



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 Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle}. TABOUNI Hadjer Mimouna

M^{elle}. HAOUACHINE Anfal Remaissa

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Sujet :

**Étude des propriétés physico-chimiques des argiles modifiées
par de nouveaux liquides ioniques, pour utilisation dans
l'élimination des polluants inorganiques.**

Soutenu le : 16 Septembre 2020

Devant le jury :

Pr. BELARBI EL Habib	(Prof.)	Président	UNIV .Tiaret
Dr. DRISSI Mokhtaria	(M.C.A)	Examinatrice	UNIV .Tiaret
Dr. MOUMENE Taqiyeddine	(M.C.A)	Encadrant	UNIV .Tiaret

Année universitaire : 2019/2020

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

La personne dont j'ai bien aimé sa présence dans ce jour spécial, à l'homme de ma vie et mon exemple éternel, à l'homme qui m'a toujours soutenu, forgé et protégé, à ma source de bonheur j'espère que j'étais à la hauteur de tes espérances, à la mémoire de mon père disparu trop tôt.

À la personne qui peut remplacer tout le monde mais ne jamais être remplacé, à la lumière de ma vie, toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut ou exprimer ma gratitude, mon amour, à celle qui s'est sacrifiée pour me voir réussir et m'encourager durant toutes mes années d'études, ma mère, ma source d'efforts, merci.

À ma deuxième mère **ABBES Fatiha**, ma confidente, tu as été toujours présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait, je t'aime repose en paix.

À l'âme de ma mamie **ABBES Mbarkka**, la personne qui a laissé une graine de sagesse qui germe dans mon âme, ce n'est pas question de sang mais qui te tient la main le jour où tu en as plus besoin, repose en paix.

À l'âme de mes deux grands-parents : **OUARED Mohamed** et **TABOUNI Belgassem**.

À mes très chères grand-mères : **GUEMAIR Bakhta**, **MEKKI Mimouna**.

À mon très cher et unique frère : **Mohamed**.

À mes très chères sœurs qui m'aiment sans intérêt : **Dhoha**, **Khadidja**, **Mahdjouba et khadidja**, **Assia et Mélissa**.

À mes nièces : **Sophia et Razane**.

À mon binôme **HAOUACHINE Anfal Remaisa** pour sa patience.

À tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé au long de mon travail : **Abdellah**, **Ibrahim**, **Nourra** et **Nacira** surtout à mes très chers amis du club scientifique « **The Scientist Club** ».

À tous ceux qui m'ont sorti de l'ignorance et m'ont appris un mot, une phrase, une idée, une leçon dans ma vie.

À tous mes enseignants et en particulier : Mrs : **CHADELL.H**, **DAHOU.B**, **DEBDDAB.M**, **BOUHADJAR.L**, **MOUMENE.T**.

TABOUNI Hadjer Mimouna.

Dédicace

JE DEDIE CE TRAVAIL :

À MES CHERS PARENTS QUI ONT LARGEMENT
CONTRIBUES A MON EDUCATION ET A MON
ENSEIGNEMENT.

À MES CHERS FRERES : FAROUK, ISRAA, DOUAA,
ITHAR, POUR LEURS ENCOURAGEMENT ET SOUTIENT
MORAL.

À TOUTE LA FAMILLE HAOUACHINE, GOUDJIL, ET
HOCINE.

À TOUS LES ATHLETES DE SHAO LIN KUNG FU DE
MAHDIA.

À TOUTES MES copines.

HAOUACHINE ANFAL REMAISSA

Remerciement

Avant tous on remercie le bon dieu ALLAH le plus puissant et le miséricordieux qui nous a donné la patience, la force et la foi pour finir ce travail en cette période délicate que nous vivons et pour les challenges de chaque journée qui nous ont permis d'accomplir ce modeste travail.

Nos remerciements les plus vifs et sincères vont à nos parents : **OUARED Houaria**, **TABOUNI Tayeb** (paix a son âme) et **HAOUACHINE Missoum**, **GOUDJI Naima**, pour leurs soutien permanent.

Ce travail a été rendu possible grâce au soutien, patience, l'aide de notre promoteur **Dr MOUMENE Taqiyeddine**, qu'il soit particulièrement remercié de la confiance qu'il nous a accordé au long de ce mémoire, pour avoir suivi étape par étape le travail et était toujours à l'écoute, pour ses directifs, remarques et suggestions mais aussi par ses encouragements et sa disponibilité.

Tout d'abord on tient à remercier Mr **Pr BELARBBI EL-Habib**, directeur de laboratoire de recherche (**L.S.C.T.**) Université IBN KHALDOUN, Tiaret pour les conseils qu'il a pu nous prodiguer au cours de cette période et d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent à Mme. Dr **DRISSI Mokhtaria** pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nos vifs remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du département de chimie et le laboratoire de chimie de l'université **IBN KHALDOUN** Tiaret.

Enfin on tient à remercier vivement tous ceux qui ont participé de loin ou de près à l'élaboration de ce mémoire.

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisé sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours.

Table de matière

Introduction générale.....	1
Chapitre I (Recherche bibliographique)	
Partie A : Étude bibliographiques des liquides ioniques	
I.1.Introduction	3
I.A.1. Historique des liquides ioniques	4
I.A.2. Définition des liquides ioniques	4
I.A.3. Préparation et synthèse des liquides ioniques.....	5
I.A.3.1. Une réaction de quaternisation.....	6
I.A.3.2. Une réaction d'échange d'anion par métathèse.	6
I.A.3.1. la quaternisation du noyau imidazole.....	7
I.A.4. Nomenclature et acronymes des LIs	8
I.A.5. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	8
I.A.5.1. Température de fusion	8
I.A.5.2. La stabilité thermique des liquides ioniques	9
I.A.5.3. La viscosité et densité	10
I.A.5.4. La Solubilité et l'hydropscopie	10
I.A.5.4.a. Miscibilité à l'eau	10
I.A.5.4.b. Solubilité dans l'eau	10
I.A.5.4.c. Solubilité dans les solvants organiques	11
I.A.5.5. Toxicité et dangerosité	11
I.A.5.6. La conductivité.....	12
I.A.5.7. Les propriétés électrochimiques des LIs ET le dépôt électrolytique	12
I.A.6. Application des liquides ioniques	12
I.A.6.1. Application en synthèse organique et catalyse	13
I.A.6.2. Application en chimie analytique	14
I.A.6.2.1. L'extraction Liq-Liq et la Microextraction en phase liquide	14
I.A.6.3. Application en électrochimie	14
I.A.6.4. Application en chimie pharmaceutique.....	15
I.A.6.5. Application des LIs en la technologie des bioréacteurs.....	15
Partie B : Recherche bibliographiques sur les argiles	16
I.B.1. Définition des argiles	16
I.B.2. Les minéraux argileux.....	17
I.B.3. La composition générale des argiles	18
I.B.4. La structure des argiles	19
I.B.5. Classification des minéraux argileux	20
I.B.5.1. Les minéraux phylliteux.....	20

I.B.5.1.1. Les minéraux de type 1/1 (ou T-O)	21
I.B.5.1.1.a. Minéraux à couche di-octaédrique non hydraté	21
I.B.5.1.1.b. Minéraux à couche di-octaédrique hydraté	21
I.B.5.1.2. Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T)	22
I.B.5.1.3. Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O)	23
I.B.5.3. Les minéraux interstratifiés	23
I.B.6. Les principales familles (types) des minéraux argileux	24
I.B.6.1. La kaolinite n [(Si ₂ O ₅) Al ₂ (OH) ₄]	25
I.B.6.2. L'illite n [(Si _{4-n} Al _n O ₁₀) Al ₂ K _n (OH) ₄]	25
I.B.6.3. Les smectites	26
I.B.6.3.a. La montmorillonite n [(Si ₄ O ₁₀) (Al _{5/3} Mg _{1/3}) Na _{1/3} (OH) ₂]	27
I.B.6.3.a.1. La montmorillonite K10 et KSF	28
I.B.6.4.a. Bentonites calciques (Ben-Ca ²⁺)	29
I.B.6.4.b. Bentonites sodiques (Ben-Na ⁺)	29
I.B.6.4.c. Bentonites permutées	30
I.B.6.4.d. Bentonites activées	30
I.B.6.5 La vermiculite	31
I.B.7. Les propriétés physico-chimiques des argiles	31
I.B.7.a. Capacité de gonflement	31
I.B.7.b. Capacité d'échange cationique (CEC)	31
I.B.7.c. Propriétés colloïdales	31
I.B.8. Les minéraux associés aux argiles	32
I.B.8.a. Minéraux de composition chimique différente de celle de l'argile	32
I.B.8.b. Minéraux cristallisés ayant au moins un élément commun avec l'argile	32
I.B.9. Modification des argiles	33
I.B.9.1. Échange ionique	33
I.B.9.2. Activation des argiles	33
I.B.9.2.a. Activation thermique	34
I.B.9.2.b. Activation alcaline	34
I.B.9.2.c. Activation chimique aux acides	35
I.B.10. Méthode de purification des argiles	35
I.B.10.b. Traitement chimique	35
I.B.10.c. Traitement physique	36
I.B.11. Le domaine d'application des argiles	36
I.B.12. Les argiles intercalées	36
I.B.12.a. Argiles intercalées par des composés organiques	37
I.B.12.b. Argiles intercalées par des composés organométalliques	37

I.B.12.c. Argiles intercalées par des composés inorganiques	38
I.B.13. Le pontage.....	38
Références bibliographiques I.....	
Chapitre II (Les techniques de caractérisations)	
II.1. Introduction	39
II.2. Techniques d'analyses optiques	39
II.2.a. Spectroscopie Ultraviolet Visible.....	39
II.2.a.1. Analyse quantitative : loi de Beer-Lambert[3]	40
II.2.a.2. Le principe d'UV visible [4].....	41
II.2.a.3. Le domaine d'application	42
II.2.b. Spectroscopie infrarouge IR.....	43
II.2.b.2. Les applications de la Spectroscopie infrarouge FT-IR	44
II.3. Technique d'analyse morphologique	47
II.3.a. Diffraction des Rayons X (DRX).....	47
II.3.a.1. Le principe du fonctionnement de la Diffraction des rayons X.....	48
II.3.a.2. Le domaine d'application	50
II.4. Techniques d'analyse thermique	51
II.4.a. L'Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	52
II.4.a.1. Le principe d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	53
II.4.a.2. Principaux paramètres tirés de la courbe de DSC.....	53
II.4.a.2.1. Température de fusion T_f	54
II.4.a.2.2. Température de cristallisation T_c	54
II.4.a.2.3. Température de transition vitreuse T_g	55
II.4.a.3. Le domaine d'application	55
II.4.b. Analyse thermique gravimétrique / différentielle ATG/ ATD.....	57
II.4.b.1. Le principe (ATG).....	58
II.4.b.2. Phénomènes provoquant des changements de masse	59
II.4.b.2.1. Phénomènes physiques	59
II.4.b.2.2. Phénomènes chimiques.....	59
II.4.b.3. Le domaine d'application	60
II.5. la spectroscopie diélectrique	62
II.5.1. Principe physique de la spectroscopie d'impédance	62
II.6. Mécanismes de relaxation	63
II.6.1. Phénomènes de polarisation aux basses fréquences.....	63
II.6.2. Polarisation des électrodes	64
II.6.3. Constante diélectrique	65
II.7. Dispersion à basse fréquence (Low Frequency Dispersion – LFD)	65

II.8. Définition du facteur de pertes diélectriques ($\tan\delta$)	65
II.9. Relaxations du type Debye	66
II.11. Relation de Davidson-Cole	66
II.12. Relation de Havriliak-Negami	66
II.13. Le domaine d'application	67
II.14. Une conclusion	68
Références Bibliographiques II.....	
Chapitre III (Modification et Caractérisation de l'argile/Liquide Ionique)	
III.1. Introduction	69
III.2. La préparation des échantillons	69
III.2.1. Les argiles utilisées	69
III.2.1.a. Les argiles commercialisées	69
III.2.1.b. Les argiles locales	69
III.2.2. Les liquides ioniques utilisés	70
III.3. L'analyse des argiles locales brutes	71
III.4. La purification des argiles locale (M'zila et Bentonite)	73
III.4.1. Lavage (élimination des sels résiduels)	73
III.4.1.1. Le processus de la purification par sédimentation	73
III.5. La modification des argiles (le processus d'intercalation)	74
III.5.1. Préparation des échantillons	75
III.6. Caractérisation radio-cristallographique des argiles intercalées (discussion des résultats)	77
III.7. Comparaison des résultats	84
Conclusion générale	85
Les perspectives	86
.....	Résumé
.....	
.....	Abstract
.....	
.....	الملخص
.....	

Liste des figures

Chapitre I

Fig. I. 1.Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques	4
Fig.I. 2.La méthode fondamentale pour la préparation d'un sel ionique	Erreur ! Signet non défini.
Fig.I. 3.Résumé pour les constituants de l'argile en général	17
Fig.I. 4.Représentation d'une couche octaédrique	18
Fig.I. 5.Représentation d'une couche tétraédrique.....	18
Fig.I. 6.Structure Octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.....	19
Fig.I. 7.La représentation de la structure des phyllosilicates	20
Fig.I. 8.Structure des différentes argiles phylliteuses	21
Fig.I. 9.Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.....	22
Fig.I. 10.Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres Alumineux d'un minéral de type TOT	22
Fig.I. 11.Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres Alumineux d'un minéral de type TOTO.....	23
Fig.I. 12.Schéma de la particule de kaolinite	24
Fig.I. 13.Schéma de la particule d'illite Disymétrique	25
Fig.I. 14.Schéma de la particule de montmorillonite	26
Fig.I. 15.Schéma de la structure multi –échelles des argiles.....	27
Fig.I. 16.Photographies au Microscope Electronique à Balayage des argiles (Mitchell, 1976).	27
Fig.I. 17.Les étapes essentielles pour obtenir une poudre argileuse (brute) fine	34
Fig.I. 18.Rôle des argiles dans l'environnement.....	36
Fig.I. 19.Schéma de pontage des argiles	38

Chapitre II

Fig.II. 1.Schéma représentatif d'un spectromètre UV-Vis.....	39
Fig.II. 2.Exemple d'un système à deux niveaux énergétique.....	40
Fig.II. 3.Schéma de principe de lecture d'un échantillon en UV-visible (le trajet optique).....	41
Fig.II. 4.Spectre UV-visible d'une molécule	42
Fig.II. 5. Représentation des types de potentiels d'un champ de force.....	43
Fig.II. 6.Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier	44
Fig.II. 7.Schéma de principe d'un spectromètre	45
Fig.II. 8.Exemple d'identification des groupes caractéristiques du Butyaldehyde à l'aide d'un spectre IR.....	46
Fig.II. 9.Exemple d'identification des groupes caractéristiques du Butyaldehyde à l'aide d'un spectre IR.....	47
Fig.II. 10. Le spectre électromagnétique.....	47
Fig.II. 11.Schéma de détermination de la loi de Bragg.....	49

Fig.II. 12. Schéma représentant les distances inter-lamellaires observées aux petits angles (small-angle X-ray scattering, SAXS) et les distances inter-chainées détectées aux grands angles (wide-angle X-ray scattering, WAXS) pour la trilaurine.....	50
Fig.II. 13.Spectre des Rayon X des trois liquides ioniques.....	51
Fig.II. 14.Schéma descriptif de la technique DSC	52
Fig.II. 15.Les deux technologies d'appareil de DSC	53
Fig.II. 16. Pic de la température de fusion	53
Fig.II. 17.Pic de température de cristallisation.....	54
Fig.II. 18.Allure de température de transition vitreuse	54
Fig.II. 19. La courbe de la DSC	55
Fig.II. 20.Thermogramme de DSC de liquide ionique ([M(CH ₂)IM ₂ +] [2I-])	56
Fig.II. 21.Thermogramme de DSC de LI ([M(CH ₂) ₃ IM ₂ +] [2PF ₆ -])	56
Fig.II. 22.Principe du dispositif expérimental ATG.....	58
Fig.II. 23. Le dispositif de l'analyse thermique ATG et ATD couplé (site du centre national des recherches scientifiques en sciences de matériaux	59
Fig.II. 24. La courbe de l'ATG	60
Fig.II. 25.Diagramme d'ATG, DTG et DSC de liquide ionique ([M(CH ₂)IM ₂ +] [2PF ₆ -]).....	61
Fig.II. 26.Les variations de la perte de masse(%) de la montmorillonite en fonction de la Température (°C) à l'état brute et avec le LI.....	62
Fig.II. 27.Représentation schématique des différents types de polarisation	63
Fig.II. 28.Représentation du mécanisme de polarisation interfaciale et accumulation des charges à l'interface électrode-matériau	64
Fig.II. 29. Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance	66
Fig.II. 30.Variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour différentes Températures pour un LI.....	67

Chapitre III

Fig.III. 1.la structure des nouveaux liquides ioniques ZIL2/ZIL5	70
Fig.III. 2.Diffractionogramme des RX de la bentonite brute	71
Fig.III. 3.Diffractionogramme des RX de M'Zila brute.....	72
Fig.III. 4.Agitation constante de l'argile dans l'eau distillée	73
Fig.III. 5.Diffractionogramme des RX de la bentonite brute/Purifiée	74
Fig.III. 6.Diffractionogramme des RX de la Mnt-M'Zila brute/Purifiée.....	75
Fig.III. 7.l'agitateur horizontal utilisé pour la préparation des mélanges Argile/liquides ioniques.....	76
Fig.III. 8.Diffractionogramme des RX de la Mnt-KSF modifiée par LIs (ZIL2/ZIL5)	78
Fig.III. 9. Diffractionogramme des RX de la Mnt-K10 modifiée par LIs (ZIL2/ZIL5)	79
Fig.III. 10. Diffractionogramme des RX de la bentonite modifiée par LIs (ZIL2/ZIL5).	81
Fig.III. 11.Diffractionogramme des RX de la Mnt-M'zila modifiée par LIs (ZIL2/ZIL5).....	83

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau.I. 1. Quelques exemples sur les structures des anions les plus utilisés	5
Tableau.I. 2. Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations	8
Tableau.I. 3. Valeurs de températures de décomposition de quelques LIs	9
Tableau.I. 4. Miscibilité des liquides ioniques dans quelques solvants	11
Tableau.I. 6. les différentes caractéristiques physicochimiques de ces argiles	28
Tableau.I. 7. Classification des principaux groupes des minéraux argileux	29
Tableau.I. 8. Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia)	30

Chapitre II

Tableau.II. 1. Les plages d'absorption des principales liaisons	45
---	----

Chapitre III

Tableau.III. 1. Quelques propriétés chimiques de la Montmorillonite K10/KSF	69
Tableau.III. 2. La liste des pics de la bentonite brute est la suivante	71
Tableau.III. 3. La liste des pics de la Mnt-M'zila brute est la suivante	72
Tableau.III. 4. Les quantités des argiles avant et après la purification	74
Tableau.III. 5. La liste des pics de la bentonite purifiée est la suivante	74
Tableau.III. 6. La liste des pics de M'zila purifiée est la suivante	75
Tableau.III. 7. Les quantités récupérées des mélanges (LI/ Argile)	76
Tableau.III. 8. Distance intercalaire de la KSF modifiée	78
Tableau.III. 9. Distance intercalaire de la K10 modifiée	80
Tableau.III. 10. Distance intercalaire de la bentonite modifiée	81
Tableau.III. 11. Distance intercalaire de la Mnt-M'zila modifiée	84

Liste des abréviations

LI : Un liquide ionique

LIs : Les liquides ioniques

ZIL2: 3-(1, 3-diethyl-1*H*-imidazol-3-ium-4-yl) propanoate.

ZIL5: 3-(1, 3-dipentyl-1*H*-imidazol-3-ium-4-yl) propanoate.

T-O : couche tétraédrique /octaédrique

T-O-T : couche tétraédrique /octaédrique /tétraédrique

T-O-T-O : couche tétraédrique /octaédrique /tétraédrique /octaédrique

Mnt : La montmorillonite

Bent : La bentonite

Ben-Ca²⁺ : **Bentonites calciques**

Ben-Na⁺ : **Bentonites sodiques**

CEC : **Capacité d'échange cationique**

CaCO₃ : La calcite

[Ca, Mg] CO₃ : la Dolomite

DRX : diffraction de rayons X.

UV : Spectroscopie Ultra-violet.

IR : Spectroscopie Infrarouge.

DSC : Analyse thermique différentielle.

Introduction générale

Introduction générale

L'environnement a envahi la vie quotidienne partout dans le monde, nous vivons dans un monde fini, ce qui se passe dans notre environnement anthropique a connu un véritable bouleversement, voire même un essor titanesque, la pollution des sols, d'eaux ou même de l'air sont produit soit accidentellement ou volontairement par des produits chimiques ou agricoles présente aujourd'hui un intérêt particulier au niveau industriel. En retour, une curiosité innée chez l'homme incite les chercheurs à identifier et éliminer tout ce qui mène à un déséquilibre au niveau d'écosystème afin d'améliorer les méthodes de dépollution au palier national comme sectoriel.

Depuis la construction des premiers abris, l'argile semble avoir été l'un des grands secours pour l'être humain, elle est non nocive pour l'homme, efficace, peu coûteuse et écologique. Dans un milieu aqueux on trouve surtout les argiles grâce à leur propriétés physico-chimiques tels que leurs surfaces spécifiques, leurs capacités d'échanges et large domaines d'absorptions ioniques, de nombreux travaux ont mis à contribution ces propriétés pour traiter cette pollution.

La chimie verte, apparue au début des années quatre-vingt-dix, a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques qui réduisent ou éliminent l'utilisation des produits toxiques et la synthèse de substances dangereuses.

Récemment, une nouvelle classe de solvant a apparu, les liquides ioniques qui représentent une génération de solvants verts entièrement composés d'ions utilisés dans les domaines des réactions organiques, des technologies de séparation, des dispositifs électrochimiques.

Notre travail se résume à la préparation et l'intercalation des argiles commercialisées (**Mnt-KSF/K10**) et locales (**Bentonite de Maghnia** et la **Mnt-M'Zila**) modifiées par deux nouveaux liquides ioniques non toxiques notés : **ZIL5 /ZIL2**.

