halogénures. La non-volatilité des LIs peut être avantageuse dans le cas où les autres espèces chimiques présentes dans le milieu sont volatiles, on effectue tout simplement une distillation pour récupérer le LI [39].

La quantité d'eau présente mesurée dans les LIs par dosage Karl-Fischer [37], par spectroscopie infra-rouge [40], par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [41]. Les traces d'halogénures sont détectées par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être également quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique [42], ou par électrophorèse capillaire [43]. La présence des alkylimidazoles, réactifs de départ, peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [44].

Un bon nombre de problèmes de purification des LIs ont été résolus dans des procédés industriels [45]. Les méthodes utilisées restent très dépendantes de la spécificité des espèces utilisées dans ces procédés [46].

En ce qui concerne l'étape d'échange d'anion, il est relativement difficile de mettre en place des méthodes de purification étant donné la proximité des propriétés des LIs avant et après l'échange (solubilité dans les solvants ainsi qu'état physique souvent similaire). Il faut veiller à ce que l'échange soit le plus complet possible en introduisant notamment un excès du réactif d'échange pour favoriser l'équilibre dans le sens désiré [47].

II-5-Propriétés générales des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants sollicitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur.

La compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés physicochimiques a fait l'objet des premiers travaux [48–50]. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés [37]. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité.

II-5-1- Viscosité

La viscosité des LIs est généralement deux à trois fois supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des LIs de type 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s.

La viscosité des LIs est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals [51]. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle induit à une augmentation de la viscosité due aux interactions de Van der Waals plus fortes [48, 52]. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens :



MacFarlane et al. ont synthétisé une famille de LIs constitués de l'anion dicyanamide DCA^- [53]. Le liquide ionique [EMIM][DCA] présente une viscosité à 25°C de 21 mPa.s. La viscosité des liquides ioniques est donc modulable mais reste toujours élevée.

II-5-2- Température de fusion

Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. La température de fusion est influencée par la distribution de charge sur les ions, les capacités de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Ngo et al. ont montré que le point de fusion de certains LIs pouvait fortement varier selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis [49]. L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques à base de cations imidazolium [48–50]. Pour exemple, les cations imidazolium combinés avec les anions Tf_2N^- sont généralement liquides au dessus de -30°C à -50°C, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse observer leur point de fusion [48].

L'influence de la symétrie du cation 1,3-dialkylimidazolium sur la valeur du point de fusion des LIs a également été étudiée par Ngo et al. [49]. Une diminution notable du point de fusion des LIs lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium. La longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation a une grande influence sur leur point de fusion [44]. En règle générale, la valeur du point de fusion diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente.

Dans le cas des LIs à base de cations imidazolium combinés à des anions TfO^- ou Tf_2N^- , les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaisons hydrogène [54].

II-5-3- 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. Ceci est dû aux fortes liaisons hydrogène pouvant se former entre l'eau et l'anion du liquide ionique [55].

• Solubilité dans l'eau

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvation. Les solubilités des LIs dialkylimidazolium dans l'eau sont principalement gouvernées par la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle greffée par le cation. Le Tableau II.2 donne la solubilité de quelques liquides ioniques dans l'eau et certains solvants organiques

Liquide ionique		Solvant				
		Eau	Méthanol	Acétonitrile	Acétone	n-Hexane
EMIM	PF ₆ ⁻	M	M		M	I
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M		M	M	
	CF ₃ SO ₃ ⁻	I				
	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	I	M	M		
BMIM	Cl ⁻	M				
	I ⁻	M				
	PF ₆ ⁻	I	M		M	I
	BF ₄ ⁻	M	M	M	I	I
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M		M	M	
	CF ₃ SO ₃ ⁻	I	M	M		
	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	I	M	M		

Tableau II.2 – Miscibilité des liquides ioniques dans l'eau et dans d'autres solvants [56].

(M : Miscible ; I : Immiscible).

Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber l'eau contenue dans l'atmosphère [37]. Cammarata et al. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état « libre » en interaction par liaisons hydrogènes avec les anions [40]. La force des liaisons hydrogène entre l'anion et l'eau augmente suivant l'ordre :



• Solubilité dans des solvants organiques

Les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les LIs qu'ils sont polaires. Les LIs sont donc miscibles avec les alcools à courte chaîne et les cétones, le dichlorométhane et l'acétonitrile. En revanche, par un choix judicieux de la nature du cation et/ou de l'anion, les LIs peuvent être non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther [48].

II-5-4- Densité

La majorité des LIs sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Dans le cas des LIs alkyylimidazolium, les densités diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente [57,58]. Pour un cation donné, la densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion :



Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion [58]. La présence d'impuretés comme l'eau ou les ions halogénures entraîne une diminution de la densité [50].

II-5-5- Stabilité thermique

La température maximale d'utilisation des LIs est fixée par sa température de décomposition. Les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C [48]. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre[49] :



II-5-6- Toxicité et dangerosité

La toxicité des LIs constitués du cation alkylimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle [59]. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium. L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion Tf_2N^- ont un impact toxicologique sur l'environnement.

II-5-7- Stabilité chimique

La stabilité chimique est l'un des principaux avantages des LIs. Il a été constaté qu'un bon nombre de LIs pouvait subir des transformations chimiques suivant les conditions expérimentales [60]. Les noyaux imidazolium sont notamment souvent sollicités par rapport à leur potentielle réactivité. En effet, il a été démontré qu'un milieu relativement basique aura tendance à favoriser la formation de ce qu'on appelle communément des N-hétérocycles carbènes (NHC) qui ont pour particularité d'être assez stables à température ambiante (Figure II.5) [61].

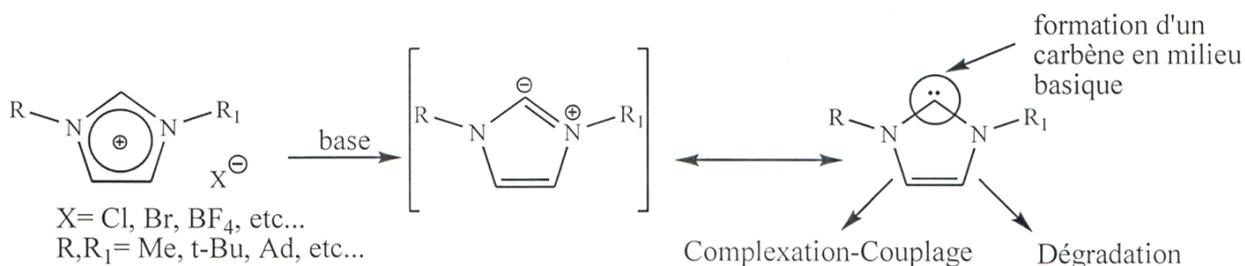


Figure II.5 : Formation de NHC à partir de LI en milieu basique

D'autres transformations chimiques peuvent également intervenir tel que l'hydrolyse des anions [62], des ouvertures de cycle [63] ou encore des attaques nucléophiles [64] (Figure II.6). Ces potentielles transformations non désirées peuvent grandement affecter les propriétés intrinsèques des LIs [60]. La dégradation des LIs peut donner lieu à la formation de sous produits qui peuvent être nocifs à l'environnement. Il est donc important de prendre cela en considération lors de l'utilisation des LIs, en faisant de sorte d'étudier en amont leur stabilité.

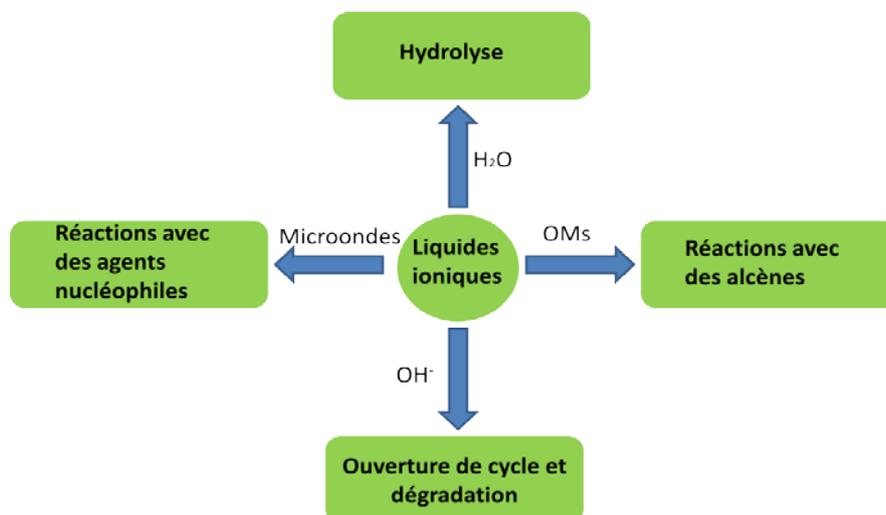


Figure II.6 : Quelques exemples de potentielles réactions non désirées de LIs

II-6- Propriété électrochimique des liquides ioniques

II-6-1- Conductivité ionique

La conductivité d'un électrolyte est une mesure du nombre de porteurs de charges (disponibles) et de leurs mobilités. Les liquides ioniques possèdent une forte concentration en ions ce qui suggère une haute conductivité généralement de l'ordre de $10^{-1} \cdot S \cdot m^{-1}$. La haute viscosité des LIs a un impact majeur sur la conductivité (inversement proportionnel). Il en est de même pour la taille des ions [48, 65-67], la délocalisation de charge, la densité et l'agrégation des espèces [68-70]. MacFarlane et al. [71] ont observé que pour un même anion (NTf_2^-) et différents cations, la conductivité diminue telle que :



D'autres groupes se sont intéressés à la variation de la longueur de chaîne alkyle [67, 68]. Dans la famille des dialkyl-imidazolium, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne simultanément l'augmentation de la viscosité et la diminution de la conductivité (Tableau II.3).

Cation	Anion	η/cP	$\sigma /mS cm^{-1}$	$D/10^{-11} m^2 s^{-1}$		
				Cation	Anion	t_+
[BMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	75	4.5	1.8	1.8	0.50
	[PF ₆] ⁻	182	1.9	0.89	0.71	0.56
	[CF ₃ CO ₂] ⁻	58	3.8	2.2	1.9	0.54
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	64	3.6	2.2	1.6	0.58
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	40	4.6	3.4	2.6	0.57
[MMIM] ⁺	[(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N] ⁻	87	1.9	1.6	1.1	0.59
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	31	11	5.8	3.3	0.64
[EMIM] ⁺		27	11	6.2	3.7	0.63
[BMIM] ⁺		40	4.6	3.4	2.6	0.57
[HMIM] ⁺		56	2.7	2.2	1.9	0.54
[OMIM] ⁺		71	1.6	1.5	1.5	0.50
[N ₄₁₁₁] ⁺		77	2.6	1.7	1.4	0.55
[bpy] ⁺		49	4	2.8	2.2	0.56
[P ₁₄] ⁺		60	3.4	2.2	1.8	0.55

$$t_+ = D_{\text{cation}} / (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}})$$

Tableau II.3: Propriétés physiques et coefficients de diffusion des liquides ioniques à 30°C [72].

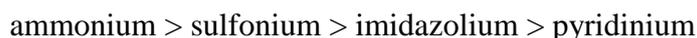
Every et al. [69] observent que l'augmentation de la taille de l'anion se traduit par une diminution de la viscosité mais une conductivité ionique similaire. Parallèlement, les conductivités calculées à partir des coefficients de diffusion de l'anion et du cation ont été trouvées supérieures pour les sels présentant une viscosité inférieure (anions plus important).

II-6-2- Stabilité électrochimique

La fenêtre de potentiels dans laquelle le solvant est électrochimiquement inerte est l'une des propriétés les plus importantes dans une application faisant appel à l'électrochimie (telle que l'électrodéposition de métaux). Les liquides ioniques présentent l'avantage d'avoir un large domaine de stabilité, généralement compris entre 3 et 6 V. La fenêtre de potentiel électrochimique est évaluée par voltampérométrie cyclique (CV) ou voltampérométrie à balayage linéaire (LSV).

Les fenêtres électrochimiques de différents liquides ioniques sont conditionnées à la fois par le cation et l'anion du LI. Généralement, les limites anodiques et cathodiques des LIs sont attribuées aux décompositions irréversibles des anions (oxydation) côté anodique et des cations (réduction) côté cathodique [73]. Les impuretés contenues dans le liquide ionique peuvent avoir un impact prononcé sur les limites de potentiels anodiques et cathodiques. De même, une contamination d'un liquide ionique par de l'eau peut affecter aussi bien la limite de potentiel anodique que

cathodique[74]. Les travaux de Schröder et al. [75] ont démontré qu'avec 3 %wt d'eau (soit 38 %mol d'eau), le liquide ionique [BMIM][BF₄] réduit sa fenêtre de potentiel de 4,10 V (sec) à 1,95 V (humide). Par ailleurs, l'eau peut réagir avec les ions constitutifs du liquide ionique (spécialement les anions) pour créer des produits qui sont électroactifs dans la fenêtre de potentiel électrochimique. Cet effet a pu être observé dans les Lis chloro-aluminates [76] et non halo-aluminates [77]. Ainsi, la stabilité électrochimique a pu être définie suivant la nature des ions. La limite du potentiel de réduction diminue suivant le cation selon [78]:



Dans la famille des imidazolium, cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible [48]. Lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement augmentée, ce qui a été confirmé expérimentalement: [EMIM⁺] [NTf₂⁻] : 4,1V et [EMMIM⁺] [NTf₂⁻] : 4,7V[79]. La limite anodique, quant à elle, évolue avec les anions dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile, telle que:

Halogénures (Cl⁻, F⁻, Br⁻) <**chloro-aluminates** ([AlCl₄]⁻, [Al₂Cl₇]⁻) <**ions fluorés** ([BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [AsF₆]⁻) <**ions triflate/triflyl** [(CF₃SO₃)⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻

En définitive, les liquides ioniques ont généralement une large fenêtre de potentiels (entre 3 et 6 V). Cette fenêtre est légèrement plus large que celle observée dans les électrolytes organiques conventionnels et largement supérieure à celle des électrolytes aqueux.

II-7- Propriétés de 1-methyl imidazol

II-7-1- Imidazolium

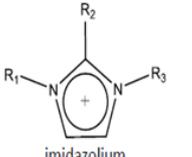
structure	formule	densité	Point d'ébullition	Masse molaire
 imidazolium	C ₃ H ₄ N ₂	1,23 g/cm ³	(256 °C)	68,077 g/mol

Tableau II.4 : Propriétés du liquide ionique imidazole.

II-7-2-methyl imidazol

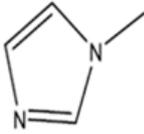
structure	formule	densité	Point d'ébullition	Masse molaire
 1-méthyl imidazol	$C_4H_6N_2$	1.03 g/ cm ³	(198 °C)	82,1 g/mol

Tableau II.5 : Propriétés du liquide ionique 1-méthylimidazol.

Cette première partie montre que les LI possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes. En particulier, les LI peuvent être "façonnés" pour une utilisation précise par un choix judicieux de la structure du cation et de l'anion qui les composent. Ainsi, les liquides ioniques sont envisagés pour diverses applications (voir Figure II.7).

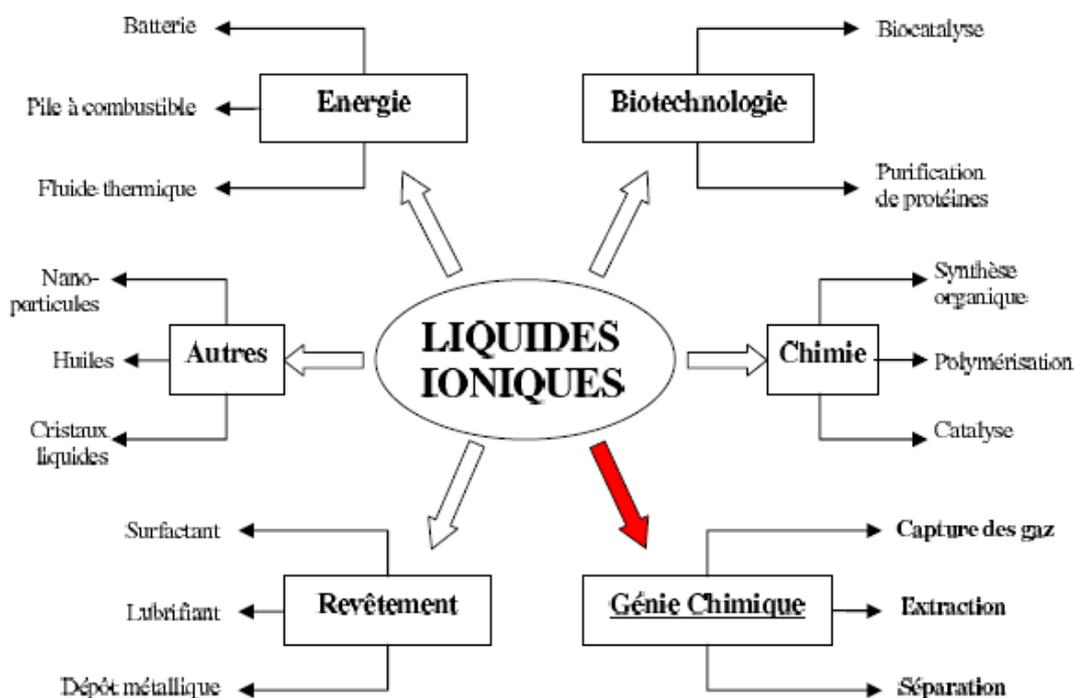


Figure II.7 – Applications des liquides ioniques

II-8- Les applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont été développés 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. 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. Les LIS ne constituent pas une simple curiosité universitaire, ils représentent une véritable possibilité de développement industriel pour un bon nombre d'applications. 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...). Caja et coll, [80] 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...)[81, 82,83].

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-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 [84, 85].

À titre d'exemple, on peut citer le processus BASILTM (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquid) pour la synthèse chimique. Le procédé produit des photo-initiateurs utilisés dans les encres d'imprimerie. Ce nouveau processus remplace la synthèse actuelle, basée sur les amines, qui donne comme coproduit de l'acide chlorhydrique. En ajoutant au début de la synthèse un solvant organique, du 1-méthyl-imidazol, BASF® s'affranchit de cette production indésirable d'acide. Le solvant capte l'acide chlorhydrique pour former un liquide ionique : le chlorure de 1-méthyl-imidazole, dans lequel le photo-initiateur issu de la réaction n'est pas soluble. Il ne reste donc plus qu'à séparer les deux phases.

II-9-Intercalation des LIs dans les argiles

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 interfoliaire 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.

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 interfoliaire 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 [86]. Ces matériaux modifiés présentent des grandes capacités d'échange cationique et une remarquable adsorption [87].

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

II-10-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] Walden, P., 'Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts'. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*. 1914.
- [3] Wier, T.P. ; Hurley, F., 'The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature'. *J. Electrochem. Soc.* 1951, 98.
- [4] Wilkes, J. ; Zaworotko, M., 'Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids'. *Chem. Commun.* 1992, 13, 965–967.
- [5] Wasserscheid, P. ; Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 2008.
- [6] Welton, T., 'Ionic liquids in catalysis'. *Coord. Chem. Rev.* 2004, 248, 21-24, 2459–2477.
- [7] Welton, T., 'Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis'. *Chem. Rev.* 1999, 99, 8, 2071–2083.
- [8] Sun, P. ; Armstrong, D., 'Ionic liquids in analytical chemistry'. *Anal. Chim. Acta.* 2010, 661, 1, 1–16.
- [9] Poole, C. ; Poole, S., 'Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids'. *J. Chromatogr. A.* 2010, 1217, 16, 2268–2286.
- [10] Ito, Y. ; Nohira, T., 'Non-conventional electrolytes for electrochemical applications'. *Electrochim. Acta.* 2000, 45, 15-16, 2611–2622.
- [11] Endres, F., 'Ionic liquids : Solvents for the electrodeposition of metals and semiconductors'. *ChemPhysChem.* 2002, 3, 2, 144–154.
- [12] Abbott, A. ; Ryder, K. ; Konig, U., 'Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids'. *Trans. Inst. Met. Finish.* 2008, 86, 4, 196–204.
- [13] Wasserscheid, P. ; Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 2008.
- [14] Bates, E. ; Mayton, R. ; Ntai, I. ; Davis Jr., J., 'CO₂ capture by a task-specific ionic liquid'. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6, 926–927.
- [15] Branco, L. ; Rosa, J. ; Moura Ramos, J. ; Afonso, C., 'Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids'. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 16, 3671–3677.
- [16] Schrekker, H. ; Stracke, M. ; Schrekker, C. ; Dupont, J., 'Etherfunctionalized imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids for improved water miscibilities'. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 22, 7389–7392.

- [17] Fei, Z. ; Ang, W. ; Geldbach, T. ; Scopelliti, R. ; Dyson, P., 'Ionic solid-state dimers and polymers derived from imidazolium dicarboxylic acids'. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 15, 4014–4020.
- [18] Itoh, H. ; Naka, K. ; Chujo, Y., 'Synthesis of Gold Nanoparticles Modified with Ionic Liquid Based on the Imidazolium Cation'. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10, 3026–3027.
- [19] Fedicheva, N. ; Ninni, L. ; Maurer, G., 'Phase equilibrium of aqueous systems containing 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate'. *J. Chem. Eng. Data.* 2007, 52, 6, 2228–2232.
- [20] Zhao, D. ; Fei, Z. ; Geldbach, T. ; Scopelliti, R. ; Laurenczy, G. ; Dyson, P., 'Allyl-functionalised ionic liquids : Synthesis, characterisation, and reactivity'. *Helv. Chim. Acta.* 2005, 88, 3, 665–675.
- [21] Fei, Z. ; Zhao, D. ; Scopelliti, R. ; Dyson, P., 'Organometallic complexes derived from alkyne-functionalized imidazolium salts'. *Organometallics.* 2004, 23, 7, 1622–1628.
- [22] Zhao, D. ; Fei, Z. ; Scopelliti, R. ; Dyson, P., 'Synthesis and Characterization of Ionic Liquids Incorporating the Nitrile Functionality'. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 6, 2197–2205.
- [23] Wasserscheid, P. ; Bosmann, A. ; Bolm, C., 'Synthesis and properties of ionic liquids derived from the chiral pool'. *Chem. Commun.* 2002, 3, 200–201.
- [24] Fukumoto, K. ; Ohno, H., 'Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids'. *Chem. Commun.* 2006, 29, 3081–3083.
- [25] Zhao, D. ; Fei, Z. ; Ohlin, C. ; Laurenczy, G. ; Dyson, P., 'Dual-functionalised ionic liquids : Synthesis and characterisation of imidazolium salts with a nitrilefunctionalised anion'. *Chem. Commun.* 2004, 10, 21, 2500–2501.
- [26] MacFarlane, D. ; Pringle, J. ; Johansson, K. ; Forsyth, S. ; Forsyth, M., 'Lewis base ionic liquids'. *Chem. Commun.* 2006, , 18, 1905–1917.
- [27] Olivier-Bourbigou, H. ; Magna, L., 'Ionic liquids : Perspectives for organic and catalytic reactions'. *J. Mol. Catal. A.* 2002, 182-183, 419–437.
- [28] ZAOUI ANISS, Synthèse et caractérisations des liquides ioniques par catalyse verte, Doctorat Université d'Oran, Juillet 2019
- [29] A. Aljuhani, W.S. El-Sayed, P.K. Sahu, N. Rezki, M.R. Aouad, R. Salghi, M. Messali, Microwave-assisted synthesis of novel imidazolium, pyridinium and pyridazinium-based ionic liquids and/or salts and prediction of physico-chemical properties for their toxicity and antibacterial activity, *J. Mol. Liq.* 249 (2018) 747–753.
- [30] G. Zbancioc, I.I. Mangalagiu, C. Moldoveanu, Ultrasound assisted synthesis of imidazolium salts: An efficient way to ionic liquids, *Ultrason. Sonochem.* 23 (2015) 376–384.