Ce mémoire est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre (**I**) se compose de deux parties :

- La première partie (**Partie A**) correspond à l'étude bibliographique des liquides Ioniques, la synthèse organique, plus leurs propriétés et large domaine d'application.
- La deuxième partie (**Partie B**) est consacrée à l'étude bibliographique des argiles, classifications, leurs structures et propriétés argileuses.

Le deuxième chapitre (**II**) est consacré pour les différentes techniques de caractérisation optiques (**UV** visible, **IR** Infrarouge), morphologique (**DRX**), thermiques (**ATG/DTG** et la **DSC**) et l'étude diélectrique ainsi que leurs principes, leurs appareillages et les diverses informations qu'on peut tirer de ces méthodes.

Enfin le dernier chapitre (**III**) nous présenterons l'étude expérimentale, la modification (Intercalation) des argiles commercialisées (Mnt-(**KSF/K10**), la **bentonite** de *Maghnia*, et la montmorillonite **M'Zila** de *Mostaganem*, par de nouveaux liquides ioniques non toxiques, puis on aborde une étude structurale par diffraction des **RX** pour assurer l'intercalation adéquate des deux liquides ioniques dans l'espace inter-lamellaire.

À la fin de ce travail, une conclusion générale reflète les résultats les plus importants qu'on a eus.

Chapitre I

Recherche bibliographique

I.1. Introduction

Tout grand progrès scientifique est né d'une certaine audace imaginative. Beaucoup de produits toxiques et cancérigènes ont fait surfaces ces derniers siècles sur le marché et dans notre quotidien, c'est pour cette cause que les chimistes ont tenté d'y remédier en cherchant des solvants tout aussi efficaces et moins dangereux. C'est déjà au XIXe siècle que remontent les premières recherches [1]. En effet ces travaux ont pu apporter la découverte d'une nouvelle classe de solvant moins polluante et ininflammable appelé les liquides ioniques. Récemment, ces LIs ont suscité un intérêt considérable en tant que nouveaux solvants verts dans différents secteurs tell que des réactions organiques, catalytiques ou même biochimiques, la chimie des matériaux, l'électrochimie...etc. Ils ont des propriétés intrinsèquement utiles, comme leur volatilité négligeable, une grande stabilité thermique, un faible point de fusion, une large gamme de miscibilité contrôlée avec plusieurs composés.

Nous sommes dans l'âge d'or de la géologie, l'homme, l'environnement et sa gestion sont devenus une affaire de survie quasi quotidienne, les dernières technologies ont apporté de nouveaux éléments, à la fois dans la perspective de l'observation et dans celle de la recherche et de l'analyse des composants de la matière, Argiles, Roches et sédiments, sont l'évolution.

Les minéraux argileux ont des propriétés remarquables pour arriver à limiter les mobilités des polluants dans l'environnement, ils sont principalement constitués de plusieurs et diverses sols tels que sables, granulats...etc.

L'argile est l'un des matériaux les plus utilisés dans plusieurs domaines comme les caractérisations microbiologiques, les effets thérapeutiques, dermatologiques et d'autres objets décoratifs.

En premier temps, nous allons aborder au cours de ce premier chapitre deux parties :

La première partie (**Partie A**) correspond à l'étude bibliographique des liquides Ioniques, la synthèse organique, plus leurs propriétés et large domaine d'application.

La deuxième partie (**Partie B**) est consacrée à l'étude bibliographique des argiles, classifications, leurs structures et propriétés argileuses.

Partie A : Étude bibliographiques des liquides ioniques

I.A.1. Historique des liquides ioniques

Le défi le plus déterminant en chimie est le développement des procédés plus écologiques et plus efficaces, que l'on peut traduire par des processus durables, en 1914 le premier matériau répond à la notion des liquides ioniques lors de la réaction de Friedel - Craft entre un benzène et un chloro-méthane catalysé par l'acide de Lewis, $AlCl_3$, une phase apparaît appelé « Red Oil ».

Plus tard le Pr. Jerry Atwood et grâce à la technique de spectroscopie RMN l'identifier. En 1951, Hurley et al [2] ont réalisé la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate dans le développement de l'électrodéposition de l'aluminium à basse température.

Le domaine principal d'utilisation des LIs était en électrochimie depuis 1970 vers 1980, Depuis 1990 jusqu'à présent le nombre de publications traitant dans ce domaine de recherche a augmenté de façon exceptionnelle [3]. Néanmoins, on peut se poser la question quelles sont les raisons pour lesquelles les liquides ioniques sont un sujet aussi actuel dans la communauté scientifique. La réponse réside dans la structure de ce dernier.

Ces nouveaux composés ont connu une véritable progression de la part de nombreux chercheurs dans des différents domaines due à leurs propriétés physico-chimiques et multiples applications comme en synthèse et catalyse en tant que solvant organique, génie des procédés et récemment dans le domaine des sciences séparatives : l'extraction liquide-liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire [4].

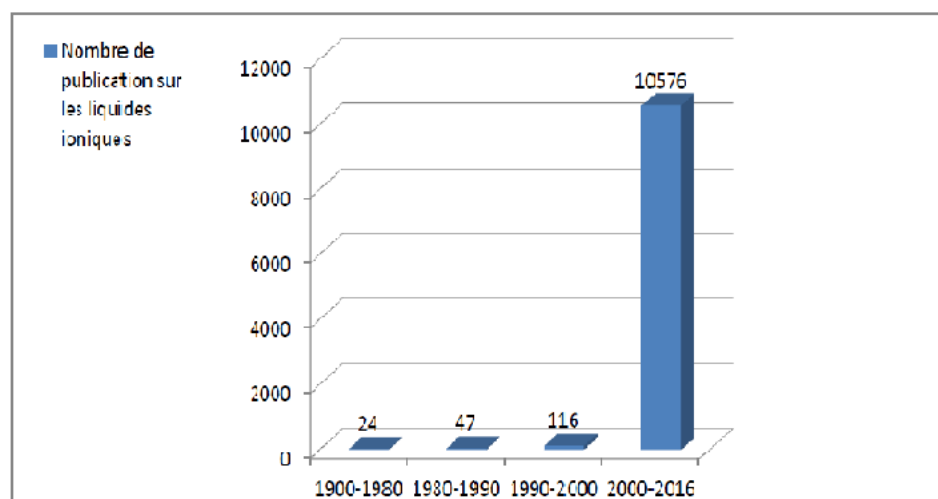


Fig. I. 1 Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques [4]

I.A.2. Définition des liquides ioniques

Les Liquides Ioniques sont connus sous différentes appellations : sels fondus (**Molten Salts**), sels organiques liquides (**Liquid Organic Salts**) [5] et aussi composants organiques fondus (**Molten organic compounds**). Constitués d'un cation organique associé à un anion de nature soit organique ou inorganique [6, 7] :

Liquide ionique = Cation (organique) + Anion (Inorganique Ou Organique)

- **Les anions inorganiques :** l'anion hexafluorophosphate (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) qui sont les plus utilisés en chimie organiques.
- **Les anions organiques :** comme les anions fluorés (CF_3CO_2^-) qui sont très utilisés en catalyse organométallique, anions dérivés sulfoniques comme (CF_3SO_3^-) qui sont très étudiés pour leur stabilité thermiques.

Les cations des **LIs** sont souvent volumineux et dissymétriques afin de gêner les empilements cristallins et diminuer la température de fusion. Les plus classiques sont les ammoniums ou phosphoniums quaternaires, mais de nombreux LIs sont des hétéroaromatiques comme les alkyls pyridiniums, les alkyls triazoliums ou les alkyls pyrrolidiniums, En revanche les plus étudiés sont à base d'imidazoliums.

Les **LIs** présentent une stabilité thermique (400°C) [6], liquide à température ambiante dont un point de fusion inférieur à 100°C (dans certains cas 80°C) [7] car généralement les sels usuels contiennent un point de fusion élevé prenant exemple le chlorure de sodium **NaCl** ($T_f=806^\circ\text{C}$).

Tableau.I. 1. Quelques exemples sur les structures des anions les plus utilisés

Anions Inorganiques	Anions Organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	CH_3CO_2^- , CH_3SO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (=OTs)
NO_3^- , ClO_4^-	CF_3CO_2^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$
$\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}^-$, $\text{Al}_x\text{Et}_x\text{Cl}_{(2x+1)}^-$	CF_3SO_3^- (=OTf)
CuCl_2^- , AuCl_4^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^-	$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (=NTf2)
	BR_4^- , R_3BOH^-

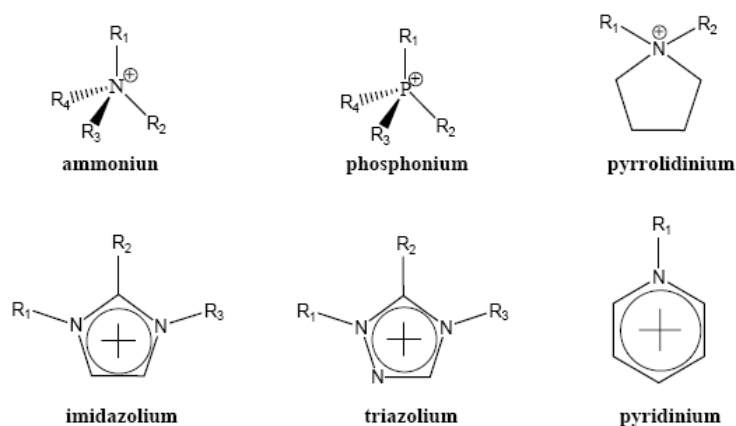


Fig.I. 2. Quelques exemples sur les structures des cations les plus utilisés

I.A.3. Préparation et synthèse des liquides ioniques

Le premier liquide ionique fut découvert en 1914, pendant la Première Guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs [8], les premiers résultats publiés sur leurs synthèse était en 1960 en utilisant l'imidazole et la pyridine par les chercheurs Varma, Atkins et *al*, ils ont montré que l'association de cations et anions mène à une synthèse de LIs qui s'effectue en deux étapes :

I.A.3.1. Une réaction de quaternisation afin d'obtenir le cation (la quaternisation du noyau imidazole).

I.A.3.2. Une réaction d'échange d'anion par métathèse.

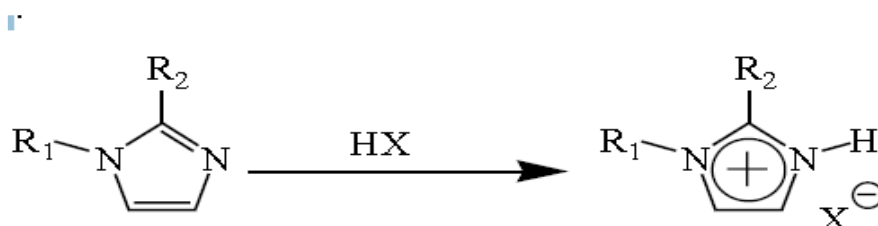
Nous partons par l'illustration d'un exemple d'imidazole :

I.A.3.1. la quaternisation du noyau imidazole

Il s'agit d'une substitution nucléophile, les halogénoalcane les plus utilisés sont les chloroalcane, les bromoalcane, et les iodoalcane. La réaction sera plus rapide dans l'ordre :



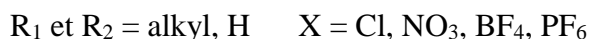
La longueur de la chaîne influencera aussi la vitesse, plus la chaîne est longue, la vitesse diminue [9]. Cette étape est effectuée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique [10] qui donne un LI instable.



I.A.3.2. Une réaction d'échange d'anion

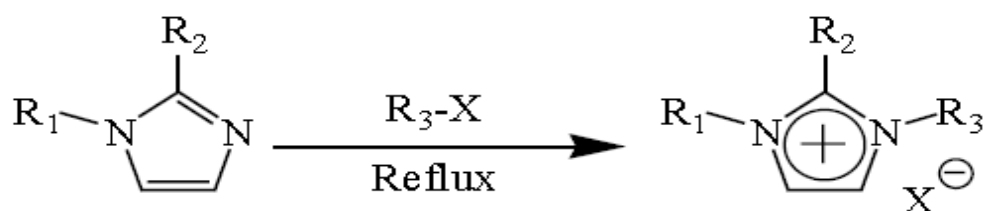
Dans cette étape, on peut changer par métathèse l'anion obtenu par la quaternisation (l'anion halogénure résultant d'halogène de l'halogénoalcane), afin d'obtenir le couple cation-anion qui est stable.

La préparation du cation est effectuée par protonation en milieu acide ou par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.



La substitution nucléophile d'halogénures d'alcane par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants [1], Cette méthode a l'avantage d'utiliser de

s réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes [11][12].



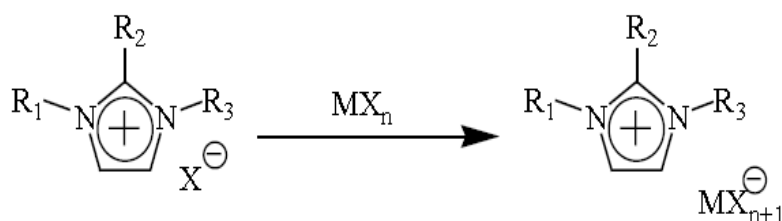
R_1, R_2 et $\text{R}_3 = \text{alkyl}$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTf}$ ou OTs

Par contre la réaction d'échange d'anion se divise en deux catégories :

- traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis.
- ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique [1][12].

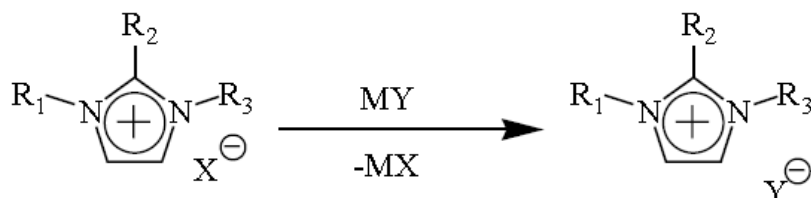


R_1, R_2 et $\text{R}_3 = \text{alkyl}$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

$\text{M} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Zn}$

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres. Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique [1][12]



R_1, R_2 et $\text{R}_3 = \text{alkyl}$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$



Cette réaction conduit aux LI avec de hauts rendements et une très bonne pureté.

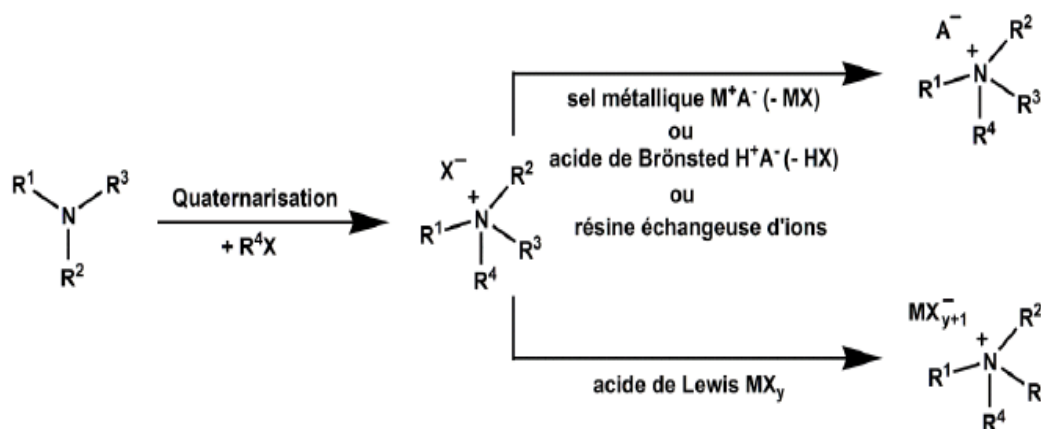


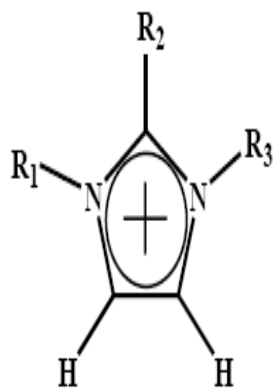
Fig.I. 3. La méthode fondamentale pour la préparation d'un sel ionique

I.A.4. Nomenclature et acronymes des LIs

La dénomination des cations imidazolium ($R_1R_2R_3IM$) est présentée dans le tableau suivant

[13] :

Tableau.I. 2. Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations



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

I.A.5. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

La particularité des liquides ioniques est donc la possibilité de modifier leurs propriétés en jouant à la nature du couple (Cation / Anion). Une sélection approfondie de ces ions favorisera le choix d'un milieu réactionnel ionique adéquat approprié pour les synthèses organiques et les applications électrochimiques [1][14].

I.A.5.1. Température de fusion

Le critère fondamental pour la valorisation d'un liquide ionique est son point de fusion qui est inférieur à 100°C et il est difficile à déterminer selon la composition chimique. Les principaux facteurs qui influent sur le point de fusion des LIs sont [15]

- La distribution de charge sur les ions, la et des anions.
- La symétrie des ions. les interactions de Vander-Waals et la possibilité de formation d'une liaison hydrogène.

I.A.5.2. La stabilité thermique des liquides ioniques

Les sels organiques sont thermiquement stables, ils ont un large domaine de température qui peut atteindre quasiment 400 °C, en effet cette stabilité est lié à la nature et la structure de l'anion (la nucléophilie), certain auteurs ont pu confirmer que l'augmentation de la taille de l'anion diminue la température de fusion [16], ou ces anions génèrent les interactions intermoléculaires les plus faibles en provoquant des températures de décomposition plus élevées dans cet ordre [17][18] :



Quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente [19]. En outre, les substituants alkyles ramifiés sur le cation abaissent la température de décomposition, qui a souvent lieu entre 350 et 400 °C [1], cette stabilité thermique est relativement élevée.

Il est établi que les mesures initiales effectuées par la DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) seul ne suffisaient pas à déterminer la stabilité thermique. Cependant que l'analyse de l'ATG (Analyse thermogravimétrie) apporte une meilleure évaluation plus valable de la perte de poids due à la distillation d'agents alkylants volatils ou d'autres produits de décomposition [20][21] .

Le tableau ci-dessous illustre quelques températures de décomposition thermiques de certain LIs [3].

Tableau.I. 3. Valeurs de températures de décomposition de quelques LIs

[RMIM+][X-]	Température de décomposition
[EMIM+][Cl-]	285
[EMIM+][BF4-]	391
[EMIM+][PF6-]	-
[EMIM+][Tf2N-]	417
[BMIM+][Cl-]	254
[BMI][BF4-]	403
[BMIM+][PF6-]	349

En revanche la présence des impuretés influe sur certaines mesures, par exemple, en tant que catalyseur dans les réactions de décompositions.

I.A.5.3. La viscosité et densité

Les liquides ioniques sont des liquides visqueux, ils sont plus visqueux que la plupart des solvants moléculaires organiques classiques, pour un même cation, la viscosité diminue selon l'anion dans l'ordre suivant : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{NTF}_2^-$ [20]. Les alkyles portés par le cation influent sur la viscosité par les interactions de type Van Der Waals [22][23], La délocalisation de la charge sur l'anion paraît favoriser une viscosité faible par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation (exemple de l'anion NTf_2^-) [24, 25].

La densité des sels organiques fondus paraît être l'une des propriétés physiques la moins sensible aux variations des températures.

En général la majorité des LIs présente des densités plus grandes entre (1,2-1,5) (g.cm⁻³) à 25 °C comparant à celle de l'eau qui est (0,9) (g.cm⁻³), cette propriété physique semble la moins sensible aux variations de température, en effet elle dépend du type de cation et anion [12, 22], elle diminue de façon linéaire avec la longueur de la chaîne alkyle du cation [26]. En outre, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité [27].

I.A.5.4. La Solubilité et l'hygroscopie

Les LIs ont le pouvoir de solvatation des produits organiques, inorganiques et également organométalliques, ils sont liquides sur une large zone de température.

Les LIs ont la propriété hygroscopique, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber de l'eau contenue dans l'atmosphère [28], qui est en interaction par les liaisons hydrogènes avec l'anion. La force des interactions hydrogènes entre l'anion du LI et l'eau augmente suivant l'ordre [22]



I.A.5.4.a. Miscibilité à l'eau

La miscibilité à l'eau est liée à la nature de l'anion, donc ils peuvent être classés en deux catégories [12] :

- LIs basés sur PF_3^- , TF_2N^- , BF_4^- sont hydrophobes.
- LIs basés sur NO_3^- , CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , Br^- , Cl^- sont miscibles à l'eau.

L'hydrophobicité dépend de la longueur de l'alkyle porté par le cation. LIs qui sont composés des anions BF_3^- ou CF_3SO_3^- combiné à des cations Imidazolium qui comporte quatre carbones ou moins dans la chaîne alkyle latérale sont miscible à l'eau [12].

I.A.5.4.b. Solubilité dans l'eau

Les LIs se répartissent en deux catégories dites hydrophobes et hydrophiles, c'est deux caractères présentent un paramètre important pour le processus de la solvatio

Les LIs à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe).

Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau. Des travaux étaient faits, pour prévoir la solubilité mutuelle des liquides ioniques et l'eau[12].

L'hydrophobicité dépend de la longueur de l'alkyle porté par le cation. Les LIs qui sont composés des anions BF_3^- ou CF_3SO_2^- combiné à des cations Imidazolium qui comporte quatre carbones ou moins dans la chaîne alkyle latérale sont miscible à l'eau[19].

I.A.5.4.c. Solubilité dans les solvants organiques

La solubilité est la capacité d'une substance à se dissoudre dans une autre dans ce cas elle dépend de la nature des espèces ioniques (LIs), plus le solvant organique est polaire, plus il dissout le LI[22], C'est-à-dire qu'ils sont miscibles avec tous les solvants (les alcools, les cétones, le THF, le dichlorométhane) ayant une constante diélectrique supérieur à 7 [23], les LIs sont non miscibles avec les alcanes, le toluène et dioxane vu à leurs constante diélectrique faible[22].

Le tableau ci-dessous illustre quelques exemples :

M = Miscible, I = Immiscible, MeOH = Méthanol, ACN = Acétonitrile, THF = Tétrahydrofurane, EtOAc = Acétate d'éthyle, Acet = Acétone.