- [31] G. Ameta, A.K. Pathak, C. Ameta, R. Ameta, P.B. Punjabi, Sonochemical synthesis and characterization of imidazolium based ionic liquids: A green pathway, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 934–937.
- [32] Itoh, H. ; Naka, K. ; Chujo, Y., ‘Synthesis of Gold Nanoparticles Modified with Ionic Liquid Based on the Imidazolium Cation’. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10, 3026–3027.
- [33] M. Watanabe, M.L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices, *Chem. Rev.* 117 (2017) 7190–7239.
- [34] S. Kawada, S. Watanabe, S. Sasaki, M. Miyatake, Tribochemical Reactions of Halogen-Free Ionic Liquids on Nascent Steel Surface, in: 2018: pp.47–65.
- [35] D.-N. Cai, K. Huang, Y.-L. Chen, X.-B. Hu, Y.-T. Wu, Systematic Study on the General Preparation of Ionic Liquids with High Purity via Hydroxide Intermediates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014)6871–6880.
- [36] L.C. Brown, J.M. Hogg, M. Swadźba-Kwaśny, Lewis Acidic Ionic Liquids, *Top. Curr. Chem.* 375 (2017)78.
- [37] Seddon, K. ; Stark, A. ; Torres, M.J., ‘Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids’. *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 12, 2275–2287.
- [38] B. Karimi, M. Tavakolian, M. Akbari, F. Mansouri, Ionic Liquids in Asymmetric Synthesis: An Overall View from Reaction Media to Supported Ionic Liquid Catalysis, *ChemCatChem.* 10 (2018) 3173–3205.
- [39] J. Zhou, H. Sui, Z. Jia, Z. Yang, L. He, X. Li, Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review, *RSC Adv.* 8 (2018)32832–32864.
- [40] Cammarata, L. ; Kazarian, S. ; Salter, P. ; Welton, T., ‘Molecular states of water in room temperature ionic liquids’. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 23, 5192–5200.
- [41] Alfassi, Z. ; Huie, R. ; Milman, B. ; Neta, P., ‘Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water’. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 377, 1, 159–164.

- [42] Villagran, C. ; Deetlefs, M. ; Pitner, W. ; Hardacre, C., 'Quantification of Halide in Ionic Liquids Using Ion Chromatography'. *Anal. Chem.* 2004, 76, 7, 2118–2123.
- [43] Berthier, D. ; Varenne, A. ; Gareil, P. ; Digne, M. ; Lienemann, C.- P. and Magna, L. ; Olivier-Bourbigou, H., 'Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids'. *Analyst.* 2004, 129, 12, 1257–1261.
- [44] Holbrey, J. ; Seddon, K. ; Wareing, R., 'A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors'. *Green Chem.* 2001, 3, 1, 33–36.
- [45] P. Weerachanchai, J.-M. Lee, Recyclability of an ionic liquid for biomass pretreatment, *Bioresour. Technol.* 169 (2014)336–343.
- [46] C. Mukesh, D. Mondal, M. Sharma, K. Prasad, Rapid dissolution of DNA in a novel bio-based ionic liquid with long-term structural and chemical stability: successful recycling of the ionic liquid for reuse in the process, *Chem. Commun.* 49 (2013)6849–6851.
- [47] D.-N. Cai, K. Huang, Y.-L. Chen, X.-B. Hu, Y.-T. Wu, Systematic Study on the General Preparation of Ionic Liquids with High Purity via Hydroxide Intermediates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014)6871–6880.
- [48] Bonhote, P. ; Dias, A.P. ; Papageorgiou, N. ; Kalyanasundaram, K. ; Gratzel, M., 'Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts'. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 5, 1168–1178.
- [49] Ngo, H. ; LeCompte, K. ; Hargens, L. ; McEwen, A., 'Thermal properties of imidazolium ionic liquids'. *Thermochim. Acta.* 2000, 357-358, 97–102.
- [50] Huddleston, J. ; Visser, A. ; Reichert, W. ; Willauer, H. ; Broker, G. ; Rogers, R., 'Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation'. *Green Chem.* 2001, 3, 4, 156–164.
- [51] Greaves, T. ; Drummond, C., 'Protic ionic liquids : Properties and applications'. *Chem. Rev.* 2008, 108, 1, 206–237.
- [52] Marsh, K. ; Boxall, J. ; Lichtenthaler, R., 'Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review'. *Fluid Phase Equilib.* 2004, 219, 1, 93–98.
- [53] MacFarlane, D. ; Forsyth, S. ; Golding, J. ; Deacon, G., 'Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion'. *Green Chem.* 2002, 4, 5, 444–448.
- [54] Pringle, J. ; Golding, J. ; Baranyai, K. ; Forsyth, C. ; Deacon, G. ; Scott, J. ; MacFarlane, D., 'The effect of anion fluorination in ionic liquids – Physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts'. *New J. Chem.* 2003, 27, 10, 1504–1510.

- [55] These: Organo-modification d'une bentonite par des liquides ioniques, étude par spectroscopie infrarouge et diélectrique Hachelafi Safia
- [56] Poole, C., 'Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids'. *J. Chromatogr. A.* 2004, 1037, 1-2, 49–82.
- [57] Marsh, K. ; Boxall, J. ; Lichtenthaler, R., 'Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review'. *Fluid Phase Equilib.* 2004, 219, 1, 93–98.
- [58] Fredlake, C. ; Crosthwaite, J. ; Hert, D. ; Aki, S. ; Brennecke, J., 'Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids'. *J. Chem. Eng. Data.* 2004, 49, 4, 954–964.
- [59] Thuy Pham, T. ; Cho, C.W. ; Yun, Y.S., 'Environmental fate and toxicity of ionic liquids : A review'. *Water Res.* 2010, 44, 2, 352–372.
- [60] B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue, G. Gao, Are Ionic Liquids Chemically Stable?, *Chem. Rev.* 117 (2017)7113–7131.
- [61] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids, *Mol.* 14 (2009)3780-3813.
- [62] C.-W. Cho, T. Phuong Thuy Pham, Y.-C. Jeon, Y.-S. Yun, Influence of anions on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*, *Green Chem.* 10 (2008) 67– 72.
- [63] E.M. Siedlecka, M. Czerwicka, S.S. and P. Stepnowski, Stability of Ionic Liquids in Application Conditions, *Curr. Org. Chem.* 15 (2011)1974–1991.
- [64] S.R. Labafzadeh, K.J. Helminen, I. Kilpeläinen, A.W.T. King, Synthesis of Cellulose Methylcarbonate in Ionic Liquids using Dimethylcarbonate, *ChemSusChem.* 8 (2015)77–81.
- [65] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte and J. L. Goldman, *Journal of the Electrochemical Society* 1999, 146, 1687-1695.
- [66] J. L. Anthony, J. F. Brennecke, J. D. Holbrey, E. J. Maginn, R. A. Mantz, R. D. Rogers, P. C. Trulove, A. E. Visser and T. Welton, *Physicochemical Properties of Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, p. 41-126.
- [67] J. Sun, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, *Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 8858-8864.
- [68] A. Noda, K. Hayamizu and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105, 4603-4610.

- [69] H. A. Every, A. G. Bishop, D. R. MacFarlane, G. Oradd and M. Forsyth, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2004, 6, 1758-1765.
- [70] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Abu Bin Hasan Susan and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 16593-16600.
- [71] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini and M. Forsyth, *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 4164-4170.
- [72] H. Ohno, *Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 47-82.
- [73] J. Zhang and A. M. Bond, *Analyst* 2005, 130, 1132-1147.
- [74] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre and R. G. Compton, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2008, 53, 2884-2891.
- [75] U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza and J. Dupont, *New Journal of Chemistry* 2000, 24, 1009-1015.
- [76] C. L. Hussey, *Pure and Applied Chemistry* 1988, 60, 1763-1772.
- [77] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin and R. D. Rogers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000, 39, 3596-3604.
- [78] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, R. A. Mantz, P. C. Trulove, V. A. Cocalia, A. E. Visser, J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, T. Welton and R. A. Mantz in *Physicochemical Properties*, Vol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 57-174.
- [79] C. Reichardt, *Organic Process Research & Development* 2007, 11, 105-113.
- [80] J. Caja, T.D.J. Dunstan, D.M. Ryan, V. Katovic, *Proc. Electrochem. Soc.* 2000
- [81] A. Berthod, &S. Carda-Broch, (2004). Utilisation des liquides ioniques en analyse. *ACTUALITE CHIMIQUE*, (1), 24-30.
- [82] J. Liu., G. Jiang. J. AAKEJönsson. (2005) Application of ionic liquids in analytical chemistry », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, no 1
- [83] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, G.T. Wei. (2006), Ionic liquids in analytical chemistry *Analytical Chemistry*, vol. 78, no 9
- [84] H. Olivier-Bourbigou, &L. Magna, (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*
- [85] 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*,

[86] 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*

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

PARTIE

EXPERIMENTATION

CHAPITRE

III

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de caractériser les différentes argiles homoioniques utilisées au cours de ce mémoire. Nous présenterons dans une première partie, la méthode de purification des argiles ainsi que l'échange des cations compensateurs. Dans une deuxième partie, nous montrerons comment ces argiles ont été modifiées en intercalant le liquide ionique dans l'espace interfoliaire. Dans une troisième partie, nous caractériserons toutes les argiles obtenues par différentes techniques :

- L'analyse chimique a pour but d'obtenir les compositions chimiques et les formules chimiques de nos argiles homoioniques.
- La diffraction de rayons X (DRX) qui sert à identifier les différentes phases minéralogiques de nos argiles homoioniques et de calculer leurs distance basale (d_{001}).
- L'analyse Thermogravimétrique (ATG), technique permettant la caractérisation de la dégradation thermique des matériaux et la détermination de leur stabilité
- La Spectroscopie Infrarouge : Les spectres IR contiennent des informations pertinentes sur les caractéristiques physiques et chimiques des échantillons analysés. Ils sont composés de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier.
- La Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) est une méthode de choix pour étudier le phénomène transport dans nos échantillons.

III.2 Préparation et caractérisations des échantillons étudiés

III.2.1 Définition de l'échantillon

Nous avons utilisé une montmorillonite de Wyoming provenant du gisement de Crook Country, Wyoming, USA (University, 915 West State Street, West Lafayette, source Clay Minerals Repository, SWy-2). Celle-ci 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[1]. Ce matériau présente plusieurs impuretés tels que le quartz, les carbonates, la matière organique...

La préparation de la montmorillonite homoionique a été effectuée en deux termes : sédimentation de l'argile brute puis échanges des cations.

III.2.2 Purification de l'argile brute

Nous avons mis en suspension 20 grammes d'argile dans un litre d'eau distillée (Figure III.1). Dans le mélange ainsi formé, l'agitation est maintenue pendant 2 heures, le pH est 8.8. Ensuite, la suspension est

versée dans une éprouvette à pied d'un litre (figure III.2) où elle est laissée au repos pendant une nuit. Les 400 cm³ situées dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille inférieure à 2 µm. Ils sont prélevés par siphonage. De cette façon, les argiles sont débarrassées d'une grande quantité d'impuretés. Les conditions de sédimentation sont donc meilleures lorsque la suspension est laissée au repos plus longtemps.

En suivant ces conditions, 20g de produit de départ conduit environ à 3 g d'argile dont les grains ont un diamètre $\leq 2 \mu\text{m}$. On répète, plusieurs fois le protocole afin d'obtenir la quantité d'argile qui sera suffisante pour toutes nos mesures. La méthode de décantation utilisée, n'élimine pas la totalité des impuretés.