Tableau.I. 4. Miscibilité des liquides ioniques dans quelques solvants

Liquide ionique		Solvant ^a					
		Eau	MeOH	ACN	THF	EtOAc	Acet
EMIM	PF_6^-	M	M				M
	CH_3SO_3^-	M		M			M
	CF_3CO_2^-				M	PM	
	CF_3SO_3^-	I			M	M	
	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	I	M	M			
BMIM	Cl^-	M					
	PF_6^-	I	M				M
	I^-	M					
	CH_3SO_3^-	M		M			M
	BF_4^-	M	M			M	I
	CF_3CO_2^-				M	M	
	CF_3SO_3^-	I	M	M			
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	I	M	M				

I.A.5.5. Toxicité et dangerosité

Les liquides ioniques sont utilisés comme des solvants verts, certains d'eux sont toxiques et d'autres non toxiques, La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue, leur purification s'avère difficilement, Cependant, cette classe de solvant a été avérée qu'ils sont ininflammables, moins polluantes et non volatiles. Par ailleurs ils permettent de limiter les dangers, même à des températures élevées et en présence d'oxygène où il y a un risque d'auto-inflammation.

I.A.5.6. La conductivité

Grâce à les interactions entre les ions, les LIs présentent une grande conductivité ionique[29], cette mobilités entres les ions amène à une diminution de la conductivité, et par ceci la conductivité est inversement proportionnelle à la viscosité.

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

(η) viscosité, (M_W) masse molaire, (N_A) nombre d'Avogadro, (F) nombre de faraday, (d) densité, ($0 < \gamma < 1$) degré de dissociation, (r_a , r_c respectivement) rayon de l'anion et du cation, (ζ_a , ζ_c respectivement) facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation.

L'existence d'un lien entre la taille ou la nature de l'anion et la conductivité est polémique. D'une manière générale, une augmentation de la taille du cation induit a une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros[30]

imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

I.A.5.7. Les propriétés électrochimiques des LIs ET le dépôt électrolytique

Ces espèces dites électrolytes liquides sont composés uniquement d'ions (mobilité) qui conduit à une grande conductivité par conséquent ça va nous amener à une stabilité électrochimique large qui peut aller de 3V jusqu'à 6 V [3][31], en notant que ces propriétés ont été découvertes dans le domaine des piles à combustibles[31], mais aussi en tant que milieu pour le dépôt électrolytique de métaux. Exemple : le dépôt électrolytique de l'aluminium est réalisable dans les LIs [32].

I.A.6. Application des liquides ioniques

Aujourd'hui, la majorité des travaux originaux utilisent des liquides ioniques, ces fluides ioniques ont été identifiés dans plusieurs domaines comme solvants verts puissants et irremplaçables (un impact environnemental), la chimie organique, catalyse, l'électrochimie (l'électrolyte) afin de découvrir les nouvelles sources d'énergie comme les cellules photovoltaïques, science des matériaux... etc.

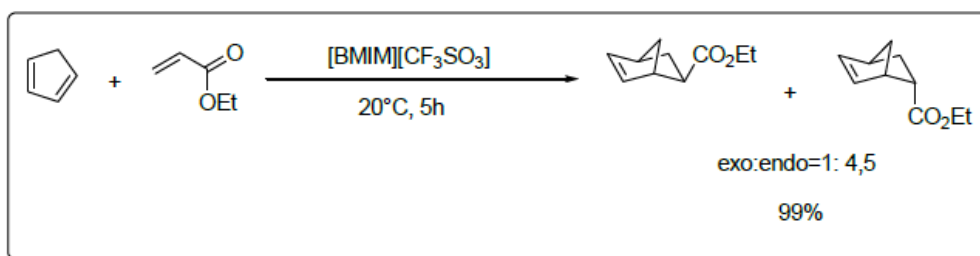
Ils sont aussi utilisés comme solvants dans la synthèse de matériaux, et plus particulièrement de matériaux nanostructurés : oxydes mésoporeux, nanoparticules métalliques ou particules anisotropes (nanofeuillets ou nanorods)[33].

I.A.6.1. Application en synthèse organique et catalyse

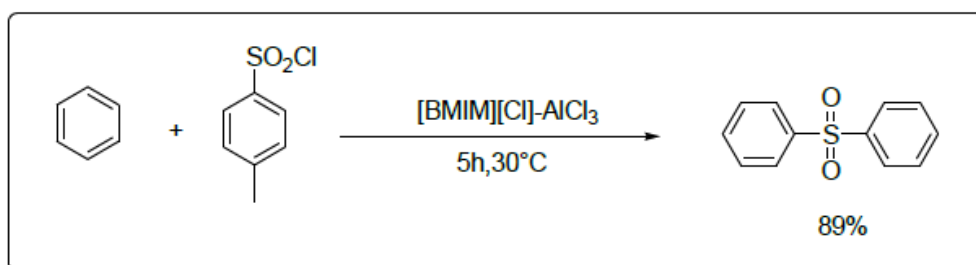
Vu que la pollution environnementale créée par les produits chimiques et les secteurs industriels énergétiques ont augmenté, les chercheurs ont essayé d'élaborer une variété de procédés, de composés durables et non nocifs pour inventer, créer des substances moins nuisibles et des sources plus écologiques d'où ce domaine (applications des LIs en synthèse organique et catalyse) d'utilisation de la science moderne est dû à leur aspect accordable qui va donc permettre une amélioration au niveau des synthèses (la pratique, le rendement et la cinétique) en améliorant toutes les réactions qui étaient dans certain cas impossible (selon les propriétés de chaque liquide) et aussi les recyclé.

En servant de quelques exemples sur leur utilisation, comme dans les réactions de cycloaddition de Diels-Alder, l'alkylation et de Friedel-Craft, les réactions d'hydrogénation, d'hydroformylation, l'acylation d'oxydation ou les réactions de Heck et d'autres.

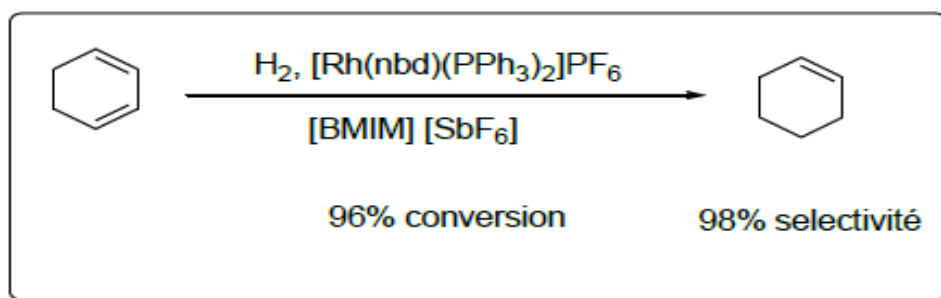
• La réaction de Diels-Alder



• La réaction de Fried- Craft



- La réaction d'hydrogénation



I.A.6.2. Application en chimie analytique

Ils représentent une toute nouvelle gamme de solvants entièrement composés d'ions d'où cette différence de propriétés uniques (une tension de vapeur négligeable, capacités à dissoudre les éléments organiques apolaires, la miscibilité avec l'eau... etc.), permettant leur usage en sciences séparatives.

I.A.6.2.1. L'extraction Liq-Liq et la Microextraction en phase liquide

Les extractions font partie des méthodes d'analyse les plus utilisées pour séparer les mélanges. Elles sont basées sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases non miscibles l'une avec l'autre, ces techniques sont largement connues dans le domaine industriel varié. Les propriétés des LIs ont permis de les utiliser en multiples applications, ils ont été considérés comme étant de bons solvants d'extraction par immersion directe ou par micro-extraction en phase liquide (LPME) et en phase solide (SPME), L'extraction liquide-liquide est assurément le secteur dans lequel la valorisation des liquides ioniques est la mieux aboutie.

La non-volatilité et les propriétés de miscibilité des liquides ioniques ont permis de s'intéresser à ces nouveaux milieux pour réaliser des microextractions sur goutte pendante[13]. Certains analystes ont examiné le remplacement des solvants organiques conventionnels par les LIs dans le cadre de fermentation extractive du lactate.

I.A.6.3. Application en électrochimie

Les LIs sont devenus de plus en plus fréquents dans des secteurs différents tels que le large domaine d'électro-activité. Leur forte conductivité ionique fait de ces sels fondus un intérêt électrochimique, leur grande stabilité thermique et des nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie...)[34].

les chercheurs ont montré, que les batteries aux ions Li^+ , qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, avec des 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'électroactivité 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[13].

Les LIs peuvent être utilisés comme électrolytes dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants pour lesquelles il est nécessaire de disposer de bonnes propriétés de transfert pour les espèces iodées.

I.A.6.4. Application en chimie pharmaceutique

Les données rassemblées sur l'activité biologique des liquides ioniques, y inclus leurs propriétés antimicrobiennes et cytotoxiques, sont discutées en vue d'applications possibles dans la synthèse médicamenteuse et les systèmes d'administration des médicaments.

I.A.6.5. Application des LIs en la technologie des bioréacteurs

Des applications biotechnologiques impliquant l'utilisation des LIs, ils sont actuellement en train d'émerger. Les rapports sur la catalyse enzymatique et la catalyse des cellules entières en présence des LIs ont augmenté par rapport à la dernière décennie. Néanmoins, la décomposition des LIs a des températures relativement basses ainsi que la toxicité des LIs envers les cellules microbiennes et les organismes supérieurs ont récemment remis en question le " marquage vert " généralement attaché aux LIs, le réglage des sels organiques peut être appliqué pour surmonter les inconvénients de la toxicité et pour étendre leur spectre d'application. Ainsi, le réglage des LIs peuvent être appliqué pour surmonter les inconvénients de la toxicité et pour élargir leur spectre d'application. Ce travail passe en revue l'utilisation des LIs dans les applications biotechnologiques [36].

Partie B : Recherche bibliographiques sur les argiles

I.B.1. Définition des argiles

Le terme d'argile a été employé historiquement par les sédimentologues. Dans la littérature, il existe deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais clays and clay minerals) qui ne sont pas synonymes, L'argile désigne un terme d'origine dite grecque « **ARGOS** » ou latine « **AGILO** » qui signifie le blanc. Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$)**[33]**, Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux minéralogiques.

À travers les temps l'argile semble avoir été utilisé comme matière brute chez les humains tels que la construction des premiers abris, des objets décoratifs, l'industrie de la céramique ... etc., Toutefois, suivant son évolution l'argile connaît à nouveau une évolution révélatrice dans de divers domaines dus à leurs abondances dans la nature.

Argiles, matériaux argileux et roches argileuses tous ces mots (expressions) désignent les roches qui sont composées principalement du silicate en feuillets, l'aluminium, d'impuretés cristallines, ces minéraux argileux sont sous forme de débris rocheux de tailles diverses et de compositions infiniment différentes.

Le caractère argileux est lié à quatre types de critère**[37]**.

- **Division** : les minéraux doivent se présenter à l'état de très petites tailles Inférieures à $2 \mu\text{m}$.
- **Faciès** : leur particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité, cette forme favorise également le piégeage de molécules liquides en particulier de l'eau.
- **Dispersion** : ces espèces doivent pouvoir constituer la suspension colloïdale plus ou moins stable avec l'eau, les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle.
- **Constitution chimique** : ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par leurs propriétés.

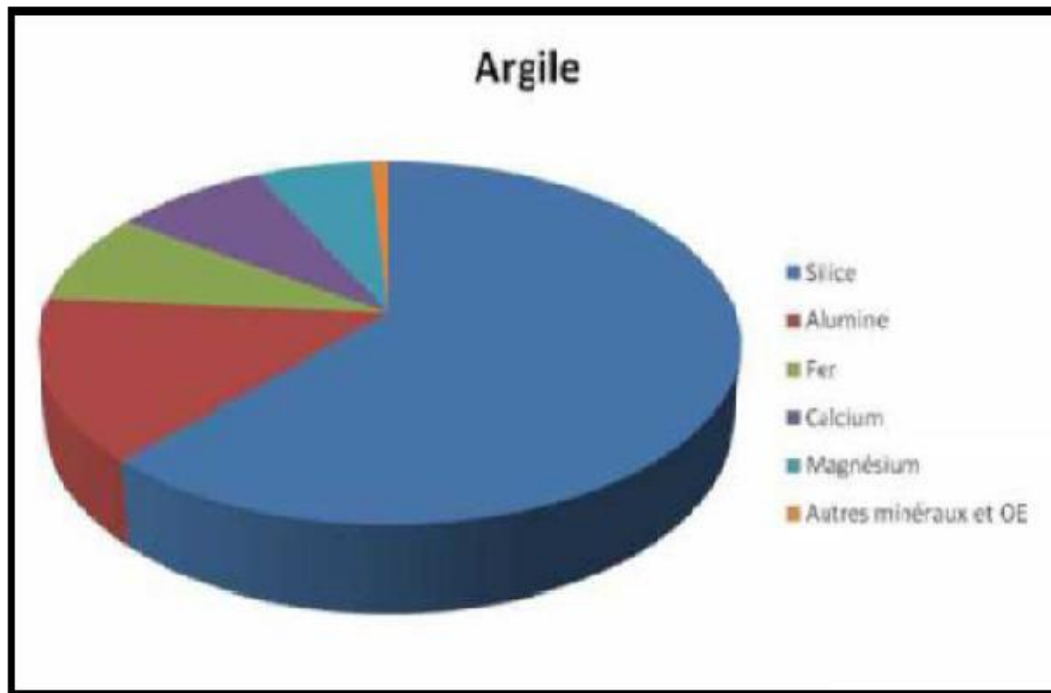


Fig.I. 4.Résumé pour les constituants de l'argile en général [38].

I.B.2. Les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent leur origine d'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Ils peuvent être d'origine sédimentaire, hydrothermale et métamorphique[37]. Sur le plan chimique ce sont des phyllosilicates d'aluminium (silicates hydratés) dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres de $Al(OH)_6$ (**Fig.II.1**) et de couches de tétraèdres SiO_4 (**Fig.II.2**) reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2 feuillets successifs.

Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. Tous les minéraux argileux sont de très petits cristaux colloïdaux. L'édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges ; ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles)[39].

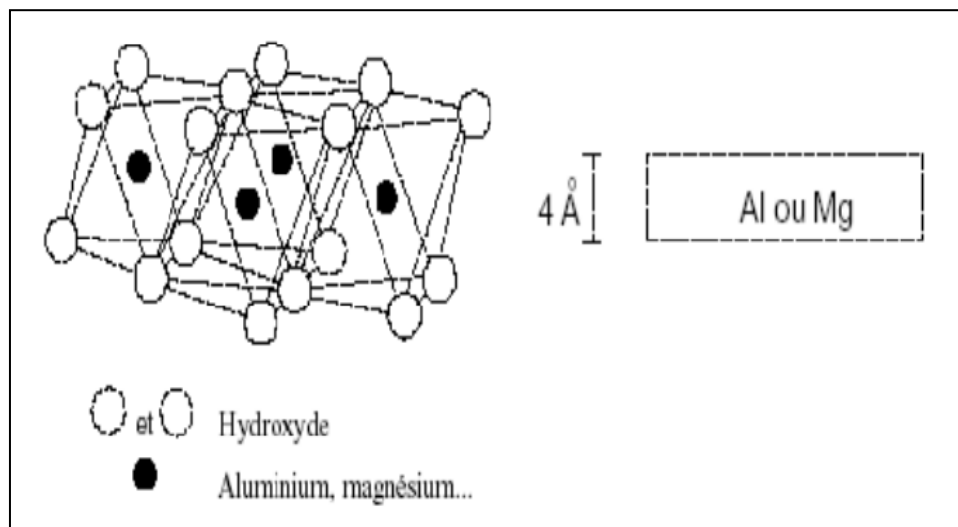


Fig.I. 6.Représentation d'une couche octaédrique

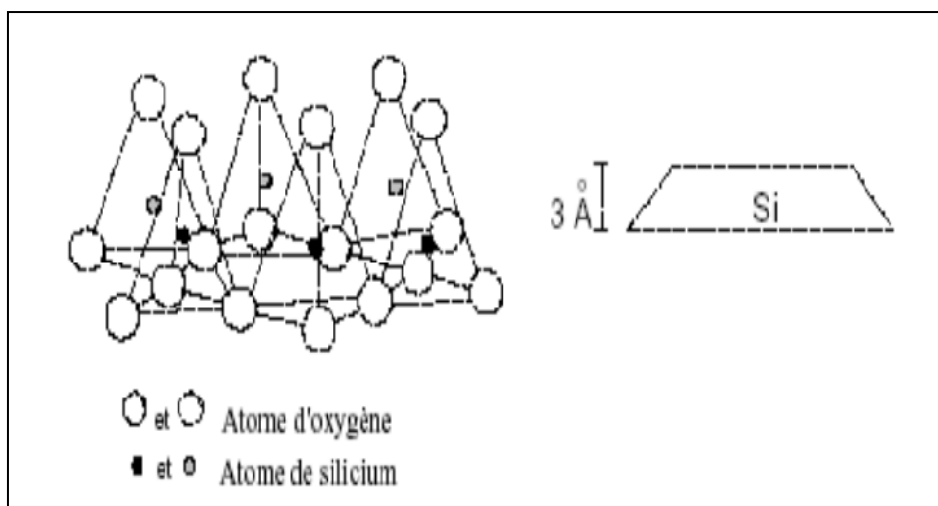


Fig.I. 5.Représentation d'une couche tétraédrique

I.B.3. La composition générale des argiles

L'argile est le mode de survie des roches lorsqu'elle se trouve attaquée (une agression sur la surface), elle se réorganise. Généralement toute argile est constituée d'un composant de base telle que (illite, kaolinitine, etc ...) et d'impuretés[40].

Les impuretés sont composées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium et d'aluminium : la gibbsite $Al(OH)_3$.
- Minéraux ferrières : l'hématite Fe_2O_3 .
- Carbonates : la calcite $CaCO_3$
- Matières organiques.

L'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratée, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration, ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumines, titane, calcium, magnésium, potassium et de sodium[40]

I.B.4. La structure des argiles

La particularité des argiles est déterminée par des éléments de nature soit cristallographique ou géométrique (structurale) dont les quatre principaux sont :

- La maille
- Le feuillet
- L'empilement et l'alternance des feuillets
- L'espace interfoliaire.

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement. Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes. Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires vides comme ils peuvent contenir des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale. Les entités de base composant ces minéraux sont des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles[41].

L'altération chimique de certains minéraux composant la roche agit de façon que certains minéraux silicates, comme les micas ou les feldspaths sont transformés en d'autres espèces minérales (kaolinite, illite, Montmorillonite), souvent de granulométrie plus fine[42].

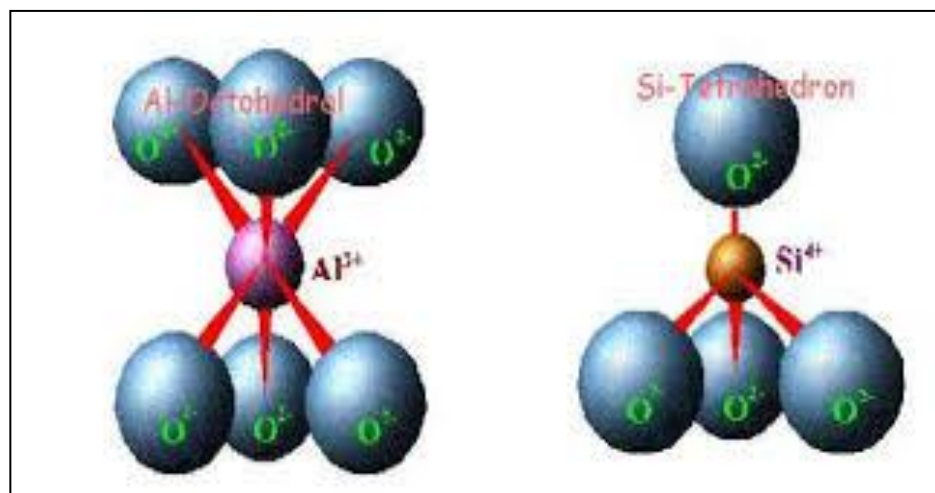


Fig.I. 7.Structure Octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles

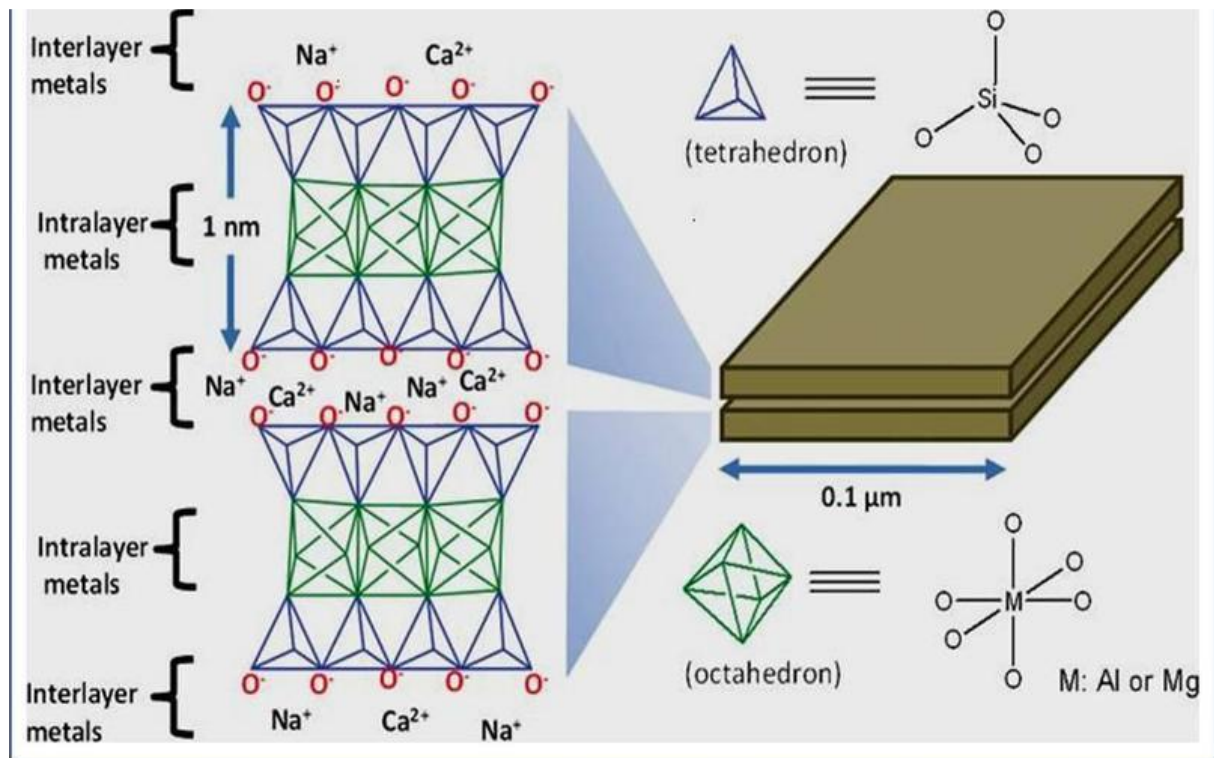


Fig.I. 8. La représentation de la structure des phyllosilicates

I.B.5. Classification des minéraux argileux

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité grâce à leurs principaux groupes de minéraux argileux qui sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux constituant ainsi le feuillet.

Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissent entre les groupements hydroxyle de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent, l'ensemble feuillet – espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.

Suivant le mode d'organisation des tétraèdres et des octaèdres et selon l'Association Internationale pour l'étude des argiles (AIPEA)[43] on distingue trois grandes familles de minéraux :

- les minéraux phylliteux.
- les minéraux fibreux.
- les minéraux interstratifiés [44].

I.B.5.1. Les minéraux phylliteux

Ils sont les plus courants et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales (la disposition), le nombre de couches tétraédriques et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di- ou tri-octaédrique)[45], ainsi que la distance interréticulaire[34]. On peut distinguer trois principaux types des minéraux phylliteux :

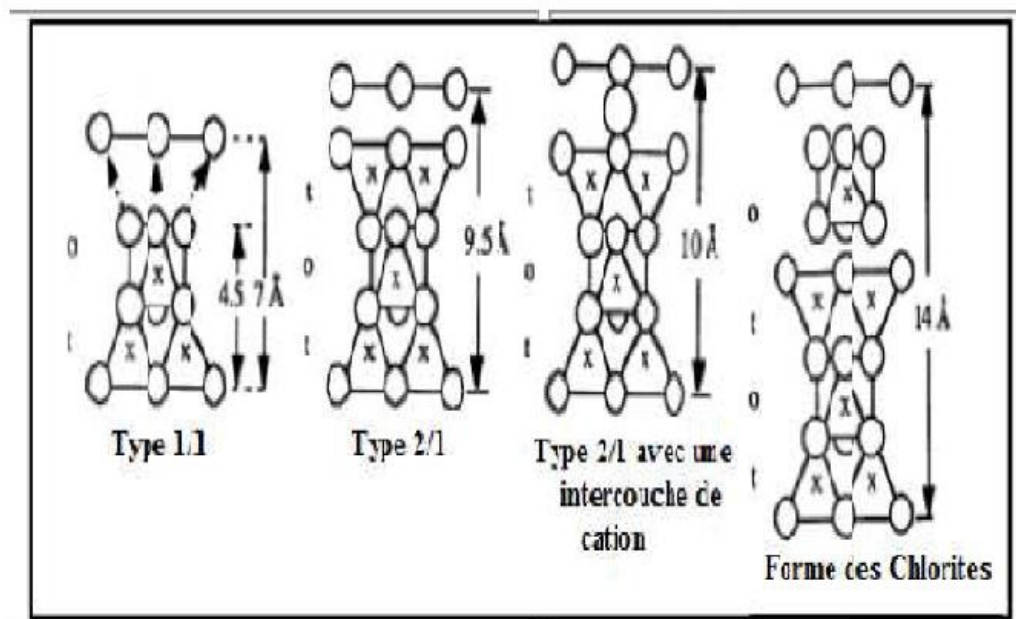


Fig.I. 9. Structure des différentes argiles phylliteuses

I.B.5.1.1. Les minéraux de type 1/1 (ou T-O)

Ces minéraux appartiennent à la famille de la Kaolinite[34]. Les feuillets des minéraux de type 1/1 (ou T-O) sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique SiO_4 , dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique $\text{Al}(\text{OH})_6$, dont les sites sont occupés par de l'aluminium. L'équidistance caractéristique (épaisseur du feuillet)[46] est d'environ 7,1 Å. Dans les couches tétraédriques, l'ion Si^{4+} peut être substitué par un autre ion de même taille, comme Al^{3+} . Tel que les vides octaédriques peuvent eux recevoir des ions Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .

Quand tous ces derniers sites sont occupés par des ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) on dit que le minéral est dioctaédrique. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu'il est trioctaédrique, Les minéraux à couche dioctaédrique constituent la famille de la kaolinite qui est l'élément fondamentale de la plus part des argiles et kaolin employé en céramique fine et pour les produit réfractaire. On subdivise la famille kaolinite en minéraux hydraté et non hydraté [47].

I.B.5.1.1.a. Minéraux à couche di-octaédrique non hydraté

Dans ces minéraux l'empilage des feuillets se fait sans possibilité d'intercalation de molécule d'eau, de molécule organique ou d'ion minéral.

Les minéraux de type kaolin di-octaédrique non hydraté comprennent quatre variétés cristallographiques : la kaolinite, la nacrite, la dickite et le métahalloysite, Ils diffèrent par la disposition réciproque de leurs différents feuillets.

I.B.5.1.1.b. Minéraux à couche di-octaédrique hydraté

Par contre ces minéraux ont leurs feuillets séparés par une couche de molécules d'eau ou peuvent prendre place des ions minéraux ou des molécules organiques. Le minérale type est l'halloysite (ou endellite) de formule $(OH)_3 Al_2(OH)Si_2O_5 \cdot 2H_2O$. La présence de molécules d'eau entre feuillets entraîne un écart réticulaire total de 10.1 \AA et une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes[47].

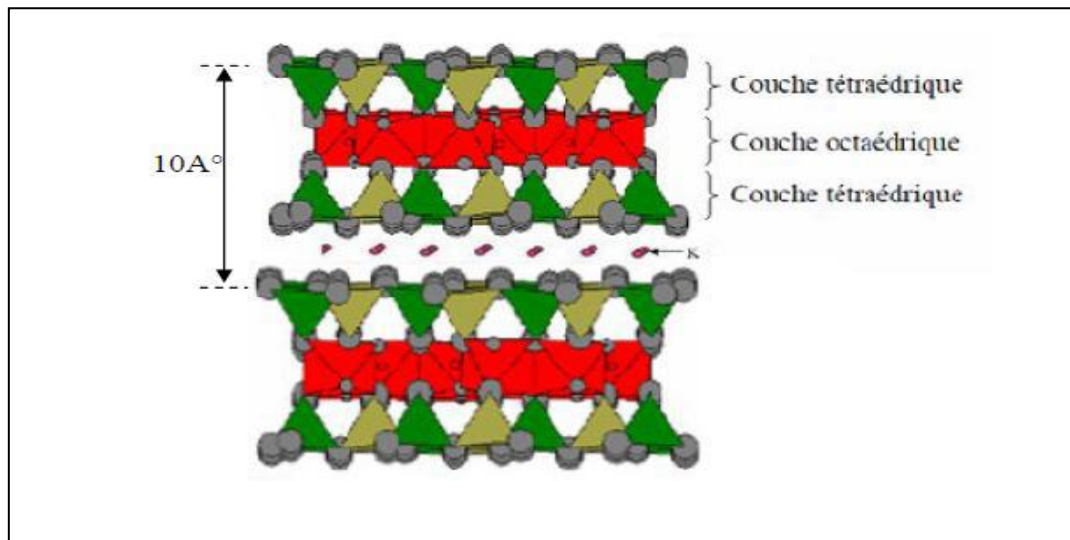


Fig.I. 10. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO

I.B.5.1.2. Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T)

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques (de type tétra-octa-tétra) avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène, l'équidistance caractéristique varie de $9,4$ à 15 \AA selon le contenu de l'interfeuillet. À ce type Correspond les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas[48].

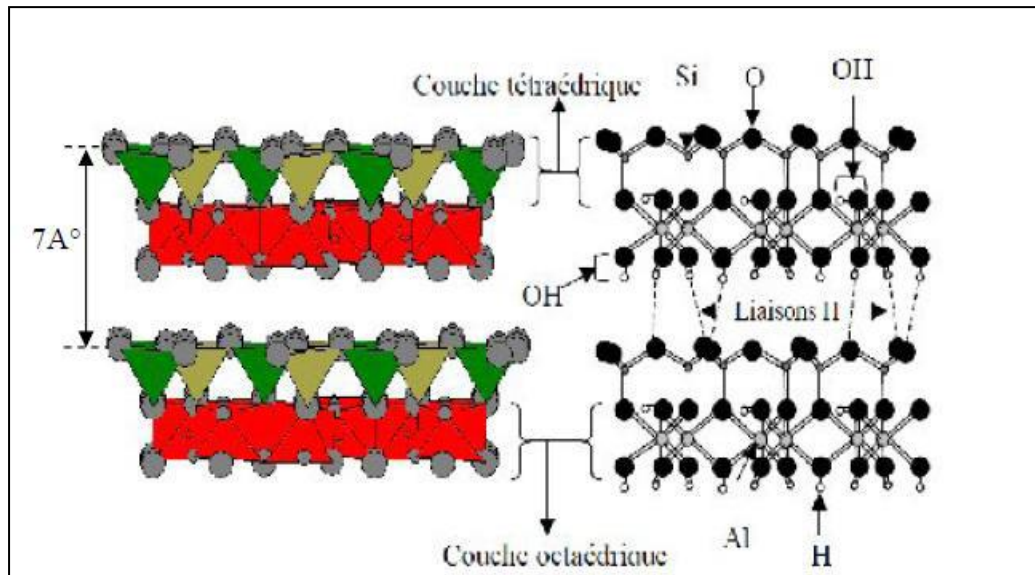


Fig.I. 11. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres Alumineux d'un minéral de type TOT

I.B.5.1.3. Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O)

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre

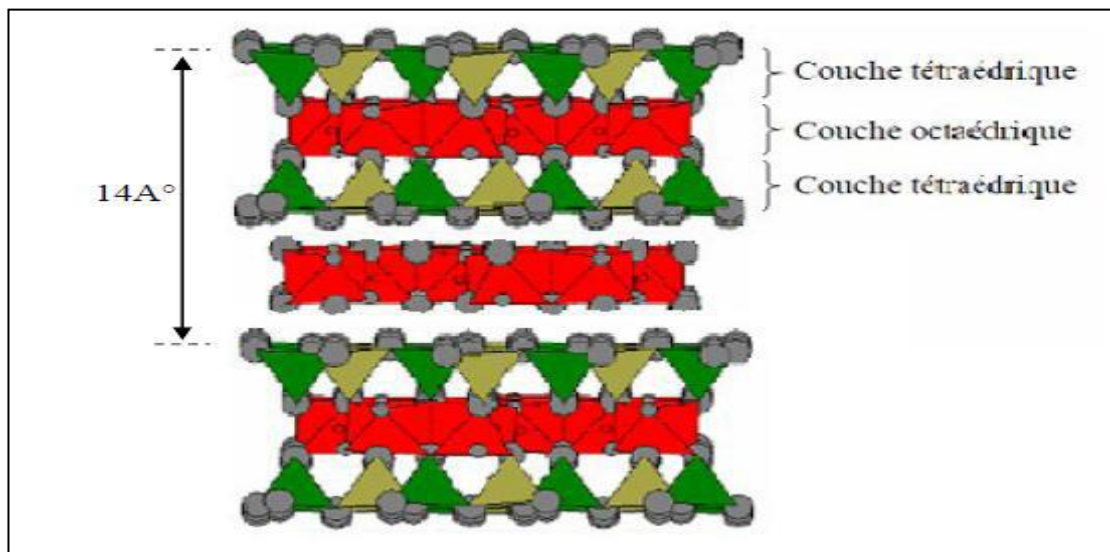


Fig.I. 12. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres Alumineux d'un minéral de type TOTO

contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium[47]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å, à ce type correspond le groupe du chlorite[48].

I.B.5.2. Les minéraux fibreux

Ils se forment dans des croûtes calcaires, dans des zones à climat à saison sèche marquée, dans des milieux évaporitiques sur-salés[44].

Les argiles fibreuses sont des minéraux formé de pseudo- feuillets ou dite aussi des feuillets alternés, souvent avec des espaces interfilaires différents, ils appartiennent à deux familles :

- la famille des palygorskites (appelée aussi attapulgitite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres, les particules auront une forme d'aiguilles rigides.
- la famille des sépiolites où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres, les particules auront une forme de fibres flexibles[44].

I.B.5.3. Les minéraux interstratifiés

Ce type de minéraux est obtenu par un mélange d'argiles phyllites, c'est la combinaison de deux ou plusieurs couches (constitution d'empilement plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes qui alternent de manière différente)

On distingue deux types :

- les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB....ou AABBBAA...),
- les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB... ou BAABABB..., etc....)[44].

I.B.6. Les principales familles (types) des minéraux argileux

Parmi plusieurs travaux faits l'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes, les plus importants types d'argiles sont :

I.B.6.1. La kaolinite $n [(Si_2O_5)_n Al_2 (OH)_4]$

Ce nom est inspiré d'un lieu géographique en Chine appelé Kao ling, elle est constituée d'une succession de couches alternées de silice (tétraèdre) et d'alumine (octaèdre), chaque couches élémentaires a une épaisseur de 7 Å (cette phyllite 1/1 a un feuillet neutre (sans substitution)). Quand deux feuillets de kaolinite sont superposés, les O^{2-} présentent sur la surface supérieure et les H^+ de la surface inférieure développent entre eux une liaison hydrogène O-H forte, conférant avec les liaisons de Van der Waals une grande stabilité à un empilement de feuillets vis-à-vis des actions de l'eau. Par conséquent, les kaolinites sont presque insensibles à l'eau, cette liaison hydrogène forte entre les feuillets explique l'importance du nombre de feuillets par particule de kaolinite de 100 à 150 feuillets.

La kaolinite se caractérise par plusieurs propriétés physico-chimiques et cela fait sa différence entre d'autres groupes des kaolins[49].

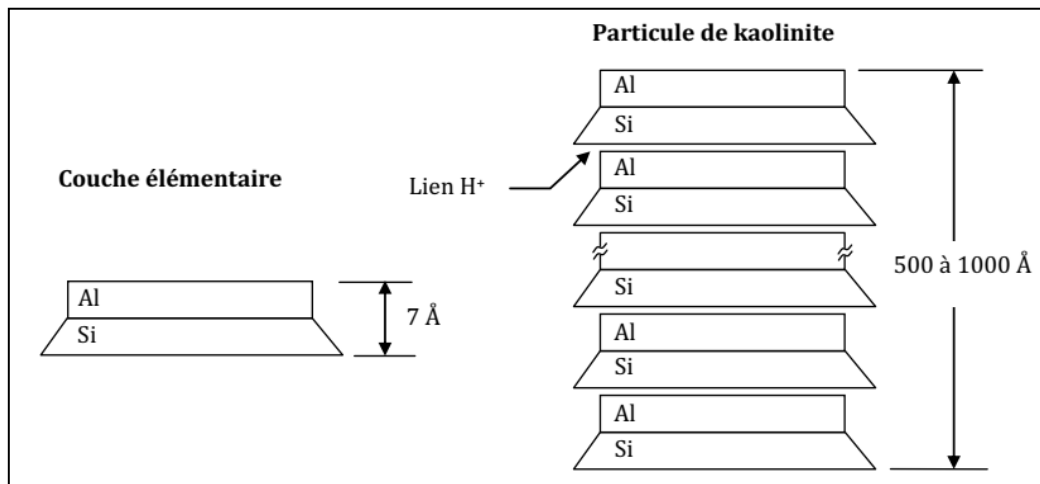


Fig.I. 13.Schéma de la particule de kaolinite

I.B.6.2.L'illite n [(Si_{4-n} Al_nO₁₀) Al₂ K_n (OH)₄]

Le nom Illite vient de l'État américain de l'Illinois, où l'illite a été décrite pour la première fois en 1937.

La composition d'illite est riche en calcium (14%), en fer (9%) et pauvre en magnésium. Elle présente un bon pouvoir d'absorption environ 25 % de son poids et un faible pouvoir d'adsorption[50].

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine (octaèdre) entre deux couches de silice (tétraèdre) (ce sont de type 2/1). Dans les couches de silice, un ion Si⁴⁺ sur quatre est remplacé par un ion Al³⁺. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions K⁺ qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets et empêche que les molécules d'eau ne parviennent à entrer entre les feuillets. On peut aussi rencontrer dans le feuillet de silice certain substitutions isomorphes partielles d'Al³⁺ par Mg²⁺ et Fe²⁺ ainsi que de silicium par l'aluminium. Les particules des illites sont plates de forme moins régulière que celle des particules de kaolinite[51].

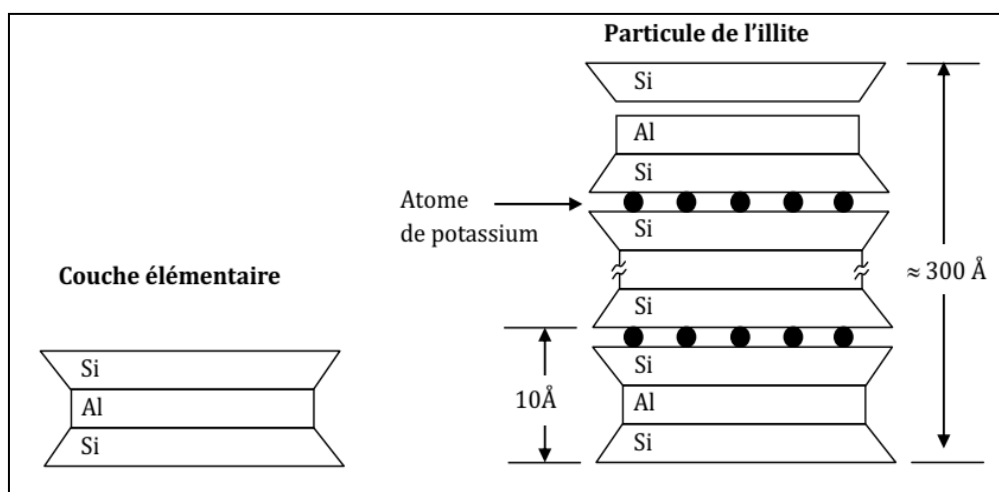


Fig.I. 14.Schéma de la particule d'illite Disymétrique

I.B.6.3. Les smectites

Les smectites sont un groupe de minéraux argileux, et donc des silicates, plus précisément des phyllosilicates, présentés sous forme de très petits cristaux. Elle sont de structure 2/1 (TOT), de charge comprise entre 0.2 et 0.6 par demi-maille[52].

Elles se divisent en plusieurs catégories ou elles peuvent être trioctaédriques, comme l'hectorite, quand les atomes de magnésium occupent les trois cavités d'octaédriques. Elles aussi sont dioctaédriques, comme la montmorillonite, lorsque les atomes d'aluminium occupent deux des trois sites octaédriques de la demi-maille. Elles se différencient également par le lieu de leurs substitutions isomorphes. Pour la montmorillonite et l'hectorite les atomes du magnésium et de l'aluminium remplacent les atomes de lithium et de magnésium respectivement dans les sites octaédriques, La couche tétraédrique est écrantée par le déficit de charge, ce qui confère à ces smectites des interactions interfoliaires plus faible. De plus, les ions compensateurs développent une surface spécifique plus élevée (pour l'hectorite elle est 760 m²/g et pour la montmorillonite elle est 800 m²/g) ce qui aide avec facilité la dispersion dans un solvant organique après une modification organique[53].

Selon la valence du cation présent en couche octaédrique, le nombre de sites cationique occupés varie, l'argile est di-octaédrique quand l'ion trivalent n'occupe que 2 sites sur 3 et l'édifice cristallin comporte alors des cavités vacantes. (L'argile est dite tri-octaédrique quand tous les sites octaédriques sont occupés[54].

Les smectites sont des argiles dites potentiellement très gonflantes, L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux grâce à l'intercalation d'un liquide ionique[33].

I.B.6.3.a. La montmorillonite n [(Si₄O₁₀) (Al_{5/3} Mg_{1/3}) Na_{1/3}(OH)₂]

Le terme de montmorillonite a été proposé par Damour et Salvétat (1847) et nommé d'après la ville de Montmorillon (Vienne, France).

Cette argile est la plus communément récoltée, elle est généralement vendue verte, appelée aussi smectite, est un minéral argileux de type 2/1 (TOT), Les montmorillonites compensées par des cations Ca²⁺ sont appelées des montmorillonites calciques (sont les plus fréquentes). Lorsqu'elles sont compensées par des cations Na⁺, elles sont appelées des montmorillonites sodiques (sont rares).

La montmorillonite est caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très petite[50].