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



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

La centrifugation(Figure III.3) de l'argile sédimentée nous permet de récupérer l'argile en la séparant de l'eau.



Figure III.3: Image représentative de la centrifugeuse.

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. Le protocole de sédimentation est résumé dans la Figure III.4

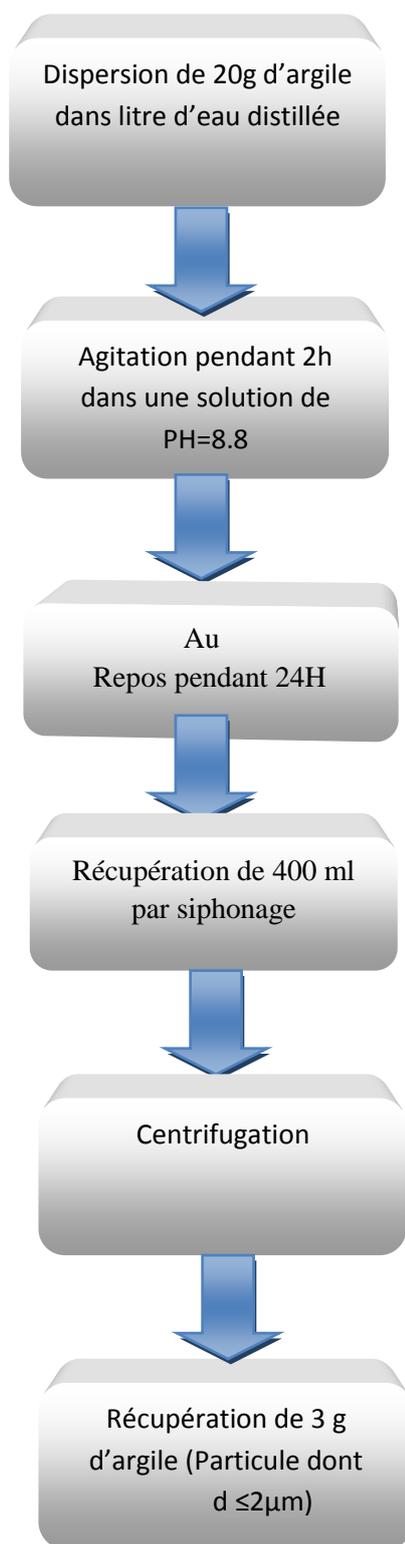


Figure III.4: Protocole de sédimentation.

III.2.2.1- 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 à la température 80 °C, le mélange argile/ (H_2O_2) est ensuite séparé par centrifugation.

III.2.2.2 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)

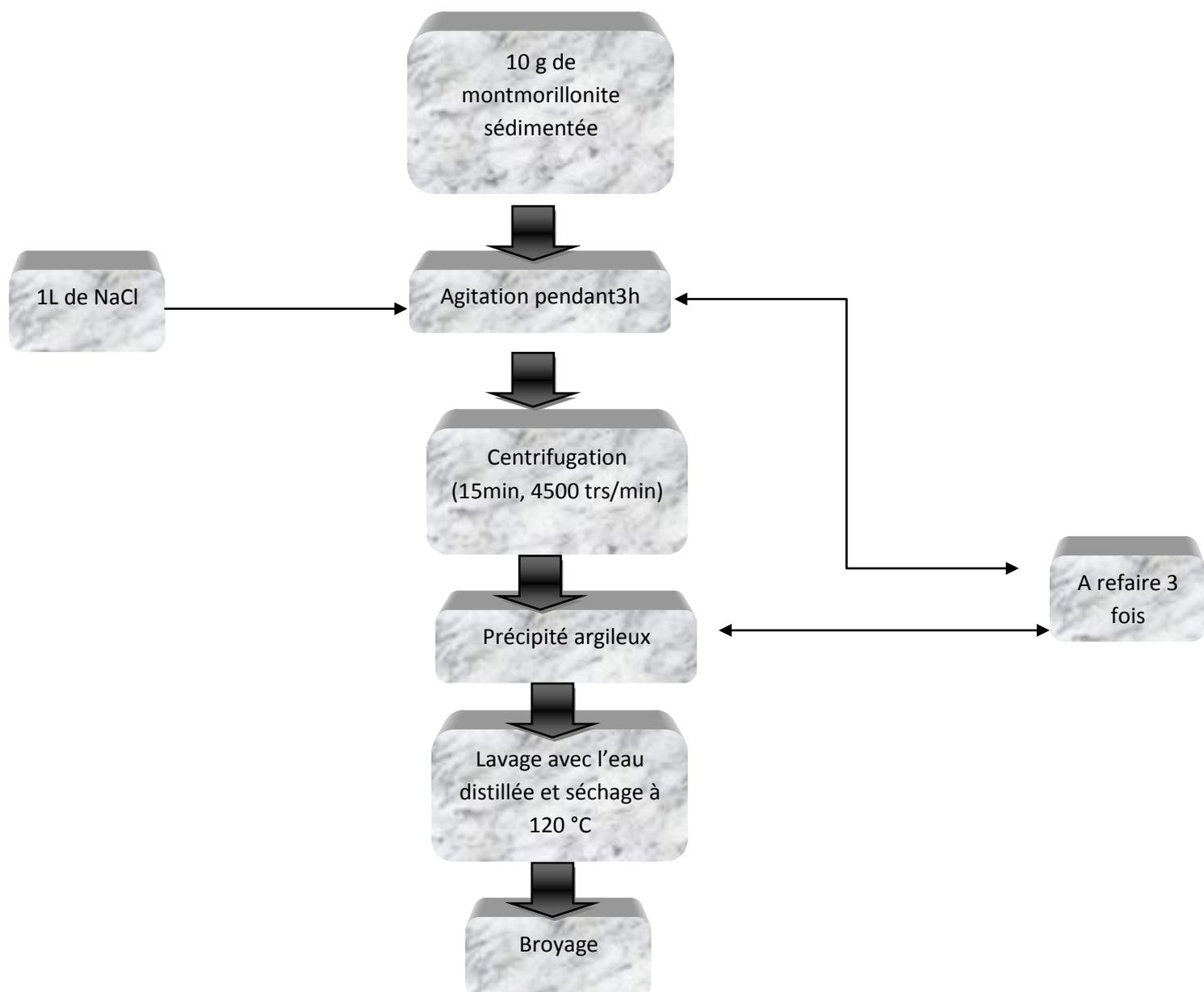


Figure III.5: Protocole d'échange d'une Montmorillonite avec le cation Na.

III.3 Synthèse du liquide ionique : chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium [VMIM-Cl]

Un mélange équimolaire de chlorométhylstyrène (10 mmol, 1,42 ml) et de 1-méthylimidazole (10 mmol, 0,97 ml) est porté à 100 °C pendant 24 h sous vive agitation magnétique. Une fois la réaction terminée, le brut réactionnel est lavé avec de l'éther diéthylique (3 x 25 ml), puis séché à pression réduite pour éliminer toute trace de solvant, (Figure III.6).

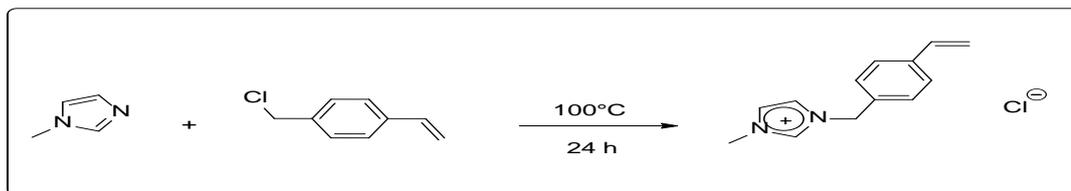


Figure III.6 – Réaction de quaternisation d'amine.

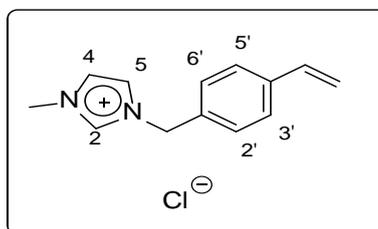


Figure III.7 – Chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazol-3-ium

III.4 Caractérisation du liquide ionique par Spectroscopie Infrarouge :

Les spectres FTIR/ATR [4000-600 cm^{-1}] du liquide ionique sont illustrés sur les figures (**Fig. III. 10, 11, 12**). Les affectations des modes observés dans cette région du spectre sont indiquées dans les tableaux (**Tableau III.2, 3, 4**)

On distingue trois régions spectrales bien définies pour [VMIM-Cl] :

3500-2600, 1800-1300 et 1300-600 cm^{-1}

III.4.1 La région spectrale 600-1300 cm^{-1} (Figure III.10) :

Les principales bandes caractérisent notre liquide ionique sont regroupé dans le tableau III.2 suivant :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
620	ω (N-H)/CH ₃ (N) CN Str	[2,3]
637	ω (N-H)/CH ₃ (N) CN Str	[2,3]
661	ω (N-H)/CH ₃ (N) CN Str	[2,3]
714	δ CH ₂ (N)/ δ CH ₃ (N) CN	[2,3]
735	ω (C-H)	[2,3]
830	ρ_{as} (CH ₂)	[2,3]
853	ρ_{as} (CH ₂)	[2,3]
881	ρ_{as} (CH ₂)	[2,3]
918	ρ_{as} (CH ₂)	[2,3]
1022	ν (CH ₃ N), ν (CH ₂ N)	[2,3]
1091	ν C-C	[2,3]
1109	ν C-C	[2,3]
1160	Ring ν_{as} (CH ₂ (N), ν (CH ₃ (N)CN)	[2,3]

Tableau III.1 – Nombre d'onde et attribution des bandes IR de [VMIM-Cl] dans la région spectrale 600-1300cm⁻¹ (ν = Str =stretch; δ = déformation; ω = wagging; ρ = rocking; as =antisymmetric).

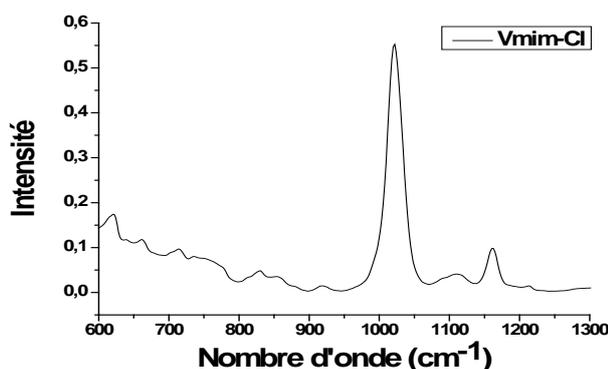


Figure III. 08 – Spectre IR en mode ATR de [VMIM-Cl] dans le domaine spectral 1300–600 cm⁻¹.

Les modes à 620, 637, 661 cm⁻¹ sont assignés au mode d'agitation hors plan (wagging) (N-H) et au mode d'étirement CH₃(N) CN (stretching) et le pic à 714cm⁻¹ correspond au mode de déformation CH₂(N)/CH₃(N)CN (bending). Le mode à 735cm⁻¹ est assigné au mode d'agitation hors plan (wagging) (C-H). Les modes en 830 cm⁻¹, 853cm⁻¹, 881cm⁻¹, 918cm⁻¹ sont assignés au basculement asymétrique (rocking) de CH₂. 1022cm⁻¹ est assigné au mode d'étirement CH₃N/CH₂N. 1091 et 1109cm⁻¹ sont assignés au mode d'étirement C-C

III.4.2 La région spectrale 1300-1800 cm^{-1} (Figure III. 11)

Dans cette région spectrale, les bandes observées sont regroupées dans le tableau suivant :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Référence
1334	$\nu(\text{C-C})$	[2,3]
1358	$\nu(\text{C-C})$	[2,3]
1389	$\nu\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$	[2,3]
1409	$\rho(\text{N-H})$	
1427	$\rho(\text{N-H})$	[2,3]
1450	$\delta(\text{CH}_2), \delta_s\text{CH}_3$	[3]
1513	$\nu(\text{C=N})$	[4]
1562	$\nu \text{C=C}$ de phényle, $\nu \text{N=C}$ de l'imidazole/ $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2(\text{N}), \nu\text{CH}_3(\text{N}) \text{CN}$	[3,4]
1573	$\nu \text{C=C}$ de phényle / $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2(\text{N}), \nu$ $\text{CH}_3(\text{N}) \text{CN}$	[3,4]
1611	Ring $\nu(\text{C=C}), \nu(\text{N=C-N}),$	[5]
1630	$\nu \text{C=C}$ ou $\nu\text{N=C-N}$ de cycle imidazole	[5]
1655	$\nu \text{C=C}$ ou $\nu\text{N=C-N}$ de cycle imidazole	[5]

Tableau III.2–Nombre d'onde et attribution des bandes IR de [VMIM-Cl] dans la région spectrale 1300-1800 cm^{-1} . (ν = Str =stretch; δ = déformation; ω = wagging; ρ = rocking; as =antisymmetric).