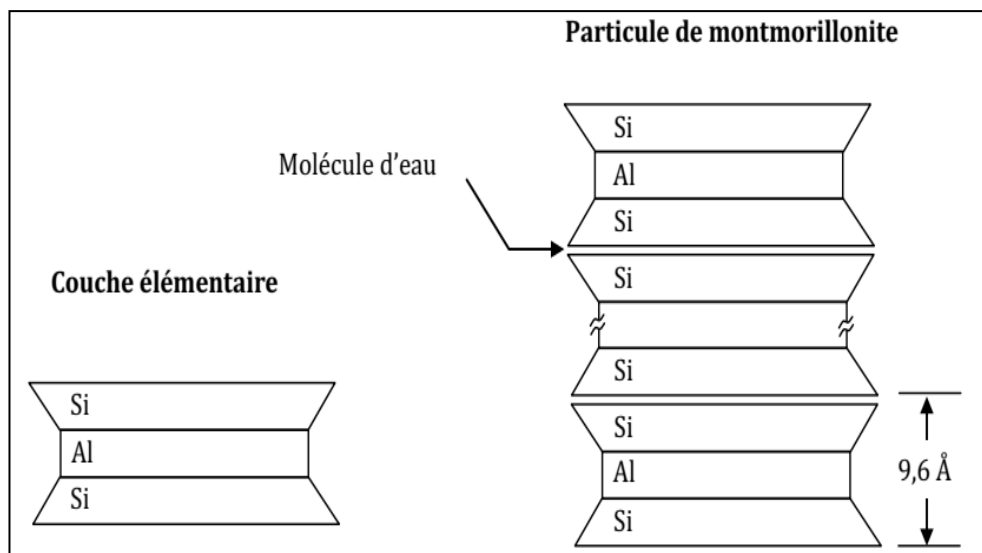


Fig.I. 15.Schéma de la particule de montmorillonite

On ne peut pas donner pour ce type d’argile un groupe de symétrie spatial seul le feuillet peut être décrit à l’aide d’un groupe de symétrie plan. Ces différentes présentations structurales sont par rapport à la méthode de mesure de leur échelle[37]. Les différents caractères spécifiques structurale multi-échelle (1 nm le feuillet, 8-10 nm la particule primaire et 0.1-10 µm l'agrégat). Et celles-ci sont présentées par le schéma suivant :

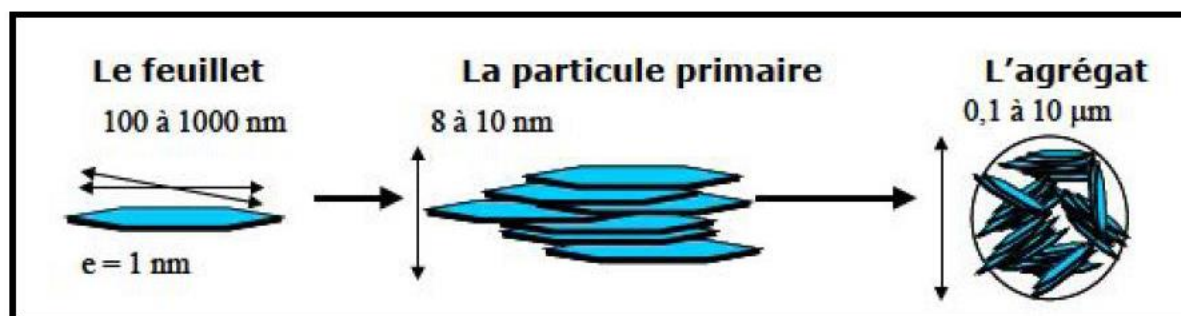


Fig.I. 16.Schéma de la structure multi –échelles des argiles

Tableau.I. 5.les différentes caractéristiques physicochimiques de ces argiles [55]

Argile	Kaolinite	Illite	Montmorillonite
Type de feuillets	1/1	2/1	2/1
Epaisseur de feuillets (Å)	7	10	9.6
Taille d'une particule (µm)	0.1 – 10	0.1 – 1	0.1

Nombre de feuillets par particule	10 – 150	5 – 20	1 - 10 (montmorillonite sodique) 10-40 (montmorillonite calcique)
Surface spécifique (m ² /g)	10 – 45	65 – 100	700 – 900
Capacité d'Echange cationique (méq/100g)	3 – 15	10 – 40	80 – 150
Charge (méq/100g)	5 – 15	20 – 40	80 – 100
Matériau interfoliaire	-	K ⁺	H ₂ O, Na ⁺ , Ca ²⁺
Comportement dans l'eau	Non gonflant	Peu gonflant	Gonflant

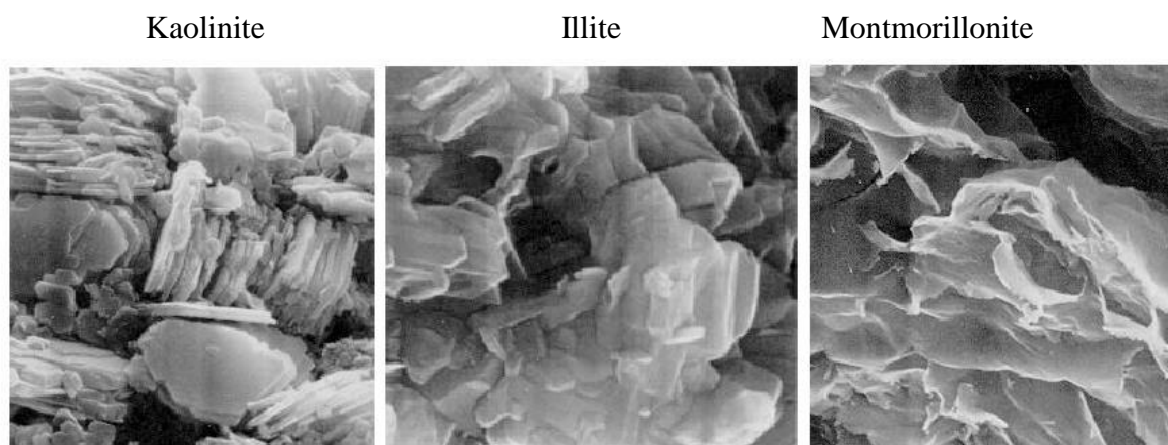


Fig.I. 17. Photographies au Microscope Électronique à Balayage des argiles (Mitchell, 1976) [49].

I.B.6.3.a.1. La montmorillonite K10 et KSF

La montmorillonite K10 est dite sulfuric acide-treated clay est commercialisée par les laboratoires VWR International sous la référence 25 695.293 en tant que catalyseur acide. Cette utilisation peut s'expliquer par l'importance de la surface spécifique de ce matériau 220 à 270 m².g⁻¹ (BET). Par traitement hydrothermal de surface, ce matériau argileux peut se lier avec de la silice fumée pour créer un nouveau type de matériau poreux donc la surface spécifique est considérable 736 m².g⁻¹ (Kawi, S. et Yao, Y. Z. 1999). Des études antérieures ont montré que la montmorillonite K10 est en fait constituée de « structures à courte distance ou cassées de silice amorphe (Shinoda, T. et al. 1995) ; (Cativiela, C. et al. 1993)[37].

Une montmorillonite KSF est une argile de type phyllosilicate, elle est commercialisée, on peut l'obtenir en utilisant un traitement doux sur une montmorillonite traitée par un acide sulfurique

(H₂SO₄) afin d'éliminer le fer existant dans l'argile, ayant une acidité faible qui mène à une diminution de la CEC.

On peut différencier entre une montmorillonite de type K10 et KSF suivant l'adsorption autrement dit que la Mnt-KSF adsorbe plus (supérieure) que la Mnt-K10, par contre la Mnt-K10 à une grande surface spécifique comparant à la Mnt-KSF.

Tableau.I. 6.Classification des principaux groupes des minéraux argileux

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce minéral	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à deux couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à trois couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à trois couches T-O-T T-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à quatre couches T-O- T-O T-O- T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgitite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

I.B.6.4. La bentonite[56]

La bentonite est une poudre minérale, elle est constituée des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites de formule brute :

$Si_4 (Al (2-x) Rx) (O_{10}, H_2O) (Cex, nH_2O)$ ou $Si_4 (Al (2-x) Rx) (H_2O)_n$ avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de Montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France)[33].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de

Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al. 1988).

Tableau.I. 7.Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia)[57]

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Total	PAF	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
%	54,92	16,92	1,95	0,02	4,29	0,75	1,23	0,73	0,05	0,13	100,02	19,03	3,24

Elles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, La bentonite est une argile colloïdale toute fois elles ont un large domaine applications (l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage).

Les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés des bentonites ont fait l'objet de nombreuses études qu'elles se traduisent par l'existence de plusieurs types de bentonites[37] :

I.B.6.4.a. Bentonites calciques (Ben-Ca²⁺)

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Leurs cations interfoliaires (ou échangeables) sont remplacés par des ions intercalaires de types Ca⁺. Ces argiles ont une capacité de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial.

I.B.6.4.b. Bentonites sodiques (Ben-Na⁺)

Ce sont des argiles rares. Leurs carions interfoliaires sont remplacés par des ions intercalaires de types Na⁺. Ces argiles possèdent un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois).

I.B.6.4.c. Bentonites permutées

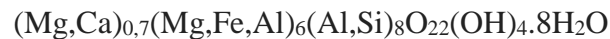
Ce sont des bentonites calciques (Ben-Ca²⁺) et dopées par des ions Na⁺.

I.B.6.4.d. Bentonites activées

Ce sont des Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles.

I.B.6.5 La vermiculite

La vermiculite est un minéral de formule chimique :



Les vermiculites sont des argiles ayant une origine volcanique, riches en magnésium[42], elle possède une structure argileuse de type 2/1 (TOT), avec deux feuillets de type tétraédrique, Sa capacité d'échange cationique est élevée par ailleurs elle est essentiellement utilisée pour l'isolation de planchers, de toitures ou encore de murs.

I.B.7. Les propriétés physico-chimiques des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par de différentes propriétés physico-chimiques, ils se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbants, ce qui nous mène à savoir qu'ils ont un pouvoir d'hydratation qui varie d'une famille argileuse à une autre, en prenant compte leurs capacités d'incorporer dans leurs structure des molécules d'eau[40], et ils peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide par conséquent les argiles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou même éliminer les mauvaises odeurs[55].

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuille et à leur charge négative on distingue quelques-unes :

I.B.7.a. Capacité de gonflement

Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 Å, sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques. Presque toute la surface interfoliaire est occupée par les anions donc les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophilique ; ce qui est évident car il existe des cations compensateurs dans les galeries interfoliaires[33].

I.B.7.b. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique est fonction du pH est généralement donnée pour un pH neutre 7(Centre National de la Recherche Scientifique, France, 2006.).

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg²⁺ et Fe³⁺ et de la substitution de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs[58].

I.B.7.c. Propriétés colloïdales

Un colloïde est la suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, dans ce cas l'argile et une eau ou liquide forment une substance complexe.

Cette propriété est très importante pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées[59].

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes[55]:

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.

I.B.8. Les minéraux associés aux argiles[60]

Au-delà des minéraux argileux, les argiles naturelles contiennent, dans la majorité des situations, des minéraux autres que la phylliteux qui sont en fait des impuretés, Ces composés peuvent être cristallins ou amorphes, ils sont facilement identifiables à partir de leur composition par une analyse chimique.

La présence de ces impuretés peut modifier les propriétés physico-chimiques (par exemple l'adsorption et l'absorption) des argiles, En énumérant quelques impuretés :

I.B.8.a. Minéraux de composition chimique différente de celle de l'argile

- **Les carbonates** : La calcite CaCO_3 se rencontre fréquemment dans les dépôts sédimentaires parmi les autres carbonates, on peut citer la Dolomite $[\text{Ca}, \text{Mg}] \text{CO}_3$; la Giobertite $[\text{MgCO}_3]$; la Sidérite $[\text{FeCO}_3]$; la Diallogite $[\text{MnCO}_3]$.
- **Les composés du manganèse** : les oxydes de manganèse sont présents mais à l'état de trace comme par exemple : la Poliamite MnO_2 et la Pyrochlorite $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

I.B.8.b. Minéraux cristallisés ayant au moins un élément commun avec l'argile

- **Minéraux de silicium** : La silice existe le plus souvent sous forme cristalline, quartz, cristoballite, tridymite, elle peut être décelée entre autre par diffraction de rayons -X.
- **Les oxydes et les hydroxydes d'aluminium** : le corindon Al_2O_3 est très rare, bien que très résistant. Par contre les hydroxydes sont fréquents et en général bien cristallisés, prenant exemple « la Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ » .
- **Minéraux ferrifères**

Le fer est un élément extrêmement répandu dans le milieu naturel. Il constitue l'une des impuretés les plus fréquemment associées aux minéraux argileux. On le rencontre d'ailleurs, sous formes très variées dans les argiles. On peut citer des exemples : Maghénite Fe_2O_3 ; Magnétite Fe_3O_4 ; Hépidocrocite $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$.

I.B.9. Modification des argiles[57]

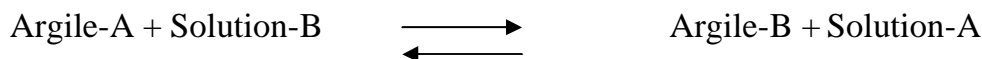
Les potentialités d'utilisation des minéraux argileux à l'état naturel sont en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés. Les minéraux argileux peuvent acquérir des fonctionnalités intéressantes via la modification chimique de leurs structures. La permutation des cations échangeables, l'activation (chimique ou thermique), l'insertion des molécules (organique ou minérale) se pratiquent de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'étendre leur domaine d'emploi.

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques.

I.B.9.1. Échange ionique

L'opération de l'échange ionique sur le solide consiste à remplacer une partie de ces ions externes (fixés sur la surface accessible) et une partie de ces ions internes (se trouvent à l'intérieur du solide) par d'autres ions fournis par une source extérieure.

En raison de leur état d'hydratation et leur faible liaison entre les feuillets (les liaisons de type Van Der Waals), les cations interfoliaire peuvent être facilement échangés lors du contact entre l'argile et la solution d'intercalation.



A : Cation échangeable

B : Cation intercalaire

I.B.9.2. Activation des argiles

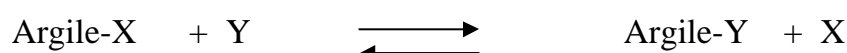
L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (échange ionique).

I.B.9.2.a. Activation thermique

L'activation thermique est une exposition de l'argile à la chaleur pouvant atteindre quelques centaines de degrés pour un certain temps. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau d'hydratation (eau interfoliaire) est presque totale à 220°C, tandis que le départ de l'eau constitution et des hydroxyles de l'octaèdre a lieu à des températures plus élevées, dans le domaine 220 à 350°C, cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, alors que la capacité d'adsorption des matériaux traités est améliorée.

I.B.9.2.b. Activation alcaline

L'activation alcaline est la réaction de l'argile avec une solution saline d'alcalins (sodium ou potassium).



X : Cation échangeable

Y : Na⁺ ou K⁺

I.B.9.2.c. Activation chimique aux acides

L'activation chimique aux acides forts (l'acide sulfurique est la plus répandue) qui permettent l'augmentation de la surface spécifique par la formation des sites actifs au sein du réseau cristallin des argiles. Les cations structuraux de l'argile (Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺) sont remplacés, au cours de l'attaque acide, par des protons H⁺ pour conduire à une augmentation substantielle de l'acidité de surface de l'argile. L'activation acide est souvent accompagnée par le départ d'abord des éléments Na⁺, Ca⁺⁺, ensuite suivront les composés MgO, Al₂O₃ et Fe₂O₃. Les composés du Mg partent plus facilement que ceux de Fe et Al.

I.B.10. Méthode de purification des argiles

En tant que matière brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et des impuretés et par conséquent pour l'employer dans la vie quotidienne faut passer par une purification.

La purification de l'argile brute correspond à l'élimination de toutes les phases cristallines (quartz, carbonates ...), de la matière organique afin d'avoir des fractions granulométriques bien définies (taille des particules inférieure à 2 µm) riches en minéraux argileux et remplace tous les ions échangeables par des ions Na⁺ (homo-ionisation sodique)[51].

La procédure de purification est effectuée selon les étapes suivantes :

I.B.10.a. Extraction de la fraction argileuse

L'échantillon prélevait (Argile brute) subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

- **Concassage**

Concassage des roches de l'argile en morceaux par mortier.

- **Broyage et tamisage[61]**

L'échantillon brute d'argile est d'abord broyé à l'aide d'un mortier spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de leur compositions chimiques. Les poudres très fines obtenues sont ensuite tamisées par un tamis de grosseur 20 µm. Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, carbonate...) en éliminant les grosses particules correspondantes, ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de purification

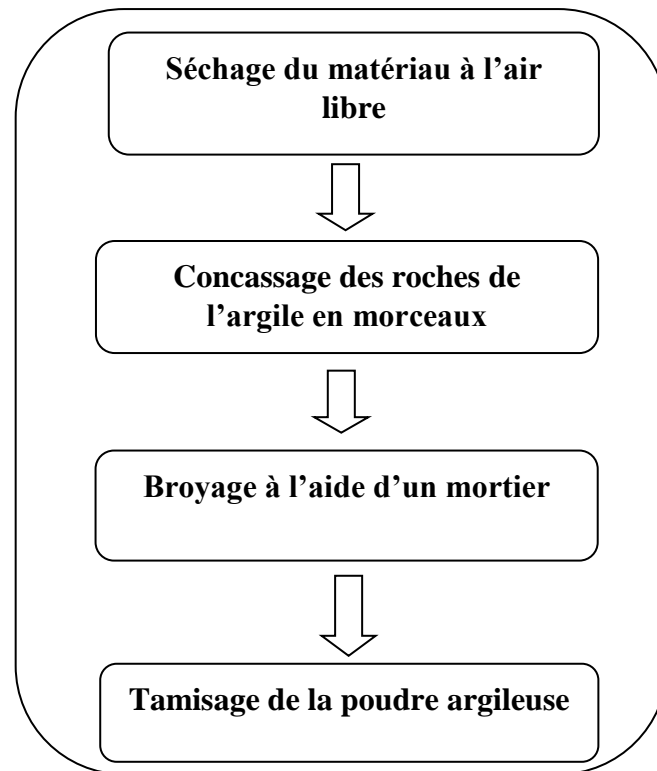


Fig.I. 18. Les étapes essentielles pour obtenir une poudre argileuse (brute) fine

I.B.10.b. Traitement chimique

L'argile est traitée chimiquement pour éliminer les carbonates (la calcite et la dolomite) et les matières organiques présentes dans ce dernier [62]

La poudre d'argile est traitée par une solution tampon acide acétique / acétate de sodium pour dissoudre le fer (oxyde) qui forme des agrégats avec les particules d'argile. Le sulfure de fer, hydroxyde et oxyde d'aluminium déposés sont éliminés par lavage à l'acide chlorhydrique (HCl), par une répétition de lavage avec l'eau distillée jusqu'à la disparition des chlorures (test de nitrates d'argent AgNO_3).

Une oxydation par H_2O_2 permet ensuite de détruire la matière organique (Traitement par l'eau oxygénée).

L'échantillon ainsi obtenu est mis sous forme sodique par échange d'ions, par contacts répétés avec une solution de NaCl (0,5 M) jusqu'à la saturation des espaces interfoliaires des minéraux argileux par des ions de Na^+ , permet d'améliorer la dispersion aqueuse de l'argile après l'excès du sel.

En dernier la fraction d'argile dont la taille des particules est inférieure à $2 \mu\text{m}$ est séparée par sédimentation [45]

I.B.10.c. Traitement physique

- **Sédimentation**[63]

La sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée à $2\mu\text{m}$. Le principe est que pour des particules bien dispersées dans un liquide, il existe une relation entre la taille des particules et leur vitesse de chute. Cette opération permet l'élimination d'une partie de quartz qui est soluble dans l'eau, car ce dernier présente des particules de diamètres plus importants que les argiles, il se dépose avant les particules de minéral argileux. Au cours de la sédimentation, la suspension argileuse doit être maintenue au repos dans une éprouvette de 1 litre. Après décantation, la partie surnageant est séchée à $40-80^\circ\text{C}$, le produit obtenu est broyé au mortier.

I.B.11. Le domaine d'application des argiles

L'argile est appliquée dans différents domaines de notre vie quotidienne, Ses bienfaits sont désormais universellement reconnus par la science et ses utilisations multiples.

- **Argiles et environnement**

Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl). - Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols. - Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

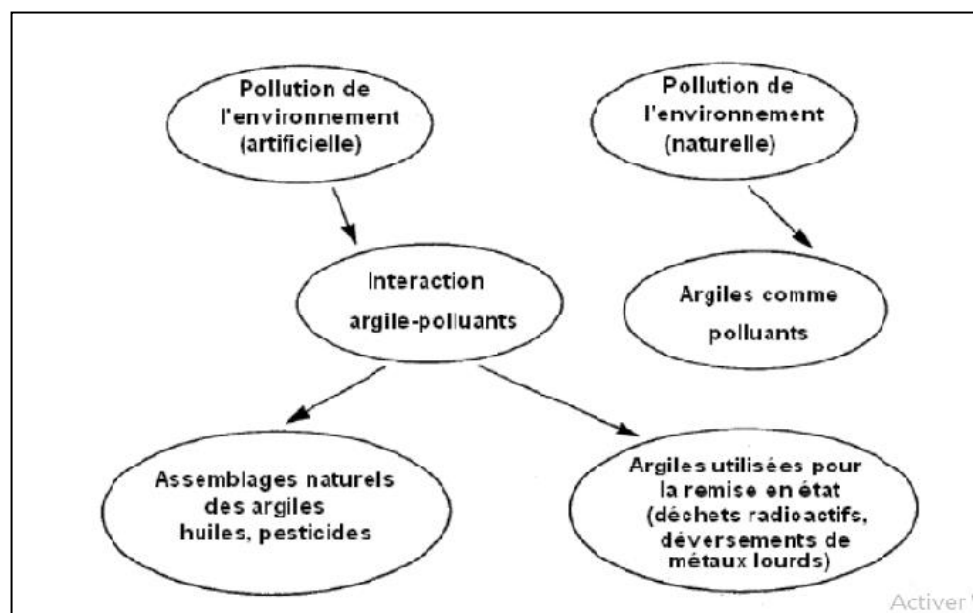


Fig.I. 19.Rôle des argiles dans l'environnement

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Utilisées comme source de silice et d'alumine, forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. L'argile joue un rôle important dans l'industrie du caoutchouc, et la fabrication de charges minérales utilisées dans l'industrie papetière[60]

- **Domaine médical**

Selon la variété et différence des argiles existantes sur terre, elles se révèlent être des minérales très utiles (base des pansements stomacaux et intestinaux) et grâce à leurs formes (Poudre, pate et cailloux) simples et pratique à utiliser.

- Les smectites sodiques et les attapulgites en particulier servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols[44].
- Elles sont employées aussi dans les fabrications de plusieurs produits cosmétiques comme des savons, shampoings et les dentifrices afin de remplacer les matières grasses existantes dans ces produits.