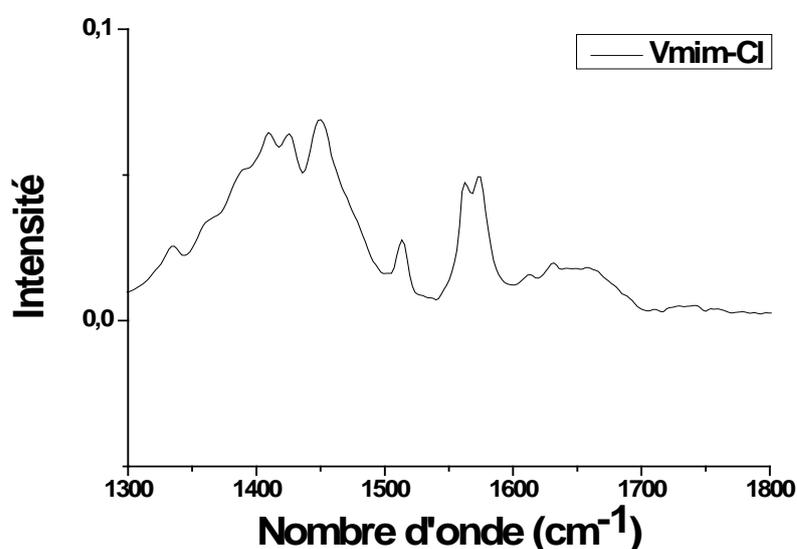


Figure III. 09 –Spectre IR en mode ATR de [VMIM-Cl] dans le domaine spectral 1300–13800 cm^{-1} .

III.4.3 Etude dans la région 2600-3500cm⁻¹ (Figure III. 12)

Les différentes modes de vibrations observées dans cette gamme sont regroupées dans le tableau suivant :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
2828	v _s CH ₂	[3,4]
2941	v _{as} (CH ₃)	[3,4]
2973	v _{as} (CH ₃)	[3,4]
3109	v NC(H)NCH	[3,4]
3151	v NC(H)NCH	[3,4]
3321	v (O-H)	[2]

Tableau. III. 3 – Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour la région spectrale 3500-1800cm⁻¹. (v = Str = stretch; δ = déformation; ω = wagging; ρ = rocking; as = antisymmetric).

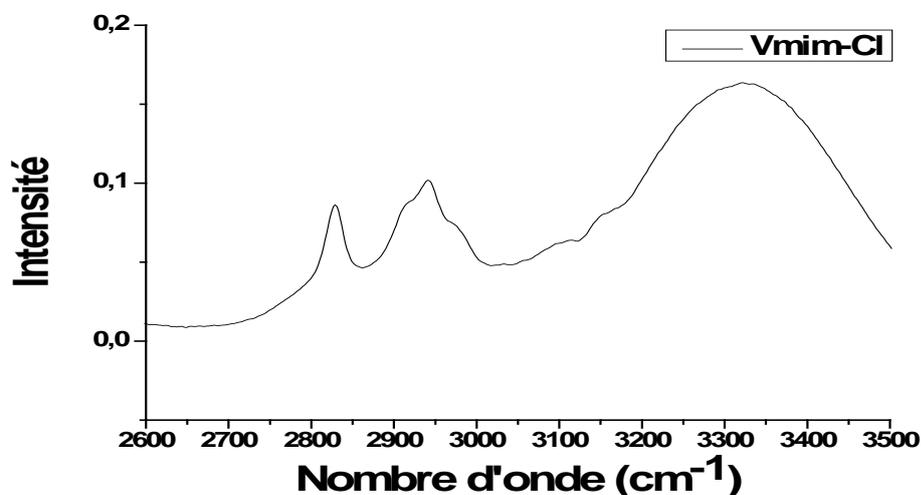


Figure III. 10 – Les spectres FTIR/ATR de [VMIM-Cl] dans le domaine spectral 2600–3500cm⁻¹.

III.5 Intercalation du liquide ionique dans l'argile

Nous avons intercalé 1.4g d'argile avec 2.8 g de [VMIM-Cl], dans 350 ml de méthanol ; 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 Caractérisations des argiles sodique et modifiée

III.6.1 Analyse chimique de la montmorillonite sodique

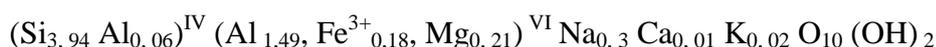
Nous avons dans un premier temps caractérisé l'argile homoionique par l'analyse chimique (Tableau III.1). L'analyse élémentaire de montmorillonite échangée par le cation Na⁺ a été faite au Service d'analyse des roches et des minéraux du CNRS (Nancy, France), les résultats sont reportés dans le tableau III.5.

Elément	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Atomique % brute	1.13	1.58	9.88	27.08	0.21	0.58	2.76
Atomique % échangée	1.67	1.28	9.74	26.81	0.26	0.17	2.52

Tableau III.4 – Résultats du dosage (% atomique).

La comparaison avec la composition chimique de la montmorillonite- SWY2 naturelle et celle de la montmorillonite échangée montre clairement que la procédure d'échange a été faite avec succès. L'analyse chimique a également confirmé l'absence de chlorure indiquant que la procédure de lavage de l'échantillon est complète.

La formule chimique obtenue est la suivante :



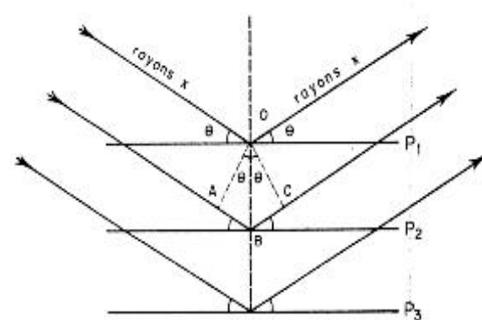
III.6.2 Diffraction des rayons X (DRX)

III.6.2.1 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 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 :

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



— Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.
P₁, P₂, P₃, etc., sont les plans de cette famille ; θ est l'angle de Bragg.

Figure III.11: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires 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 interfeuillet de la montmorillonite. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 50° pour les différents échantillons.

III.6.2.2 spectre de DRX de la montmorillonite modifiée

La Figure III.12 ci-dessous représente le spectre de DRX d'une montmorillonite intercalée avec [VMIM-Cl] comparé avec la montmorillonite sodique.

L'échange du cation Na^+ dans la MMt par le liquide ionique conduit à une augmentation de l'espace interfoliaire d_{001} , ceci confirme que l'espacement interfoliaire est lié à la longueur de la chaîne alkyle, c'est ce qu'on trouve dans d'autres travaux [6]. Les résultats d'espacement sont indiqués dans le Tableau III.6. Dans le cas du minéral organo-argileux modifié avec le liquide ionique, le diffractogramme est obtenu 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. On remarque que la valeur de l'espace interfoliaire est 15,1 Å correspondant à $\text{MWy}^+[\text{VMIM-Cl}]$. Cela indique probablement que le cation est disposé perpendiculairement entre les couches de montmorillonite. Ces résultats confirment l'échange entre le cation Na^+ par $[\text{VMIM}]^+$ en raison de la grande affinité pour les liquides ioniques avec les argiles [6,7].

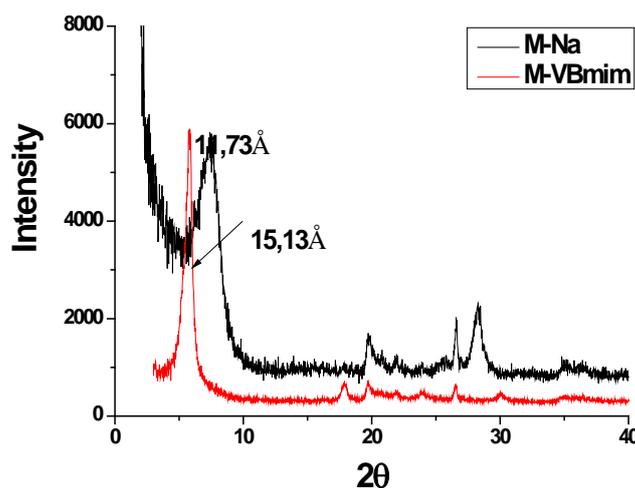


Figure III.12–Spectre DRX de montmorillonite intercalée

Echantillons	d_{001} (Å)
M-Na	11,73
M- VBMIM -Cl ⁻	15,1

Tableau III.5 – Les valeurs de d_{001} d'une montmorillonite échangée avec [VMIM-Cl]

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

III.6.3 Caractérisations par Spectroscopie Infrarouge (IRTF) en mode ATR

ATR (Attenuated Total Reflectance) est aujourd'hui la plus largement utilisée pour analyser des échantillons en Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Elle permet généralement de faire une analyse qualitative et quantitative en se servant directement des échantillons (sans préparation). Ceci est en contraste avec le mode traditionnel de transmission où l'échantillon doit être dilué avec un sel transparent dans IR, pressé dans une pastille ou pressé sous forme d'un film mince.

Les spectres mesurés par IRTF en mode ATR sont similaires à ceux recueillis par des mesures en mode transmission. Cependant, des différences subtiles existent pour le phénomène physique qui suit :

En mode ATR (figure III.15), la profondeur de pénétration (D_p) de l'échantillon dépend de la longueur d'onde par la relation :

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}}$$

Après correction de l'intensité relative de la bande, le résultat obtenu se ressemble plus étroitement avec celui du spectre de transmission.

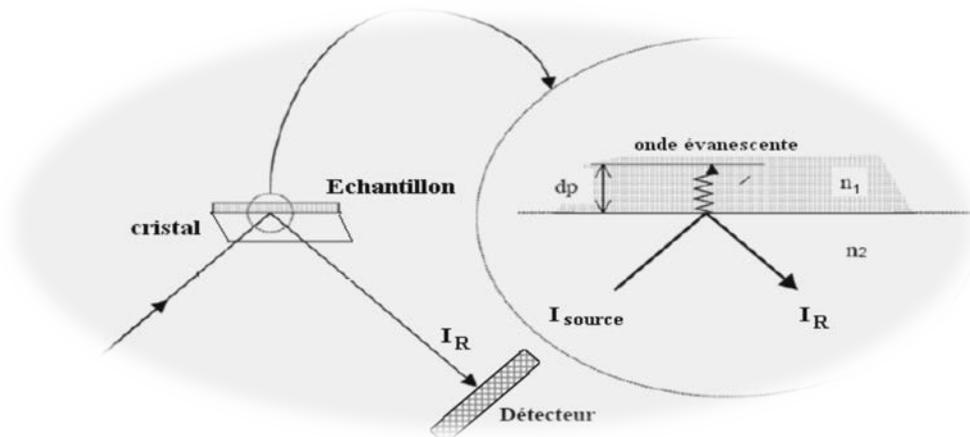


Figure III.13– Réflexion totale atténuée (ATR).