I.B.12 Les argiles intercalées[44]

L'intercalation est l'inclusion des molécules, elle est une insertion d'espèces chimique entre les feuillettes des argiles qui voit le plus souvent son espace interfoliaire augmenté. Ceci se traduit par un déplacement des distances $d(001)$ observés par la diffraction des R-X, grâce à ses propriétés intrinsèques, elle a la capacité d'adsorber les composés. Cette intercalation est faite par 3 types de composés :

- Argiles intercalées par des composés organiques
- Argiles intercalées par des composés organométalliques
- Argiles intercalées par des composés inorganiques

I.B.12.a. Argiles intercalées par des composés organiques

Ce type de solide initialement décrit par Barrer qui introduit dans l'espace interfoliaire des ions alkyl ammonium a ensuite été développé par d'autres auteurs à partir du 1,4 – diazobicyclo (2, 2, 2) octane. Pratiquement, il est possible d'intercaler les argiles par les espèces organiques mais, leur utilisation dans le domaine catalytique reste limitée car, sont restreintes à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle les intercalaires organiques sont décomposés conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse. Ainsi les recherches sont orientées vers des composés plus stables ayant des surfaces spécifiques plus importantes.

I.B.12.b. Argiles intercalées par des composés organométalliques

Ils conduisent à des activités et des sélectivités particulières dans des réactions d'hydrogénation et d'isomérisation et dans le domaine de l'adsorption des polluants.

I.B.12.c. Argiles intercalées par des composés inorganiques

L'intercalation par les espèces chimiques inorganiques conduit à des matériaux présentant une bonne stabilité thermique et des surfaces spécifiques élevées. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxydes de cation facilement hydrolysable tels que l'aluminium.

Ce type d'argile intercalée a été introduit par Brindley et Sempels en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Lahav et Shabtai se sont intéressés à l'intercalation des montmorillonites par des polycations $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Par la suite ce type d'intercalaire ainsi que les cations $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ ont été les plus étudiés.

I.B.13. Le pontage[40]

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes, par échange cationique des ions compensateurs. Après la calcination, à différentes températures, les poly cations intercalés, se transforment en piliers sous forme de grappe d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solide une stabilité élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité, aussi permettent d'écarter les feuillets et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption.

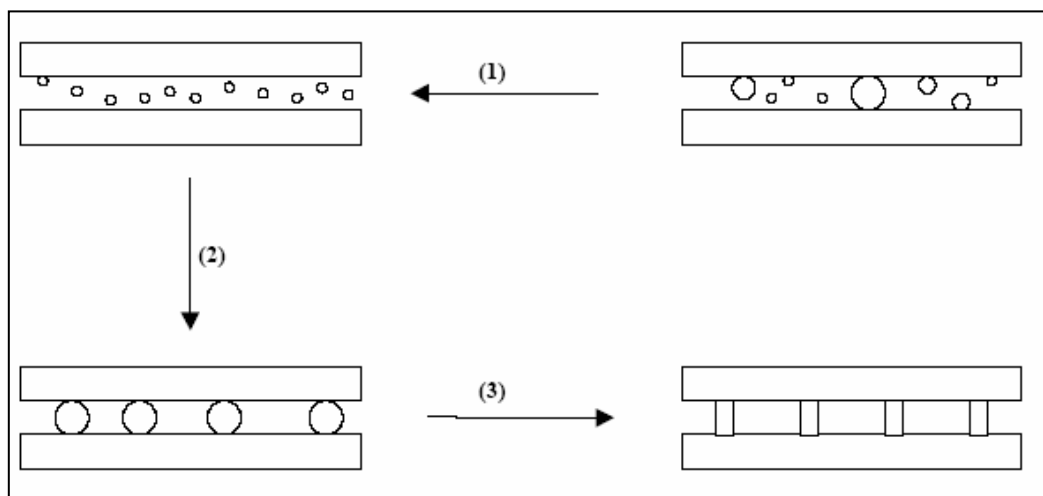


Fig.I. 20.Schéma de pontage des argiles

- (1) purification de l'argile, homoionisation sodique.
- (2) pontage de l'argile purifiée.
- (3) solidification du pontage.

Références bibliographiques I

Références bibliographiques

- [1] W. Peter and W. Tom, "Ionic liquids in synthesis. Willey," 2003.
- [2] P. Wasserscheid and T. Welton, "Ionic liquids in synthesis. Willey," ed: VCH, Weinheim. doi, 2003.
- [3] H. Boumediene, "Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium: Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique," 2012.
- [4] H. M. N. Medjahed, "Synthèse et caractérisation structurale des liquides ioniques dicationiques à base d'imidazolium " Master Ibn Khaldoun Tiaret., 2019.
- [5] A. Bachir, "Liquides ioniques : structure et dynamique," doctorat d'Orléans, 2010.
- [6] C. Römich, N. C. Merkel, A. Valbonesi, K. Schaber, S. Sauer, and T. J. Schubert, "Thermodynamic properties of binary mixtures of water and room-temperature ionic liquids: Vapor pressures, heat capacities, densities, and viscosities of water+ 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and water+ diethylmethylammonium methane sulfonate," *Journal of chemical & engineering data*, vol. 57, pp. 2258-2264, 2012.
- [7] M. Kadari, E. H. Belarbi, T. Moumene, S. Bresson, B. Haddad, O. Abbas, and B. Khelifa, "Comparative study between 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1143, pp. 91-99, 2017.
- [8] A. Berthod and S. Carda-Broch, "Utilisation des liquides ioniques en analyse," *Actualite Chimique*, pp. 24-30, 2004.
- [9] G. Gomez, "ionic liquids " *Sciences physiques chimiques*, 2011.
- [10] T. Gutel, "Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique," Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [11] M. Deetlefs and K. R. Seddon, "Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation," *Green Chemistry*, vol. 5, pp. 181-186, 2003.
- [12] B. A and A. M, "Étude des propriétés thermique et spectroscopique des liquides ionique perfluorés à base imidazolium, l'effet de l'anion," Master SAÏDA, 2019.
- [13] T. MOUMENE, "Étude et caractérisation d'électrolytes à base de liquides ioniques dicationiques," Doctorat Ibn Khaldoun Tiaret 2014.
- [14] H. Shirota, T. Mandai, H. Fukazawa, and T. Kato, "Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity," *Journal of chemical & engineering data*, vol. 56, pp. 2453-2459, 2011.
- [15] R. J. A.R.Katriky, J.R.Lomaka, R.Petrukhim, M.Karelson,A.E.Viser, R.D.Roger, *Chem.Inf.Comput.Sci*, vol. 225, p. 42, 2004.
- [16] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, "Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *Green Chemistry*, vol. 5, pp. 361-363, 2003.
- [17] S. Chun, S. V. Dzyuba, and R. A. Bartsch, "Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether," *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 3737-3741, 2001.

- [18] J. M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, J. L. Scott, and D. R. MacFarlane, "The effect of anion fluorination in ionic liquids—physical properties of a range of bis (methanesulfonyl) amide salts," *New journal of chemistry*, vol. 27, pp. 1504-1510, 2003.
- [19] A. Djilali and K. B., "Étude vibrationnelle des liquides ioniques par spectroscopie RAMAN et FTIR/ ATR ", Ibn Khaldoun 2016.
- [20] H. Yang, Y. Liu, H. Ning, J. Lei, and G. Hu, "Synthesis, structure and properties of imidazolium-based energetic ionic liquids," *RSC advances*, vol. 7, pp. 33231-33240, 2017.
- [21] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen, "Thermal properties of imidazolium ionic liquids," *Thermochimica Acta*, vol. 357, pp. 97-102, 2000.
- [22] N. Rabie, "Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire," 2013.
- [23] H. BENAÏSSA and B. BENGUELLA, "Effet des anions et cations sur la cinétique de sorption du cadmium en solution par la chitine," Master Tlemcen 2000.
- [24] C. Chiappe and D. Pieraccini, "Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 18, pp. 275-297, 2005.
- [25] Y. François, K. Zhang, A. Varenne, and P. Gareil, "New integrated measurement protocol using capillary electrophoresis instrumentation for the determination of viscosity, conductivity and absorbance of ionic liquid–molecular solvent mixtures," *Analytica chimica acta*, vol. 562, pp. 164-170, 2006.
- [26] K. Marsh, J. Boxall, and R. Lichtenthaler, "Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review," *Fluid phase equilibria*, vol. 219, pp. 93-98, 2004.
- [27] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers, "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation," *Green Chemistry*, vol. 3, pp. 156-164, 2001.
- [28] R. D. R. Joan F. Brennecke, Kenneth R. Seddon, "Ionic Liquids IV Sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry," *American Chemical Society*, p. DC, 2007.
- [29] O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Koenczoel, D. Szieberth, L. Nyulaszi, A. Stark, and B. Kirchner, "Significant cation effects in carbon dioxide–ionic liquid systems," *ChemPhysChem*, vol. 14, pp. 315-320, 2013.
- [30] P. A. Hunt, "Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2, 3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids?," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 4844-4853, 2007.
- [31] M. S. A. T. BENDIAB, "LES LIQUIDES IONIQUES & LE D2EHPA/TBP DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE Zn (II), Cd (II) & Hg (II)," Université de Tlemcen, 2014.
- [32] E. Moustafa, S. Zein El Abedin, A. Shkurankov, E. Zschippang, A. Saad, A. Bund, and F. Endres, "Electrodeposition of Al in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquids: In situ STM and EQCM studies," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 4693-4704, 2007.
- [33] K. Batouche, "Intercalation de liquides ioniques dans les argiles," 2010.
- [34] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, and R. D. Rogers, "Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-

- temperature ionic liquids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, pp. 3596-3604, 2000.
- [35] K. S. Egorova, E. G. Gordeev, and V. P. Ananikov, "Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine," *Chemical Reviews*, vol. 117, pp. 7132-7189, 2017.
- [36] G. Quijano, A. Couvert, and A. Amrane, "Ionic liquids: applications and future trends in bioreactor technology," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 8923-8930, 2010.
- [37] M. PERRONNET, "Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique, application au stockage des déchets radio actif en site argileux," These de doctorat 2004.
- [38] H. BOUCETTAHADJIRA, "Dépollution des eaux usées de la ville de Touggourt par l'argile de Blidet Amor (Kaolinite,Bentonite)," Master en Génie des Procédés, Génie de l'environnement, KasdiMerbah Ouargla, 2016.
- [39] N. Bougdah, "Doctorat en sciences," Université de Lorraine-France, 1955.
- [40] F. Chouihi, "Préparation et caractérisation d'une argile locale modifiée par pontage inorganique," Ibn Khaldoun Tiaret 2016.
- [41] S. Caillère and S. Hénin, "Minéralogie des argiles," *Soil Science*, vol. 98, p. 208, 1964.
- [42] G. Fatima and L. Ali, " Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un composé organique avec une argile modifiée,," Ibn Khaldoun Tiaret 2019.
- [43] Z. M., "Valorisation de quelques argiles Marocaines pour l'élaboration de matériaux géopolymères,," Master Limoges-France, 2015.
- [44] K. L. Konan, "Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium," Limoges, 2006.
- [45] L. Amirouche, "Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes," UMMTO, 2011.
- [46] S. Meryem and B. F. Zahra, "Étude des propriétés structurale, spectroscopique et thermiques des argiles modifiées par des liquides ioniques," Master SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR, 2011.
- [47] M. R. Boudchicha and S. Achour, "Étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparées à partir de kaolin-dolomite [ressource textuelle, sauf manuscrits]," 2010.
- [48] J. Hanawalt, H. Rinn, and L. Frevel, "Chemical analysis by X-ray diffraction," *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol. 10, pp. 457-512, 1938.
- [49] L. Mekki, "Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de M'sila)," *Mémoire de magister, Université de M'Sila*, 2006.
- [50] J. Hower and T. C. Mowatt, "The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites," *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, vol. 51, pp. 825-854, 1966.
- [51] N. Choufa, "Epuraton des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux," University of Souk Ahras, 2012.
- [52] S. Sorieul, "Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs," 2003.

- [53] O. S and B. K, "La rétention d'un Monsascharide par un support solide à base d'argile," Master, Ibn Khaldoun Tiaret 2017.
- [54] B. Gherardi, "Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles en milieu organique [Ph. D. thesis]," *Université d'Orléans*, 1998.
- [55] N. BOUGDAH, "Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite," *Mémoire Magister, Université de Skikda*, pp. 17-18, 2007.
- [56] O. Bouras, "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation," Limoges, 2003.
- [57] C. Tsiantos, V. Gionis, and G. Chryssikos, "Smectite in bentonite: Near infrared systematics and estimation of layer charge," *Applied Clay Science*, vol. 160, pp. 81-87, 2018.
- [58] A. Ruellan and J. Delétang, "Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols," 1967.
- [59] S. KHERBOUCHE, "Application de catalyseurs à base d'or supportés sur argile à l'oxydation du cyclohexane," 2011.
- [60] L. D. Youcef, "purification et caractérisation de l'attapulgite algérienne. Application a l'adsorption du bleu de méthylène>>," *Appl. à l'adsorption du bleu methylene, Memoire. Magister*, p. 106, 2012.
- [61] L. Bouna, "Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux," 2012.
- [62] B. m. benali, " Etude de l'activation acide de quelques corps microporeux par un test catalytique : cas de l'esterification d'un alcool primaire," Magister Oran 2008.
- [63] S. Meryem and B. F. Zahra, "Etude des propriétés structurale, spectroscopique et thermiques des argiles modifiées par des liquides ioniques," Master Saida, 2018.

Chapitre II

Les techniques de caractérisations

II.1. Introduction

Cette partie a pour objet de présenter les techniques de caractérisations, elles seront déterminées par les propriétés des matériaux étudiés à savoir la structure cristalline, la nature des groupements fonctionnels et les compositions minéralogiques, chimiques des matériaux afin de présenter des techniques d'analyses optiques (UV visible, IR Infrarouge), morphologique (DRX), thermiques (ATG/DTG et la DSC) et l'étude diélectrique ainsi que leurs principes, leurs appareillages et les diverses informations qu'on peut tirer de ces techniques.

II.2. Techniques d'analyses optiques

II.2.a. Spectroscopie Ultraviolet Visible

La spectroscopie Ultraviolet-Visible est une technique spectrale d'analyse. Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 200 à 400 nm alors que celui du spectre visible est de 400 à 800 nm [1] dont cette méthode est pratiquée pour les analyses quantitatives (Les calculs de concentration (Loi de Beer-Lambert)). L'adsorption des molécules dans les régions UV ou visible permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique (l'absorbance des radiations lumineuses de longueur d'onde différentes).

L'analyse spectroscopique est fondée sur l'étude des changements d'absorption de la lumière par le milieu en fonction des changements (variations) de la concentration du matériau.

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. Il est constitué des éléments suivant[2] :

- Source (la radiation lumineuse).
- Monochromateur.
- Diviseur de faisceau ou photomètre.
- Détecteur

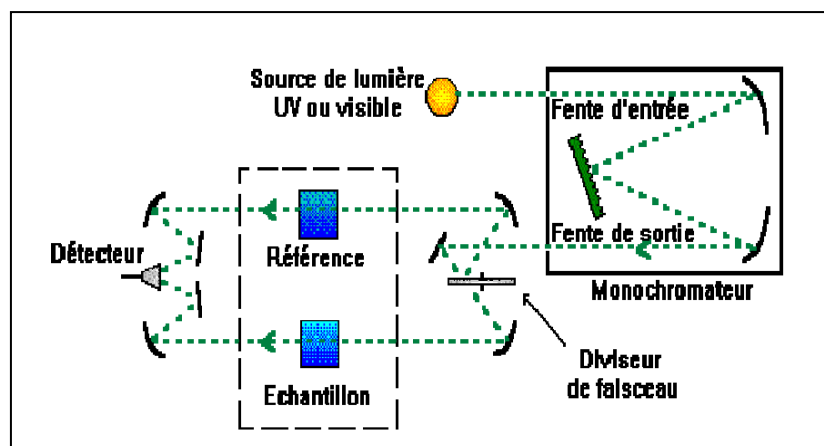


Fig.II. 1.Schéma représentatif d'un spectromètre UV-Vis

II.2.a.1. Analyse quantitative : loi de Beer-Lambert[3]

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

$$A = \epsilon \ell c$$

A : Désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension).

ϵ : est le coefficient d'atténuation molaire ou d'absorptivité propre à l'entité chimique (constante).

ℓ : est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré.

c : Est la concentration de l'entité chimique.

II.2.a.2. Le principe d'UV visible [4]

L'interaction électromagnétique est l'une des interactions concernées par ce modèle unifié. Elle rend compte de l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule chargée. L'interaction matière-rayonnement en est une illustration parfaite. À l'échelle atomique, la matière n'étant pas continue mais constituée d'assemblage de particules élémentaires, l'énergie ne l'est pas non plus et ne peut prendre que des valeurs discrètes. L'énergie totale d'un édifice atomique peut se mettre sous la forme de la somme suivante :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

E_{el} représente l'énergie électronique, **E_{vib}** l'énergie vibrationnelle, **E_{rot}** l'énergie rotationnelle et **E_{trans}** l'énergie de translation du système.

Exemple :

L'interaction électromagnétique caractérise l'aptitude d'un édifice atomique à voir son énergie modifiée par l'action d'un rayonnement électromagnétique.

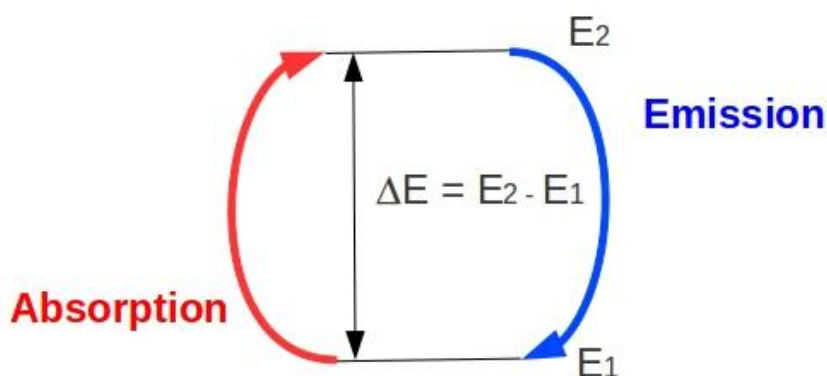


Fig.II. 2.Exemple d'un système à deux niveaux énergétique.

Soit un système atomique pouvant être caractérisé par deux niveaux énergétiques quantifiés E_1 et E_2 (avec arbitrairement $E_1 < E_2$). Si le rayonnement électromagnétique permet de passer du niveau E_1 au niveau E_2 , le système doit acquérir de l'énergie. On parle alors d'absorption **A**, le passage du niveau E_2 au niveau E_1 conduit à une libération d'énergie, il s'agit d'émission. L'absorption ou l'émission d'énergie se fait alors sous forme d'onde électromagnétique, dont l'énergie dépend fortement de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre les deux états, notée ΔE , et donc intrinsèquement de la nature des niveaux concernés.

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés différents ordres de grandeur concernant les transitions énergétiques et le domaine des rayonnements électromagnétiques concernés.

	Transition vibrationnelle	Transition électronique
Ordre de grandeur ΔE (en eV)	1 – 10	0,1 – 1
Ordre de grandeur ΔE (en kJ.mol⁻¹)	100 – 1000	10 – 100
Longueur d'onde du rayonnement émis ou absorbé	300 - 800 nm	1 μm

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 , elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).

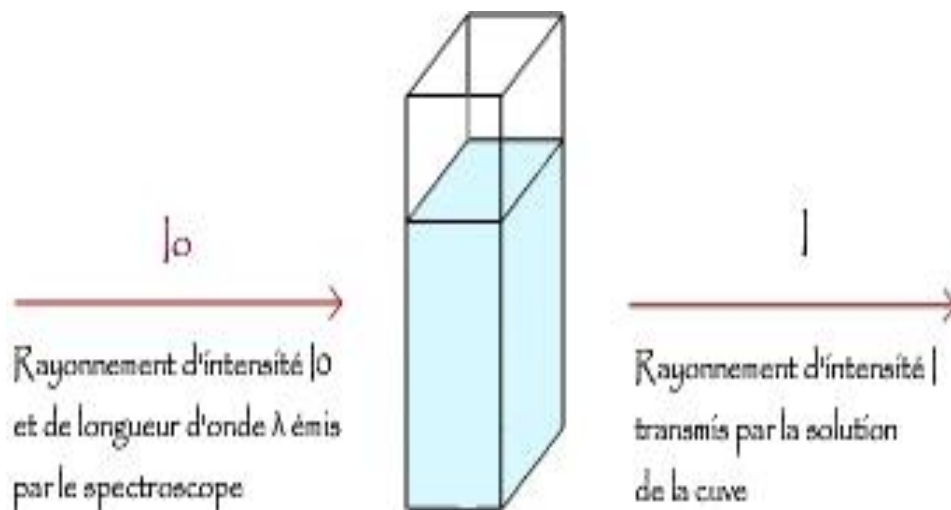


Fig.II. 3. Schéma de principe de lecture d'un échantillon en UV-visible (le trajet optique)

II.2.a.3. Le domaine d'application

La spectroscopie UV-visible est une méthode couramment utilisée pour les études quantitatives des solutions de métaux de transition (un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète) et des composés organiques fortement conjugués.

Le large domaine d'application tel que : l'analyse industrielle, chimie minérale, biochimie... etc. l'emploi de cette technique en se basant sur quelques avantages comme :

- La précision (les erreurs sont rares)
- La rapidité.

La spectrométrie UV-visible est également une technique de choix pour le suivi de réaction chimique, notamment pour évaluer la vitesse de réaction. En effet, la réaction chimique peut se dérouler directement dans la cuve et l'appareil effectue des mesures à intervalles réguliers.

Ce qui nous ramène à une illustration qui montre : Un spectre UV-visible généralement présenté avec une longueur d'onde (λ_{\max}) correspondante à une absorbance maximale (A_{\max}).

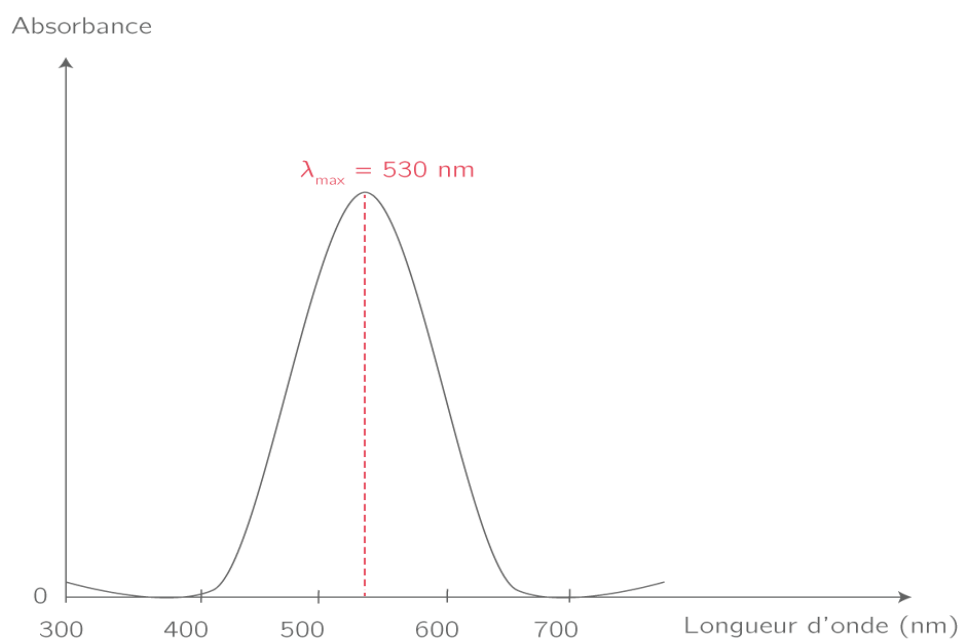


Fig.II. 4.Spectre UV-visible d'une molécule

λ_{\max} est une grandeur caractéristique du composé analysé, elle peut donc être appliquée pour identifier les espèces chimiques en solution, l'existence de d'autres pics est possible afin de caractériser d'autres composés.

II.2.b. Spectroscopie infrarouge IR

Le nom infra signifie (du latin: « plus bas »), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge [5]. Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limite entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile d'un point de vue pratique pour les chercheurs chimistes [6].

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse physico- chimique simple et rapide non destructive dont un principe le même que celle de l'UV visible.

Elle permet par une interprétation des spectres obtenus, de déceler les groupements fonctionnels contenus dans une molécule (alcool, cétone, Acide...) ainsi que les liaisons entre les carbones d'une chaîne (chaîne saturée, Insaturée, aromaticité...).

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations :

- **vibration d'élongation** (stretching) (onde valence) qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.
- **vibration de déformation** (bending) qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

La spectroscopie **IR** a apporté une aide significative dans le domaine des sciences macromoléculaires (la présence ou l'absence d'impuretés (argiles)).

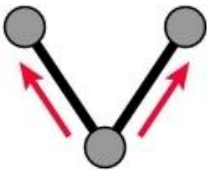
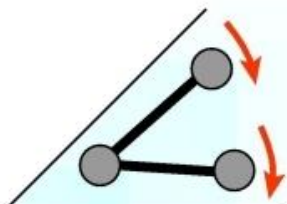
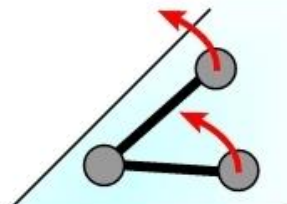
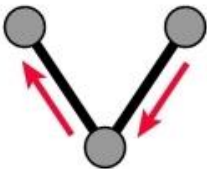
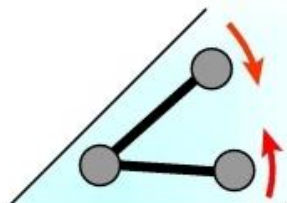
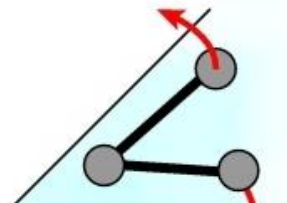
vibrations d'allongement (stretching)	vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 <i>symétrique</i>	 <i>bascule (rocking)</i>	 <i>balancement (wagging)</i>
 <i>asymétrique</i>	 <i>cisaillement (scissoring)</i>	 <i>torsion (twisting)</i>

Fig.II. 5. Représentation des types de potentiels d'un champ de force

L'un des instruments les plus utilisés est la spectroscopie **InfraRouge à Transformée de Fourier** ou spectroscopie **IRTF** en anglais : *Fourier Transform InfraRed spectroscopy* ou **FT-IR**, est une technique de mesure, qui a été développée pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs, il peut résoudre la lenteur de l'acquisition des spectromètres dispersifs,

comme il peut mesurer toutes les fréquences simultanément (une mesure au moyen d'un appareil dispersif dure par exemple une demi-heure, elle dure deux minutes avec un appareil **IRTF**)^[7].

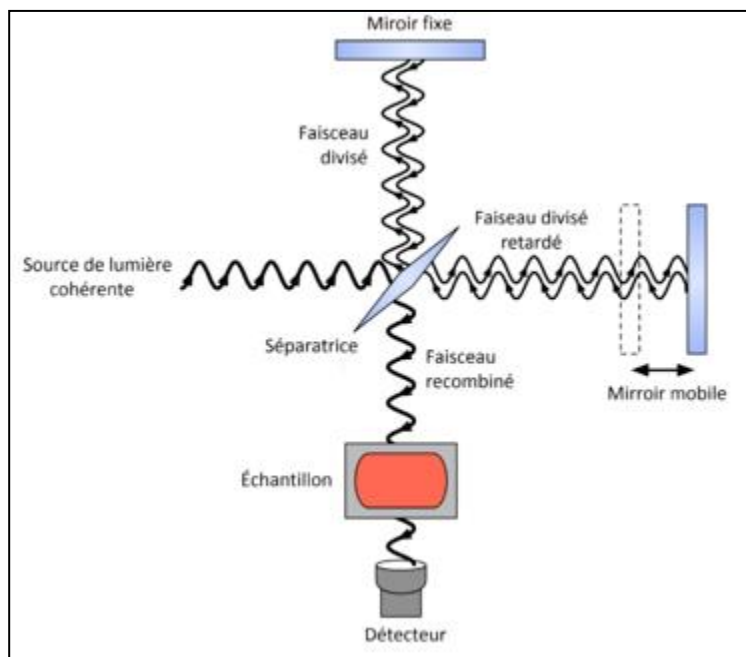


Fig.II. 6.Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier

II.2.b.1. Principe de fonctionnement du spectromètre FT-IR

Les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier correspondent à un montage optique à simple faisceau qui comporte essentiellement cinq parties^[8] :

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre.
- Un compartiment d'échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant du mode des mesures et de la nature de l'échantillon.
- Un détecteur ou capteur photosensible : les détecteurs les plus utilisés sont : les détecteurs (DTGS) et les détecteurs (MCT) à l'azote liquide.
- Le convertisseur qui transforme le signal analogique en un signal numérique.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes^[7]:

- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

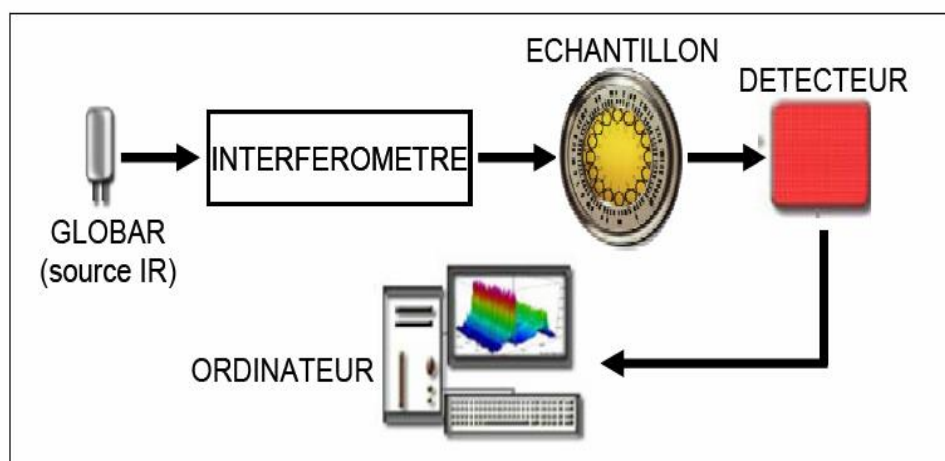


Fig.II. 7.Schéma de principe d'un spectromètre

II.2.b.2. Les applications de la Spectroscopie infrarouge FT-IR

L'ensemble de la gamme des applications FTIR est vaste, en raison de sa fiabilité et sa polyvalence d'analyser de nombreux types d'échantillons. Les applications les plus courantes sont les suivantes :

- Vérification de la qualité de matériaux entrants / sortants.
- Déformulation de polymères, de caoutchoucs et d'autres matériaux.
- Microanalyse de petites sections de matériaux afin d'identifier les contaminants.
- Analyse de films minces et de revêtements.
- Surveillance des émissions produites par des automobiles ou des cheminées industrielles.

Le spectre infrarouge obtenu représente souvent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction du nombre d'ondes, Il est possible de différencier deux régions différentes sur un spectre infrarouge :

- L'intervalle des nombres d'onde compris entre **400** et **1400 cm^{-1}** comporte des pics et bandes d'absorption caractéristiques de l'espèce chimique analysée. Cette zone correspond à « **l'empreinte digitale** » de l'espèce chimique et permet de l'identifier à partir de spectres infrarouge connus.
- L'intervalle des nombres d'onde compris entre **1400** et **4000 cm^{-1}** comporte les bandes d'absorption des différents types de liaison (avec cependant quelques exceptions pour des liaisons dont les bandes se situent en dessous de **1400 cm^{-1}**).

Tableau.II. 1.Les plages d'absorption des principales liaisons

Type de liaison	Intervalle d'absorption (Cm^{-1})
Une simple liaison (entre un hydrogène et un carbone).	2850 - 2960
Une double liaison (entre un hydrogène et un carbone)	3010 - 3100

Une triple liaison (entre un hydrogène et un carbone)	vers 3300
Liaison entre deux carbones triplement liés	2100 - 2260
une liaison simple (entre un carbone et un oxygène)	1000 - 1300
par une double liaison (entre un carbone et un oxygène)	1700 - 1750
Liaison entre un oxygène et un hydrogène	3590 - 3650

L'identification des groupements fonctionnels moléculaires peut se faire par l'étude des gammes d'absorption, mais aussi par l'utilisation de bases de données de spectre de molécules connues.

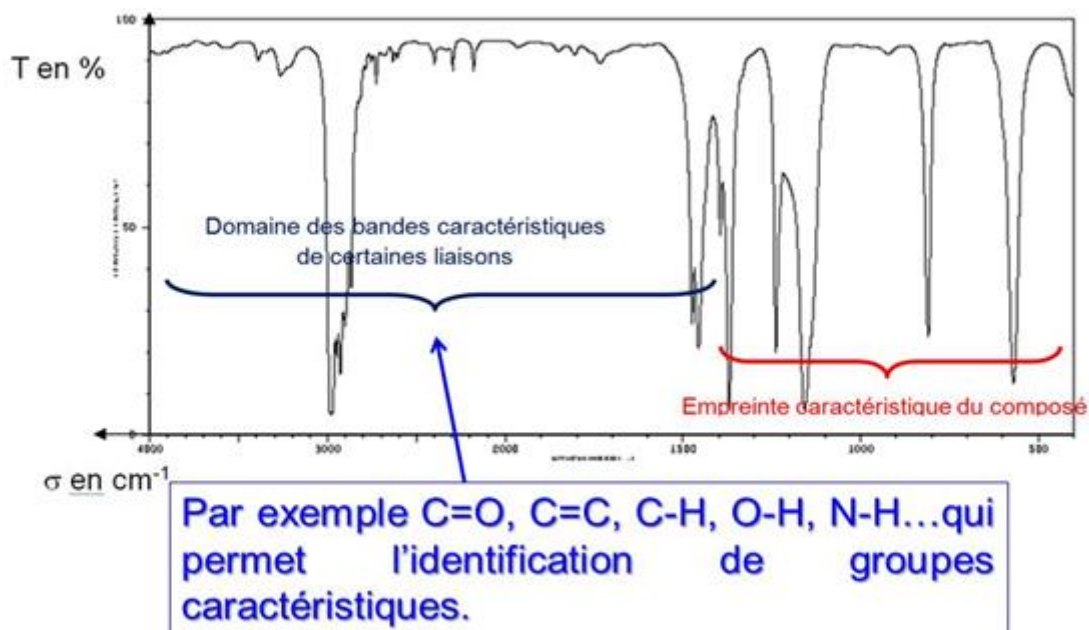


Fig.II. 8. Domaine de bandes caractéristiques sur un spectre IR

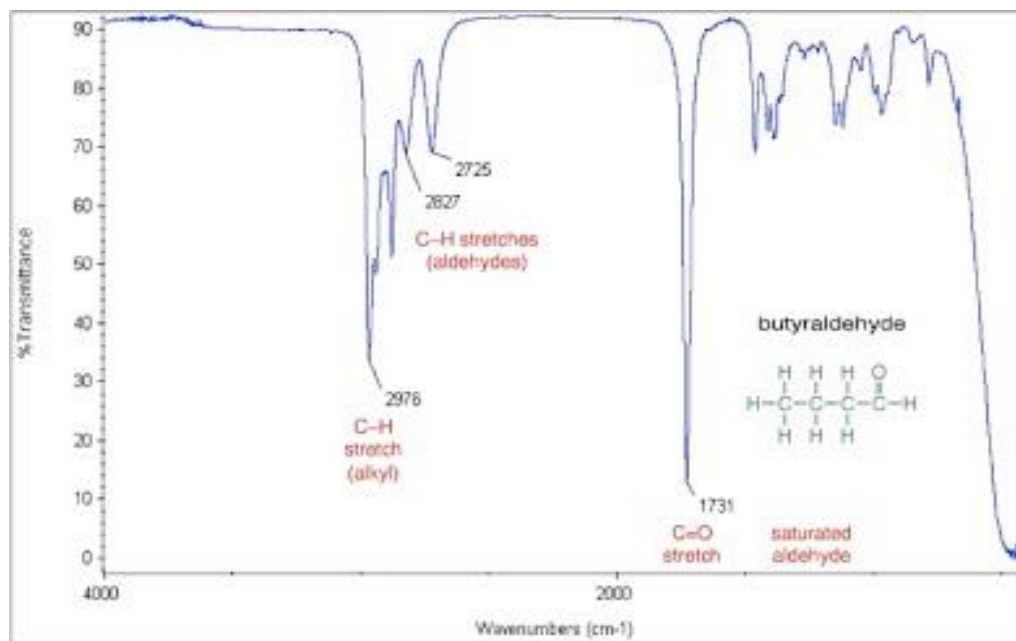


Fig.II. 9.Exemple d'identification des groupes caractéristiques du *Butyraldehyde* à l'aide d'un spectre IR

II.3. Technique d'analyse morphologique

II.3.a. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les rayons **X** sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont l'énergie va d'une centaine d'eV (électron-volt), à plusieurs **MeV**, ils peuvent être absorber et diffuser par la matière , impressionner une plaque photographique et briller quelques cristaux (rayonnement de la fluorescence).

La diffraction est une propriété des ondes qui se traduit par un changement dans les directions de propagation des ondes lorsqu'elle se heurte à un obstacle en gardant le même ordre de grandeur de la longueur d'onde λ .

La diffraction des rayons **X** est une méthode universelle (en anglais : **X-ray diffraction XRD**) utilisée pour déterminer expérimentalement la nature et la structure d'un cristal dont chaque cristal soumis à un faisceau de **RX**, chaque atome devient une source secondaire de rayons **X** en permettant de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides qui ne nécessite pas une préparation d'un échantillon. C'est une technique d'analyse non destructive[9].

Les **RX** ont été découverts par Röntgen en **1895** et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en **1913** avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par *Von Laue* Ultérieurement, *Barkla* a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques [2].

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de **0,1Å** à **100Å** (limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme **0, 1 – 100 keV**. En radiocristallographie la longueur d'onde utilisée est comprise entre **0,5 et 2,5 Å**[10].

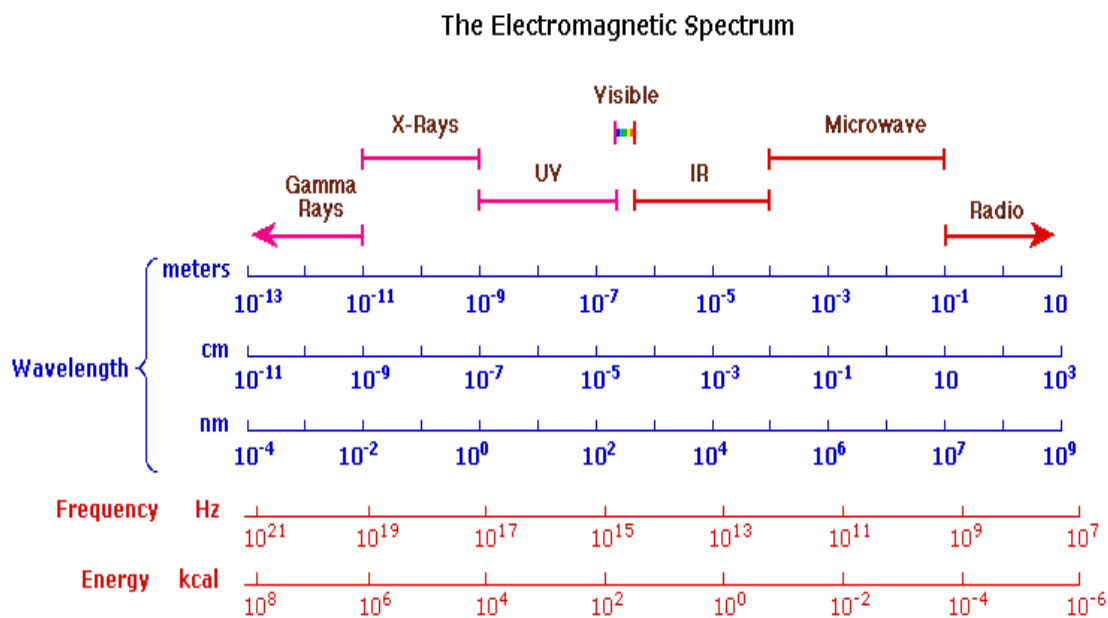


Fig.II. 10. Le spectre électromagnétique[11]

II.3.a.1. Le principe du fonctionnement de la Diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, même si des phases ont la même composition chimique. Les positions des pics ainsi que leurs intensités relatives servent à des comparaisons dans des bases de données menant ainsi à l'identification de la ou des phases présentes dans l'échantillon.

Un diffractomètre de Rayons-X se compose essentiellement de 4 éléments :

- un tube à rayons X
- un porte-échantillon
- un détecteur de rayons X
- un Goniomètre.

La méthode de diffraction X sur poudre a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer[12].

Les faisceaux (monochromatiques) de Rayons X produits par le tube sont diffractés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes, cette irradiation de matière avec un angle Thêta, ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans l'espace. C'est ce signal (les photons) qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics indique l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans

intra-cristallins). La relation entre les angles sous lesquels les pics et les distances entre les plans atomiques sont constatés est la loi de Bragg.

La **DRX** consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons **X** ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg[9] :

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

d : la distance réticulaire en (Å), **θ** : l'angle de réflexion (en degré),

n : nombre entier qui représente l'ordre de réflexion, **λ** : longueur d'onde des rayons **X**

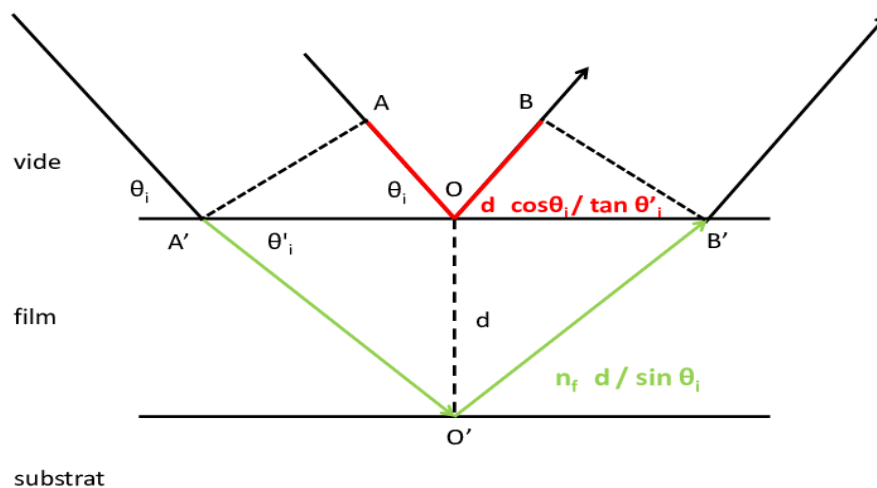


Fig.II. 11.Schéma de détermination de la loi de Bragg

Pour l'analyse, la direction de propagation du faisceau de rayons **X** est fixe par rapport à l'échantillon et l'on mesure l'angle entre cette direction et celle du faisceau diffracté, égale à **2θ**. Les angles de diffraction peuvent être exprimés en degré ou par le vecteur de diffusion **q** ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$ avec $d=2\pi/q$).