Les expériences moyen infrarouge ($450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) sont effectuées en utilisant un spectromètre infrarouge de transformée de Fourier (BrukerIFS66V) équipé d'une source de corps noir, un diviseur de faisceau KBr et un DLaTGS détecteur pyroélectrique (Deuterated lanthane a Alanine dopé TriGlycineSulphate). La résolution spectrale est de 2 cm^{-1} et 128 scans sont enregistrés en moyenne pour chaque spectre. Les mesures sont effectuées avec un accessoire à réflectance totale atténuée (ATR) utilisant un cristal de diamant mono-réflexion. La poudre d'argile non déshydratée est déposée, elle est légèrement compressée sur le cristal ATR afin d'optimiser le contact optique. Les spectres sont enregistrés à la température ambiante sous vide primaire (2.10^{-2} atm). La ligne de base est soustraite à partir des spectres qui sont normalisés sur le maximum de l'intensité de la bande νSiO à 991 cm^{-1} .

Les spectres présentés dans cette étude ont été collectés dans la région du moyen infrarouge ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) ; cette région correspondant aux empreintes spectrales des groupes fonctionnels constituant les montmorillonites.

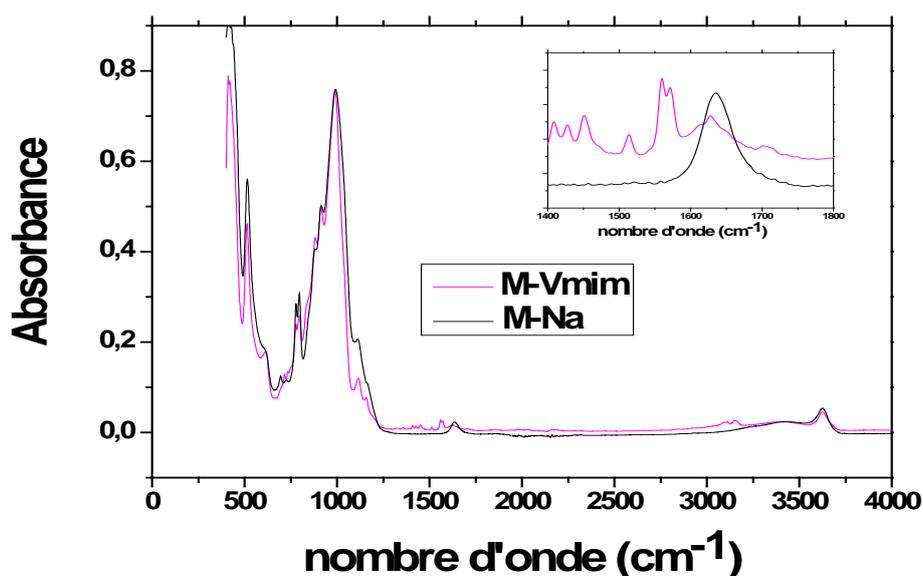


Figure III.14 – Spectres IR en condition d'air ambiante des montmorillonites étudiées en mode ATR.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Références
3624	Vibration d'élongation des OH structuraux du réseau argileux, AlAlOH	[8]
3422	Elongation des vibrations d'OH de l'eau liquide	[8]
1634	Déformation des hydroxyles (δOH) de l'eau adsorbée	[8]
991	Elongation des vibrations Si-O-Si (νSiO)	[8]
912	Déformation des vibrations Al-Al-OH (δAlAlOH)	[8]
882	Déformation des vibrations Al-Fe-OH (δAlFeOH)	[8]
832	Déformation des vibrations Al-Mg-OH (δAlMgOH)	[8]
459et514	Déformation des vibrations δSi-O-Si et δMg-O-Si respectivement	[8]

Tableau. III. 6 – Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour la région spectrale 400-4000 cm⁻¹ : Montmorillonite sodique

Le spectre IRTF en mode ATR de M-Na présente des bandes caractéristiques de montmorillonite (Mt) dans la région 400-4000 cm⁻¹ (Figure III.16). La grande bande à 991 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'étirement Si – O de Mt. Les pics de faible intensité à 912 cm⁻¹, 882 cm⁻¹ et 832 cm⁻¹ sont attribués au mode de déformation δOH des groupes Al₂OH, Fe (III) AlOH et MgAlOH, respectivement.

Les deux bandes à 459 cm⁻¹ et 514 cm⁻¹ sont attribuées respectivement au mode d'élongation des groupes Si – O – Al et Si – O – Mg respectivement. Les bandes de vibration de l'eau donnent une large bande à 3422 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques OH (ν-OH), et un pic à 1634 cm⁻¹ attribué aux vibrations de déformation (δ-OH). La bande à 3624 cm⁻¹ est liée aux vibrations d'élongation OH présente dans le groupe Al – OH – Al de réseau.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1389	$\nu\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$
1450	$\delta(\text{CH}_2), \delta_s\text{CH}_3$
1513	$\nu\text{C}=\text{C}$ attribué aux vibrations de groupe aromatique dans le styrène
1562	$\nu\text{C}=\text{C}$ de phényle, $\nu\text{N}=\text{C}$ de l'imidazole/ $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2(\text{N}), \nu\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$
1573	$\nu\text{C}=\text{C}$ de phényle / $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2(\text{N}), \text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$
1611	$\nu\text{C}=\text{C}$ de groupe fonctionnel de l'alcène
1630	(δOH) de l'eau adsorbée
2846	$\nu_s\text{CH}_2$
2923	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3152	$\nu(\text{N}-\text{H})$

Tableau. III.7– Les nouvelles bandes FTIR/ATR observées et leur assignation:

Montmorillonite modifiée

($\nu = \text{Str} = \text{stretch}$; $\delta = \text{déformation}$; $\omega = \text{wagging}$; $\rho = \text{rocking}$; $\text{as} = \text{antisymmetric}$).

Après échange de cation interfoliaire Na^+ par $[\text{Vmim}]^+$, plusieurs pics sont apparus relatifs aux molécules organiques. Le pic à 1450 cm^{-1} assigné aux modes de déformation de CH_2 et CH_3 , le pic à 1389 cm^{-1} assigné au mode de valence $\text{CH}_2(\text{N})/\text{CH}_3(\text{N})\text{CN}$ [2,3].

La bande à 1512 cm^{-1} est la signature de l'élongation des liaisons $\nu\text{C}=\text{C}$ de styrène. Les deux bandes à 1562 et 1573 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation des liaisons $\text{N}=\text{C} / \text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{C}$ de l'imidazole et de phényle respectivement[3,4]. La bande à 1611 cm^{-1} due à la signature de l'élongation des liaisons $\nu\text{C}=\text{C}$ de groupe fonctionnel alcènes. La présence d'eau est aussi remarquée par une bande vers 1630 cm^{-1} (δOH). Les signaux ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$) et ($\nu_s(\text{CH}_2)$) caractéristiques des chaînes hydrocarbonées apparaissent à 2923 cm^{-1} et à 2846 cm^{-1} , respectivement [3,4]. Une bande proche de 3152 cm^{-1} attribuée à la bande $\nu(\text{N}-\text{H})$. La présence de ces bandes caractéristiques confirme la présence de $[\text{Vmim}]^+$ dans la montmorillonite.

III.6.4 Etude par Analyse Thermique Gravimétrique ATG :

Les mesures ont été effectuées au niveau de laboratoire de Charles coulomb de l'Université de Montpellier à l'aide d'un spectromètre ATG Q500 de Instruments AT, la vitesse de chauffage était de 10°C/min à partir de la température ambiante jusqu'à 600°C dans l'air.

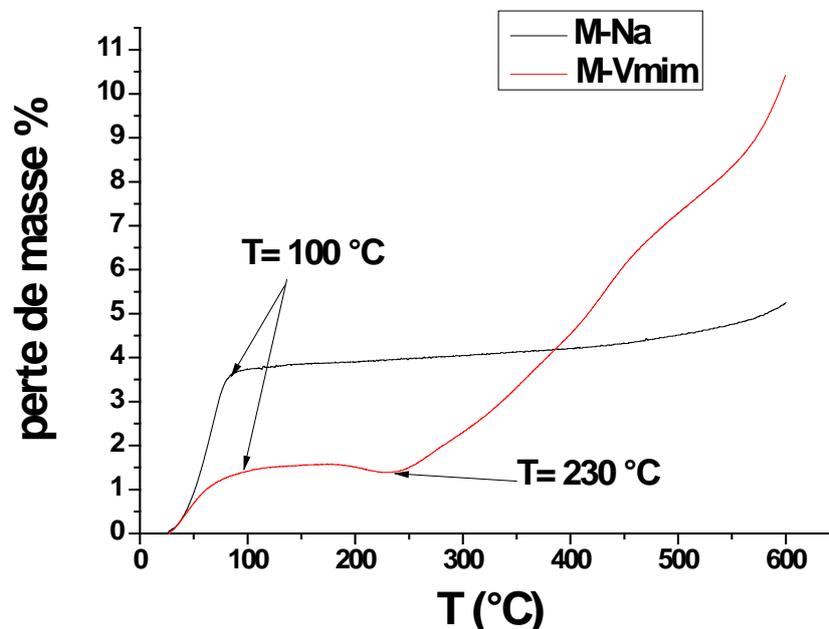


Figure.III.15 – Courbes ATG de la montmorillonite sodique et intercalée par [VMIM-Cl].

La courbe ATG du M-Na représente une première perte de poids à partir de température ambiante jusqu'à environ 86°C (Figure III.17: 3,65%) qui a été attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée. A cette température une faible perte de poids de 1,36 % est observée pour la montmorillonite intercalée par le liquide ionique (M-[Vmim]), indiquant que l'intercalation du liquide ionique donne à la montmorillonite un caractère hydrophobe.

Les résultats ATG montrent aussi que la décomposition de [Vmim] commence à 230°C. Pour la montmorillonite sodique (M-Na), une perte de masse allant de 4% à 5,2% est observée entre 300 et 600°C attribuée à la déshydroxylation de la structure (les groupes hydroxyles).

III.7 Mesures par Spectroscopie Diélectrique

III.7.1 Introduction

Ils existent plusieurs types de méthodologies expérimentales pour étudier le mouvement des espèces chargées dans la matière solide. La Spectroscopie d'Impédance Complexe est une technique expérimentale parfaitement adaptée à la mesure des propriétés électriques des matériaux, elle permet de déterminer les propriétés de conduction (ionique et électronique) d'un solide massif mais aussi en théorie d'observer les différentes contributions à la conduction d'un matériau (grains, joints de grains, pores, défauts...). Elle consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale d'amplitude

constante et de fréquence f variable (de pulsation $\omega = 2\pi f$) et à analyser la réponse du système. Comparées à d'autres méthodes expérimentales, les spectroscopies diélectriques sont plus faciles à mettre en œuvre, moins onéreuses et applicables à tous les types de porteur de charges (électrons comme ions). C'est pour ces raisons qu'elles sont aujourd'hui très largement utilisées et qu'elles font l'objet d'une littérature abondante.

III.7.2 Principe :

La SIC apparaît comme méthode de choix pour l'étude de la conduction ionique ou électrique des matériaux. Dans ce type de spectroscopie, on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon+ électrodes de mesure) à un circuit équivalent, représenté sur la (figure II.18). Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R_{dc} (où $R=1/G$, G_{dc} étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste alors à évaluer respectivement les composantes conductrices G_{dc} et capacitive C_{dc} du circuit équivalent.

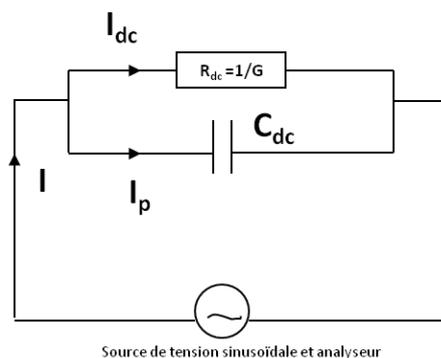


Figure III.16 Circuit équivalent du montage en SIC

Dans un condensateur, dont le diélectrique est le vide, la capacité C_0 est donnée par :

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$$

Dans cette expression, ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), S et e sont respectivement la surface et la distance entre les armatures du condensateur.

A partir de l'étude des solides qui conduisent difficilement le courant électrique, Faraday a montré que l'introduction de matière isolante entre les armatures d'un tel condensateur fait croître sa capacité C qui devient alors égale à :

$$C = \varepsilon_r C_0$$

Où ε_r représente la constante diélectrique relative d'un diélectrique parfait. Dans le cas idéal, ε_r est réel. Mais dans la réalité, pour tenir compte des pertes associées dissipées, la permittivité, mesurée en courant alternatif, est toujours définie comme une grandeur complexe :

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

Les parties réelles et imaginaires de cette permittivité s'écrivent alors :

$$\varepsilon_r' = \frac{C}{C_0}$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{G}{C_0\omega}$$

étant la pulsation. ω

On remarque que les propriétés capacitives et conductrices correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et que ε_r' apparaît comme la constante diélectrique réelle du condensateur, alors que ε_r'' est appelé facteur de perte ou d'absorption diélectrique.

Une autre façon d'exprimer le caractère résistif d'un condensateur consiste à faire appel à la notion de conductivité totale σ_{ac} de la façon suivante :

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\varepsilon_0\omega}$$

Sachant que σ_{ac} est égale à :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S}$$

Où R est la résistance du système.

S est la surface de l'échantillon.

e est l'épaisseur de l'échantillon.

On montre, que σ_{ac} peut être considérée comme la somme de deux termes.

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega)$$

est la conductivité mesurée en courant continu en fait référence au phénomène diffusif des σ_{ac} porteurs de charges. $\sigma'(\omega)$ désigne la conductivité de polarisation créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges.

Etant données les différentes expressions possibles des propriétés capacitives et conductrices des matériaux, il existe de multiples façons de rendre compte de la réponse du système lors de l'expérience de SIC. En effet, à partir des mesures, on peut à titre d'exemple représenter, à une température donnée :

- ✓ Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la conductivité totale σ_{ac} en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique.
- ✓ Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, en échelle semi-logarithmique.
- ✓ Les évolutions de la partie imaginaire de l'impédance Z'' en fonction de sa partie réelle Z' (Diagramme de Nyquist)
- ✓ Les variations de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de sa partie réelle

III.7.3 Etude par mesure sélectriques de l'interaction argile/liquide ionique

La permittivité, plus précisément permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué. 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 le liquide ionique).

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.

III.7.3.1 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. 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 deux échantillons étudiés.

III.7.3.2 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 sodique et intercalée par le liquide ionique.

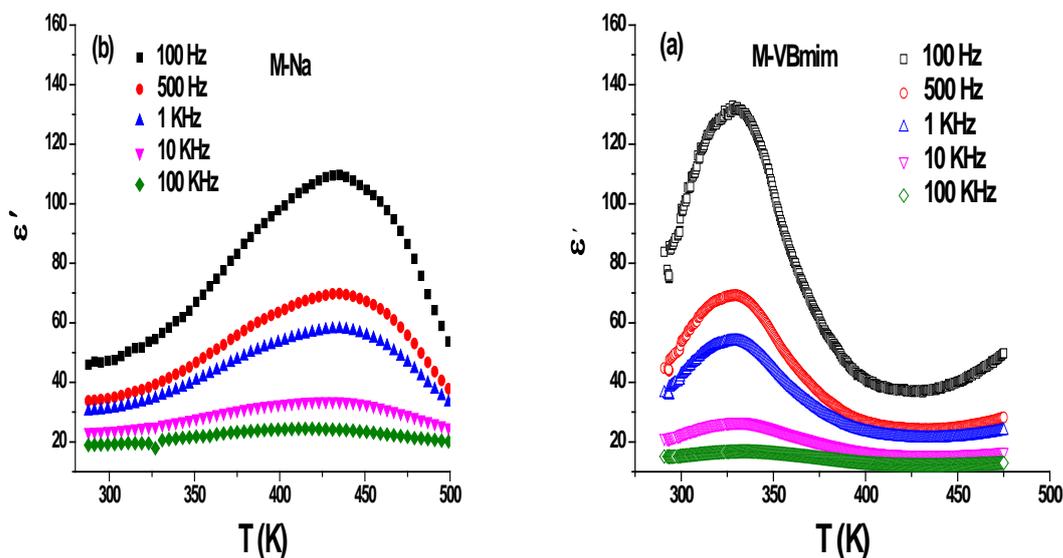


Figure III.17 Variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température pour différentes fréquences.

Fréquence	M-Na	M-VBMIM-Cl
100 Hz	109	131
500 Hz	70	69
1KHz	57	54
10 KHz	33	26
100 KHz	24	17

Tableau III.8 : Valeurs de la permittivité réelle (ϵ') correspondant aux pics (434K, 330K) Pour M-Na et l'argile modifiée respectivement.

On note un pic pour les deux échantillons se déplaçant de la température 434K (montmorillonite sodique) vers la température 330K (montmorillonite modifiée). Ces deux pics s'aplatissent au fur et à mesure que la fréquence augmente et la valeur de la permittivité diminue

La plus grande valeur de la permittivité réelle (131) à la fréquence de 100Hz est présentée par le mélange montmorillonite/liquide ionique qui est supérieure à celle de la montmorillonite sodique (109).

Il y a une variation importante de la valeur de permittivité en allant de 100 Hz à 500 Hz, puis les valeurs se rapprochent pour (500 Hz, 1 KHz) et (10 KHz,100 KHz)

L'effet de l'intercalation du liquide ionique apparait clair vu le décalage du pic à une température plus basse (330K). L'écart le plus significatif entre les valeurs obtenues pour les deux montmorillonites sodique et modifiée est celui qui correspond à la mesure faite à la fréquence de 100Hz.

III.7.3.3 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 sodique et intercalée avec le liquide ionique.

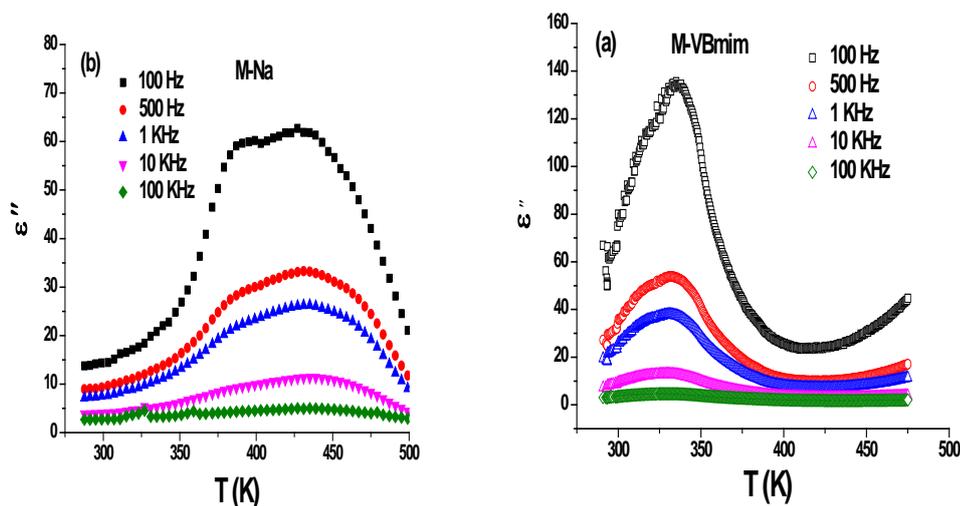


Figure III.18: la variation de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température pour différentes fréquences.

Fréquence	M-Na	M-VBMIM-Cl
100 Hz	62	133
500 Hz	33	53
1KHz	26	38
10 KHz	11	13
100 KHz	4.9	4

Tableau III.09 : Valeurs de la permittivité imaginaire (ϵ'') correspondant aux pics (427K, 334K) pour M-Na et l'argile modifiée respectivement.

Les mêmes remarques peuvent être tirées comme celles qu'on vient de citer pour le cas de la partie imaginaire. Les valeurs correspondant à l'argile modifiée sont toujours supérieures à celles de l'argile sodique entre 100Hz et 1KHz, on note une valeur double pour la fréquence de 100Hz. Les valeurs de la permittivité imaginaire sont presque les mêmes pour les fréquences de 10 et 100KHz.

III.7.3.4 Variation de la conductivité en fonction de la température à différentes fréquences

Pour tenter de déterminer les énergies d'activation liés aux sauts de porteurs de charges, nous avons représenté (Figure III.21) l'évolution de conductivité électrique en fonction ($\frac{1000}{T}$) de la montmorillonite sodique et celle intercalée par le liquide ionique.

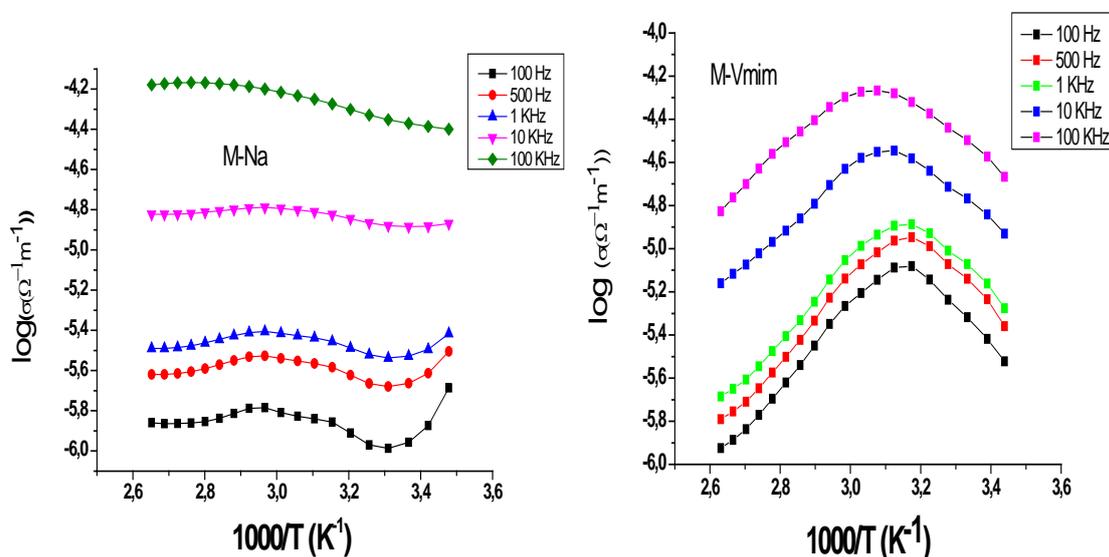


Figure III.19 –la variation de conductivité en fonction de température.

La conductivité suit la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / kT)$$

Ea: l'énergie d'activation

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{K_B T} = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{K_B T} \cdot \frac{1000}{1000} \Rightarrow \log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{2.3 K_B \cdot 1000} \cdot \frac{1000}{T}$$

$$\frac{E_a}{2.3 K_B \cdot 1000} = \text{pente et } K_B = 0.8631 \cdot 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$$

D'après le graphe qui représente la variation de la conductivité de la montmorillonite modifiée en fonction de la température pour différentes fréquences, on remarque deux comportements : une augmentation puis une diminution à partir d'une température que nous avons déterminé pour 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.11.

Ea(eV)					
	100Hz	500Hz	1KHz	10 KHz	100 KHz
M-Na	0.109	0.081	0.07	0.05	0.08
M-VBMIM-Cl	0.33	0.33	0.31	0.26	0.26

Tableau III.10: Energies d'activation.

L'énergie d'activation de la montmorillonite purifiée est très petite, celle de la montmorillonite modifiée est de l'ordre de 0.3eV. L'énergie d'activation pour la montmorillonite sodique a été calculée dans l'intervalle de $1000/T$ allant de 3.31 à 2.91. On note un accroissement de cette énergie lorsqu'on modifie l'argile par le liquide ionique.

III.7.3.5 Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

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.

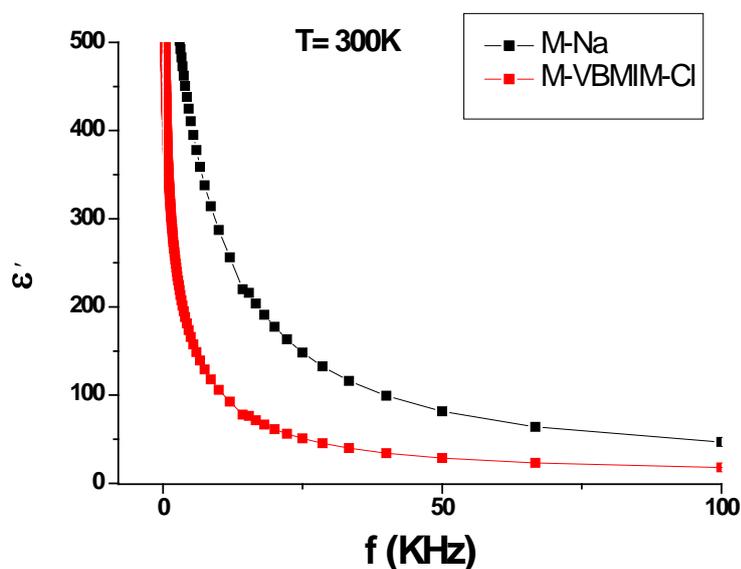


Figure III.20: Variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de fréquence, à température ambiante.

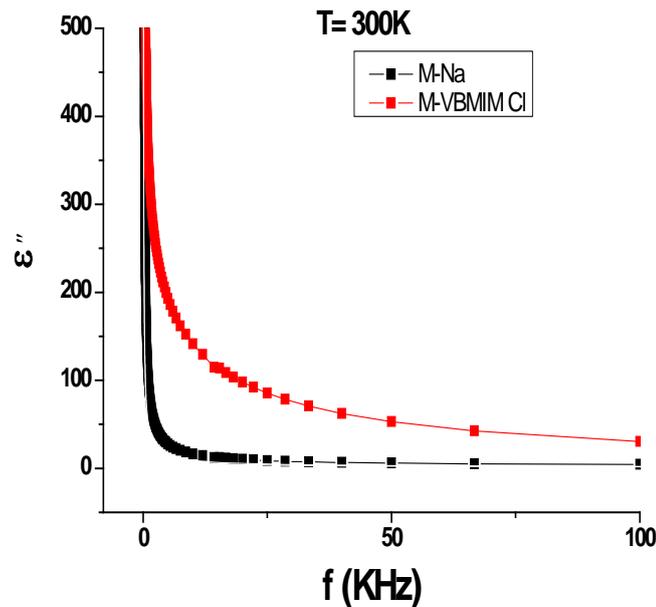


Figure III.21: Variation de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de fréquence, à température ambiante.

L'évolution des parties réelles et imaginaires sont des fonctions décroissantes de la fréquence, les valeurs atteintes à basse fréquence sont élevées. Si on augmente la fréquence, elles prennent des valeurs fixes en formant un plateau.

Elle est caractérisée par deux comportements distincts : une décroissance rapide pour les fréquences telles que $f(\text{KHz}) < 25$ puis on a un plateau. Ce changement de régime est, comme pour la conductivité, attribué aux charges libres, aux charges liées et aux phénomènes de charges d'espace. L'utilisation d'électrodes métalliques accroît les problèmes de transfert de charges à l'interface métal/argile. Il en résulte, au fur et à mesure que la fréquence diminue, une accumulation de charges d'espace et une augmentation de la capacité mesurée.

III.7.3.6 Variation de la partie réelle et imaginaire de la conductivité en fonction de la fréquence

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, tandis que σ'' représente la dissipation due à la vitesse finie des porteurs de charges et aux différentes pertes par dispersion [11].

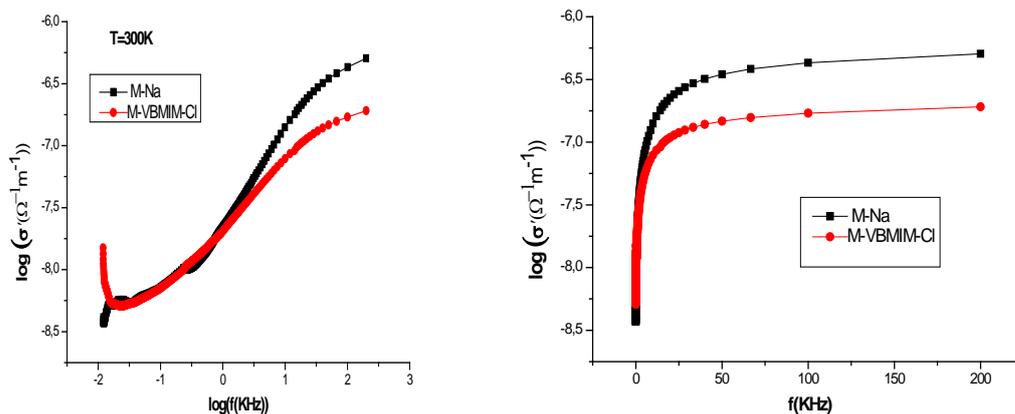


Figure III.22 : Variation de la conductivité réelle en fonction de fréquence, à température ambiante.

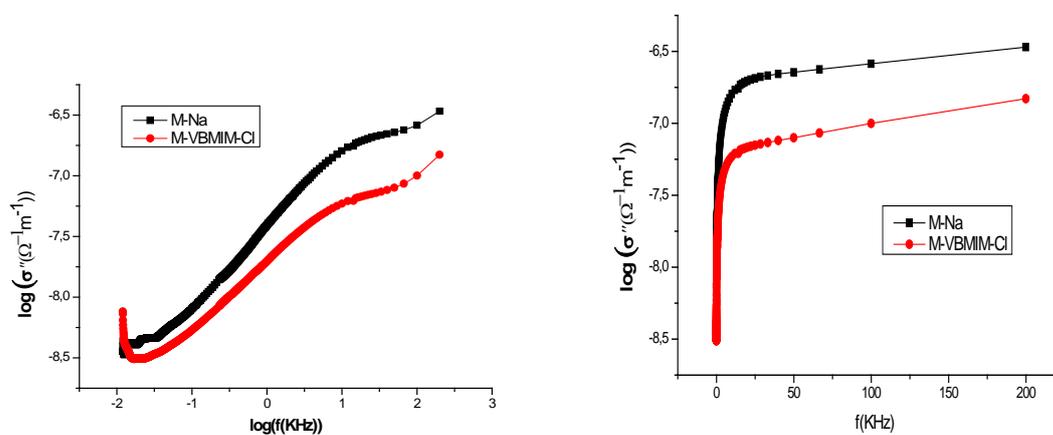


Figure III.23: Variation de la conductivité imaginaire en fonction de fréquence, à température ambiante.

Les figures (III.24; III.25) représentent la variation des conductivités σ' et σ'' en fonction de la fréquence en échelle logarithmique. On voit nettement sur ces figures que la conductivité croît en fonction de la fréquence. Nous retrouvons le comportement attribué aux charges liées. Ces dernières font apparaître à haute fréquence une conductivité de polarisation dont la variation en fonction de la fréquence est de la forme : $\sigma'(\omega, T) = A(T) \cdot \omega^{s(\omega, T)}$. Dans le domaine exploré $\log f : [-1, +1]$, le logarithme de la conductivité croît presque linéairement avec le logarithme de la fréquence. Si on admet cette approximation, on peut calculer le paramètre s , qui représente la pente des droites.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>.
- [2] Y. Chaker, H. Ilikti, M. Debdab, T. Moumene, El- H Belarbi, A. Wadouachi, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, *Journal of Molecular Structure* 1113 (2016) 182-190.
- [2] J. Sun Koo, N-S. Kwak, T. Sung Hwang, *Journal of Membrane Science* 423–424 (2012) 293–301.
- [3] T. Moumene *et al.*, « Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1065, p. 86–92, 2014.
- [4] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, et S. Bresson, « Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1083, p. 179–186, 2015.
- [5] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, 2004.
- [6] 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.
- [7] D.F. Montaña, H. Casanova, W. I. Cardona, L. F. Giraldo, *Materials Chemistry and physics*, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.06.027.
- [8] J. Madejova, M. Janek, P. Komadel, H. J. Hebert, H. C. Moog, FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, *Applied clay science*, vol. 20, p. 255–271, 2002.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour centre d'intérêt principal la préparation et l'application de bentonites modifiées par des liquides ioniques. Il s'agit de modifier la structure de la montmorillonite en intercalant des liquides ioniques dans le volume interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux et lui donner un caractère hydrophobe et organophile.

L'étude que nous avons conduite a d'abord consisté à traiter cette argile naturelle de manière à la purifier puis à la traiter de manière à échanger tous ses cations d'origine et la rendre homoionique (saturée par du sodium). Dans une étape qui suit, nous avons intercalé le liquide ionique à base de d'imidazolium (Chlorure de 1-méthyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium.) synthétisé au Laboratoire. Nous avons ensuite caractérisé toutes les montmorillonites ainsi obtenues par analyse chimique élémentaire, diffraction des rayons X, IR, ATG et Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC).

- L'analyse chimique a permis d'obtenir la formule chimique de notre argile et de vérifier qu'après échange nous sommes bien en présence d'une argile homoionique.
- Le calcul des distances basales (d_{001}) à partir de la diffraction des rayons X (DRX) montre bien l'intercalation du liquide ionique.
- Le spectre IRTF, dans la région $400-4000\text{ cm}^{-1}$ en mode ATR, de la montmorillonite étudiée présente bien les bandes caractéristiques des montmorillonites.
- L'analyse Thermogravimétrique (ATG) a permis la caractérisation de la dégradation thermique des matériaux et la détermination de leur stabilité.
- Les Caractérisations par Spectroscopie Infrarouge du liquide ionique sont données dans les trois différentes régions spectrales : $600-1300\text{ cm}^{-1}$, $1300-1800\text{ cm}^{-1}$, $2600-3500\text{ cm}^{-1}$.
- La Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC) montre clairement l'effet de l'intercalation du liquide ionique suite à la variation importante des paramètres électriques des montmorillonites sodique et modifiée.

Résumé :

L'objectif de cette étude est de préparer une montmorillonite modifiée en vue d'éventuelles applications. Cette argile a été intercalée par le liquide ionique : Chlorure de 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium. Plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre: la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge (IR), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), et la Spectroscopie de Relaxation Diélectrique.

Nos résultats ont montré que l'intercalation de l'argile avec le liquide ionique a un effet très important sur les propriétés physicochimiques de ces matériaux.

Mots clés : montmorillonite, liquide ionique, DRX, IR, ATG, spectroscopie diélectrique.

Abstract:

The objective of this study is to prepare and apply new modified montmorillonite. This clay has been intercalated by Chlorure de 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium ionic liquid. Different technical characterizations were used: X-ray diffraction (DRX), Infrared Spectroscopy (IR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Dielectric Spectroscopy.

Our results have shown that the intercalation of the clay with the ionic liquid has a very important effect on the physicochemical properties of these materials.

Key words: montmorillonite, ionic liquid, DRX, IR, TGA, Dielectric Spectroscopy.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير وتطبيق المونتموريونايت المعدل الجديد ، عن طريق اقحام هذه السائل الأيوني Chlorure de 1-methyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazol-3-ium داخل بنية الطين

تم استخدام عدد من تقنيات التوصيف: حيود الأشعة السينية (DRX) مطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) التحليل الوزني الحراري (TGA) , والتحليل عن طريق طيفية استرخاء العازل الكهربائي.

لقد أظهرت نتائجنا أن إقحام السائل الأيوني له تأثير مهم جدا على الخصائص الفيزيائية والكيميائية هذه المواد

الكلمات المفتاحية : المونتموريونايت ، السائل الأيوني ، DRX ، IR ، ATG ، التحليل الطيفي العازل