A une longueur d'onde donnée λ , les angles de diffraction du faisceau, par rapport au plan d'atomes ou de molécules, sont donc inversement proportionnels aux distances réticulaires d . C'est pourquoi, les grandes distances longitudinales, par exemple les phases lamellaires des formes cristallines des lipides, sont observées à de petits angles tandis que les petites distances, par exemple l'arrangement transversal caractéristique des sous cellules cristallines des lipides, seront détectées aux grands angles (figure II.12) [11]

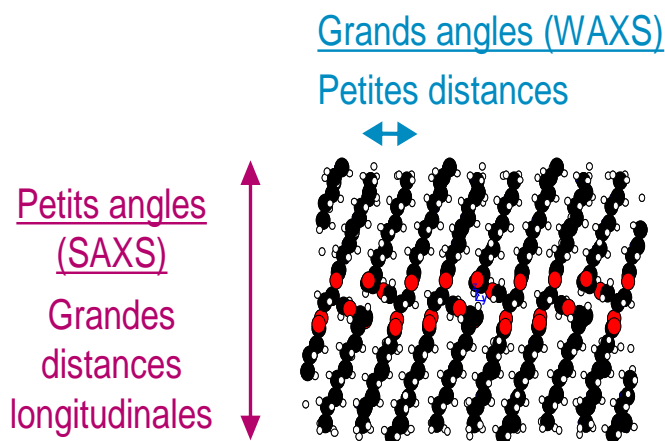


Fig.II. 12. Schéma représentant les distances inter-lamellaires observées aux petits angles (small-angle X-ray scattering, SAXS) et les distances inter-chaines détectées aux grands angles (wide-angle X-ray scattering, WAXS) pour la trilaurine.

II.3.a.2. Le domaine d'application

Les matériaux étudiés en laboratoire par diffraction des rayons X sont majoritairement des matériaux environnementaux (Argiles, Sédiments...), afin d'étudier leurs structure, pour un suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) comme dans les cimenteries, l'identification des phases cristallisées et des argiles (phyllosilicates).

Exemple[11] :

L'exploitation des résultats des rayons X basée sur un type d'anion pour 3 liquides ioniques dicatoniques qui sont :

- $[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$: iodure de méthylène bis-méthyle imidazolium
- $([M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-])$: hexafluorophosphate de triméthylène bis-méthyle imidazolium.
- $([M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-])$: bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de méthylène bis-méthyle imidazolium.

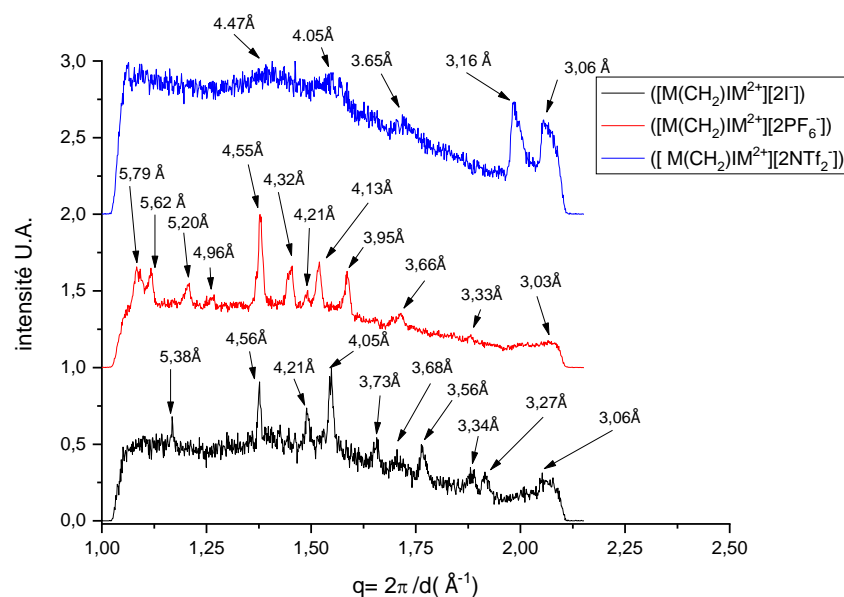


Fig.II. 13.Spectre des Rayons X des trois liquides ioniques

On observe dans les spectres des Rayons X des pics qu'à courte distance (**SAXS**), et non à longue distance (**WAXS**), ce qui semble indiquer que notre échantillon est structuré à courte distance et aussi que l'échantillon ($[M(CH_2)IM^{2+}][2NTf_2^-]$) se distingue des deux autres par son nombre faible de pics bien définis : 3.06 et 3.16 Å.

II.4. Techniques d'analyse thermique

II.4.a. L'Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La caractérisation thermique des matériaux permet d'apprécier leurs comportements en fonction de la température, en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou **DSC**, l'une des techniques fréquemment appliquées dans laquelle le flux de chaleur (puissance thermique) de l'échantillon et la référence sont mesurés en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée.

En pratique, on mesure la différence de flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence [13].

Cette technique thermique de caractérisation utilisée pour étudier les comportements d'un échantillon lors d'un chauffage ou un refroidissement est fréquemment associée à l'**ATG**, elle répand au fait de sa polyvalence en permettant d'avoir accès aux différentes caractéristiques thermiques liées aux changements de phases (fusion, la cristallinité, la température de transition vitreuse), ou même aux modifications chimiques (Réticulation, Oxydation) dans le but de fournir des informations qualitatives et quantitatives, ce changement modifie l'énergie interne de l'échantillon qui est connue sous le nom de l'enthalpie

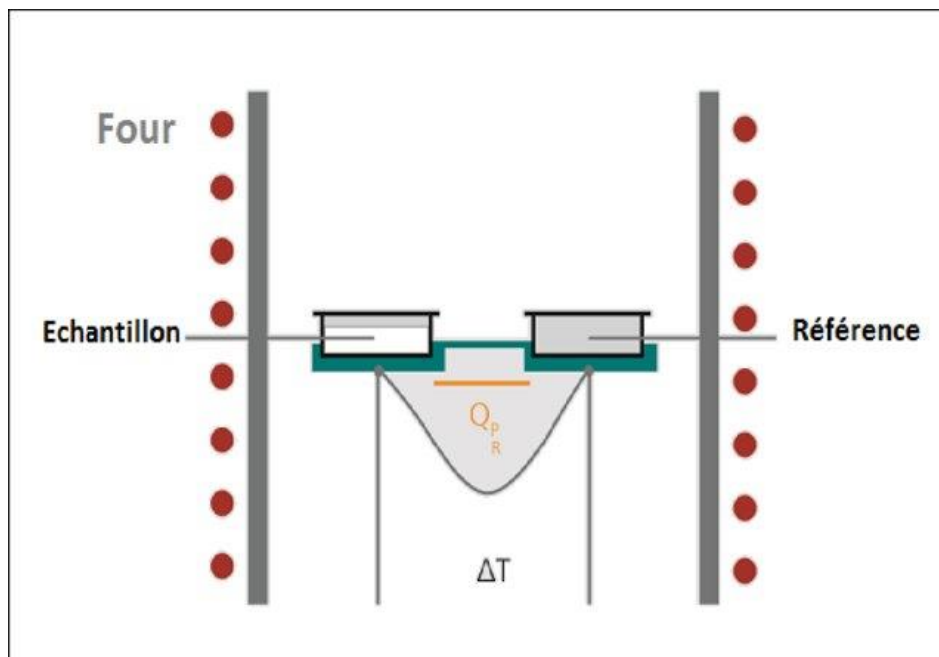


Fig.II. 14.Schéma descriptif de la technique DSC

II.4.a.1. Le principe d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Le principe est simple, l'appareil renferme deux récipients, l'un comme référence et l'autre contient l'échantillon à analyser. Ces derniers sont dans un four que l'on chauffe jusqu'à une température voulue, généralement à 10°C/minute. Ces récipients sont reliés à un thermocouple qui lit la température et la transmet à un ordinateur. Au fur et à mesure que l'on chauffe, la température du récipient contenant l'échantillon et celle du récipient de référence sera différente, l'ordinateur convertira ces deux températures en flux de chaleur. Ainsi, ce que nous mesurons en **DSC** est la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient de référence, pour atteindre la même que le récipient contenant l'échantillon. Cette analyse se fait sous atmosphère inerte pour éviter les réactions de l'échantillon avec l'oxygène de l'air.

Étant donné que les méthodes d'analyse thermique peuvent être adaptées pour répondre aux caractéristiques des échantillons et aux besoins des opérations, deux technologies d'instruments **DSC** sont mises à disposition :

- La **DSC** à flux de chaleur.
- La **DSC** à pouvoir de compensation.

Les deux types de DSC utilisent une méthode de mesure différentielle qui permet de différencier par une méthode de mesure comparant le produit à un échantillon dont la masse est du même ordre en connaissant ses caractéristiques[11].

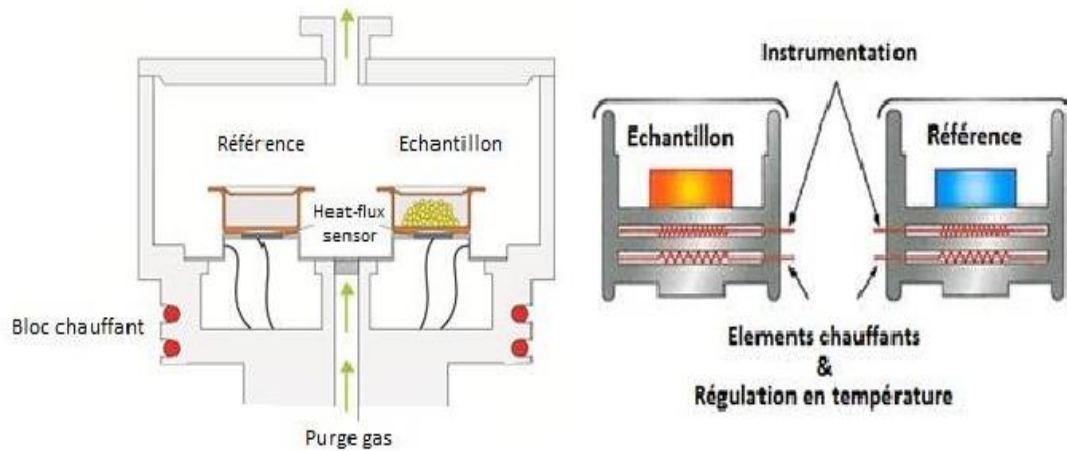


Fig.II. 15. Les deux technologies d'appareil de DSC[14]

II.4.a.2. Principaux paramètres tirés de la courbe de DSC

II.4.a.2.1. Température de fusion T_f

La température de fusion est le passage d'un état solide à un état liquide, elle est une propriété caractéristique de la matière qui permet d'identifier une transition endothermique.

En calorimétrie la température de fusion T_f est déterminée à partir de l'extremum du pic de fusion.

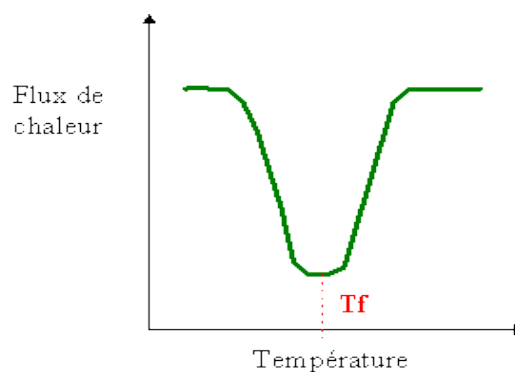


Fig.II. 16. Pic de la température de fusion

II.4.a.2.2. Température de cristallisation T_c

La cristallisation est le processus d'arrangement des atomes ou des molécules de manière à former un réseau cristallin rigide et bien défini, cette transition est dite exothermique.

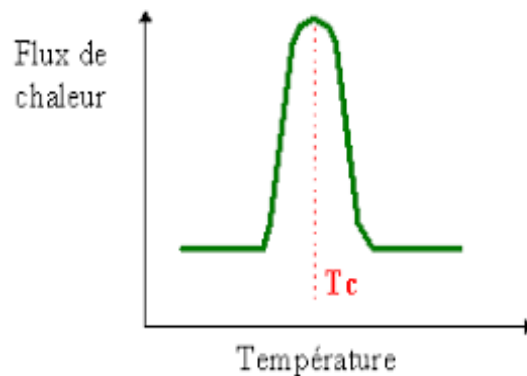


Fig.II. 17.Pic de température de cristallisation.

II.4.a.2.3. Température de transition vitreuse T_g

La température vitreuse en anglais : « Glass Transition Temperature », la T_g reste l'un des plus grands mystères de la science des matériaux. Elle est un phénomène lié à des mouvements de chaînes situées dans des phases amorphes, elle est aussi définie comme le passage d'un état vitreux à un état de liquide surfondu.

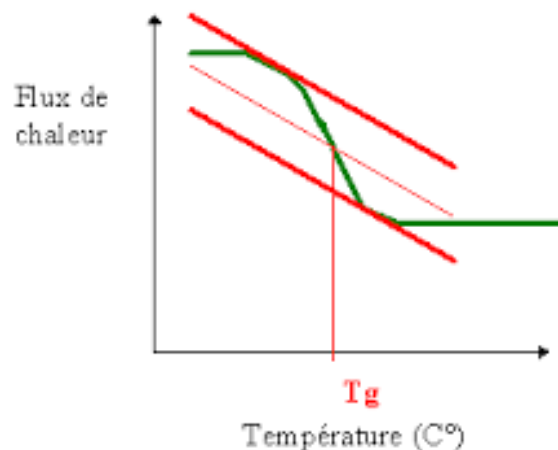


Fig.II. 18.Allure de température de transition vitreuse.

On rassemble sur la même courbe la température de fusion (T_f), de cristallisation (T_c) et de transition vitreuse (T_g). Ces trois comportements qui caractérisent un matériau une fois réunis sur un même graphe, nous donne le chef d'œuvre ci - dessous :

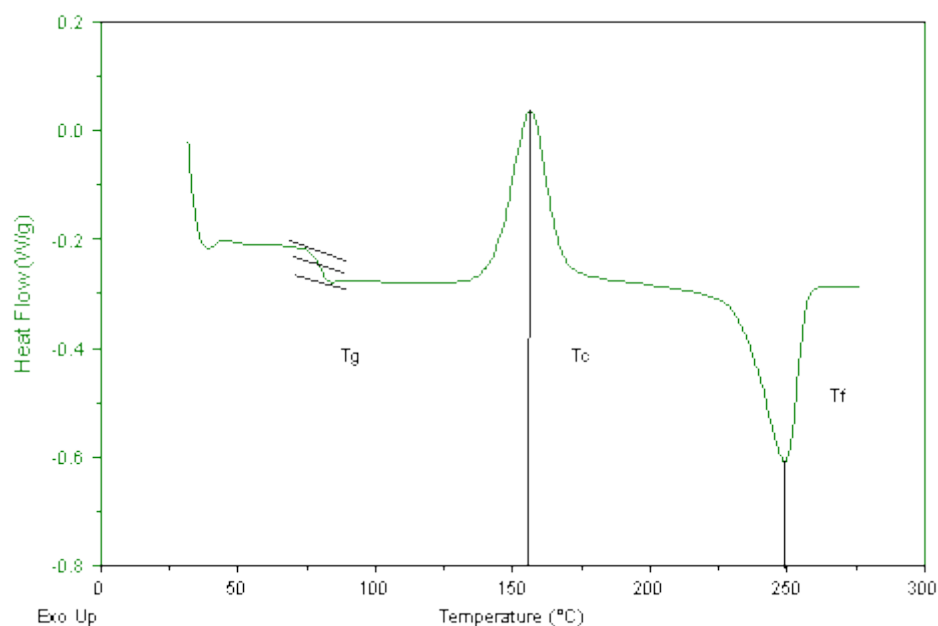


Fig.II. 19. La courbe de la DSC

II.4.a.3. Le domaine d'application

Cette méthode d'analyse sert à mesurer les variations d'enthalpie dans un échantillon suivant l'évolution de ses propriétés chimiques, physiques en fonction du temps où la température, elle fournit de précieuses informations sur les conditions de traitement et d'application en permettant d'identifier quelques caractéristiques et qualités.

La calorimétrie à balayage différentiel peut être utilisée pour étudier une grande variété de matériaux tels que les solides compacts (plastiques, céramiques ou métaux), les poudres (médicaments ou minéraux), les fibres et les tissus, les liquides et les échantillons visqueux tels que les crèmes et les pâtes.

La **DSC** permet de contrôler et d'analyser[15] :

- la température de transition vitreuse (T_g) des matériaux amorphes : polymères, verres (Inorganiques, organiques ou métalliques) et des liquides ioniques.
- les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c).
- les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.
- Quantifier la chaleur spécifique du matériau (C_p).

Exemples [11]:

- a) Courbe de DSC de liquide ionique ($[M(CH_2)IM^{2+}][2I^-]$)

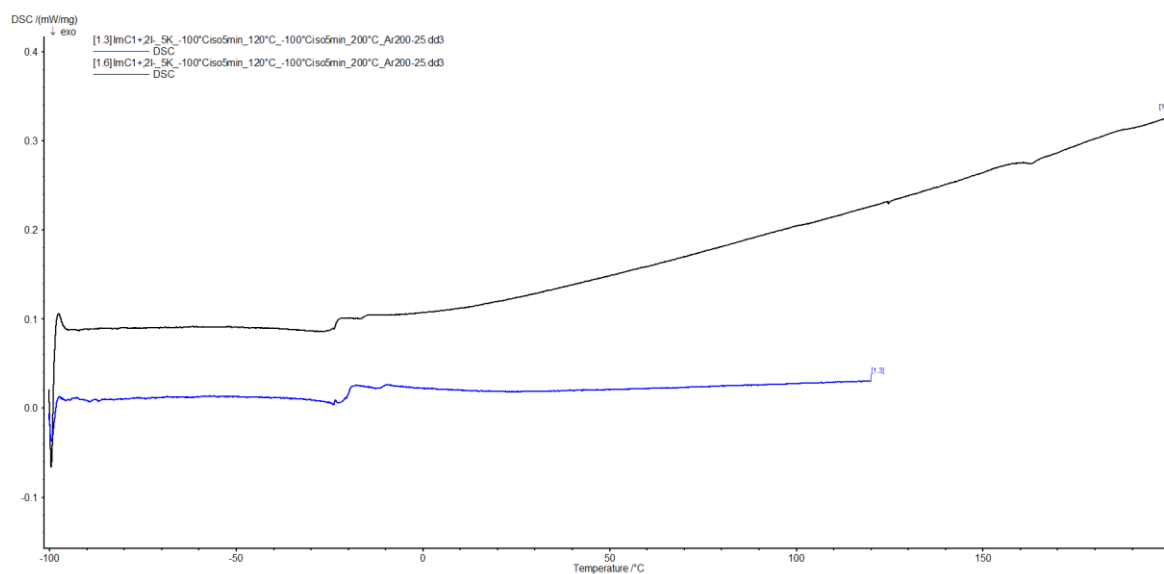


Fig.II. 20. Thermogramme de DSC de liquide ionique ([M(CH2)IM2+][2I-])

La courbe en bleu correspond à la mesure du ΔH pour la première chauffe de -100°C à 120°C (pente de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La courbe noire représente la seconde chauffe de -100°C à 200°C (pente de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). On observe deux paliers qui représentent deux transitions vitreuses de phase solide à $-24,7^{\circ}\text{C}$ et $-16,4^{\circ}\text{C}$ (pour la T qui est inférieure au pic de fusion en prenant en considération le chauffage).

b) Courbe de DSC de liquide ionique ([M(CH2)3IM2+][2PF6-]).

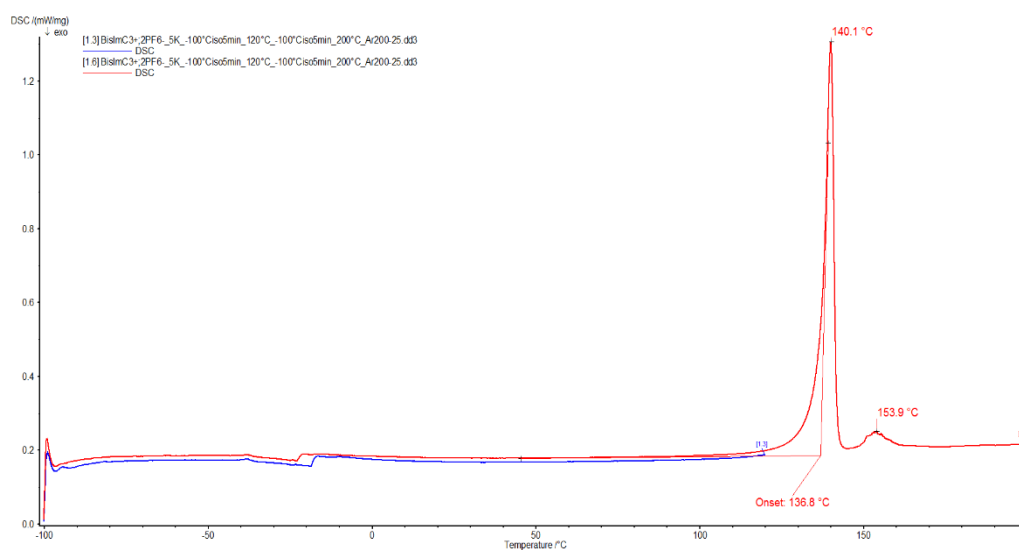


Fig.II. 21. Thermogramme de DSC de LI ([M(CH2)3IM2+][2PF6-])

On observe un pic endothermique à $T_{\text{onset}} = 136,8^{\circ}\text{C}$ lors de la seconde chauffe (-100°C à 200°C). Il correspond à la fusion du $([\text{M}(\text{CH}_2)_3\text{IM}^{2+}][2\text{PF}_6^-])$. Un deuxième pic endothermique vers $153,9^{\circ}\text{C}$ est observé qui peut être associé à la fusion d'une impureté présente dans l'échantillon. Une transition vitreuse de phase solide-solide est observée T_g à $-22,1^{\circ}\text{C}$ (fig.II.21) lors des deux phases de chauffe, ce LI est composé d'un anion volumineux PF_6^- qui empêche la formation d'un réseau cristallin traduisant l'absence de la température de cristallisation.

II.4.b. Analyse thermique gravimétrique / différentielle ATG/ ATD

L'ATG est une analyse qualitative, elle permet de déterminer la perte (ou un gain) de masse en fonction de sa dégradation, en couplant cette mesure thermogravimétrique à l'analyse thermique différentielle ATD, en anglais *Differential Thermal Analysis DTA*, on détecte les transformations qui se déroulent dans l'échantillon (La fusion, La transition vitreuse, ...).

Généralement L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par le matériau et la caractérisation des phénomènes endothermiques ou exothermiques spécifiques (des minéraux argileux). Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. Globalement, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre la cristallisation, l'oxydation et certaines de décompositions se caractérisent par des pics exothermiques[16].

L'ATG une technique physico- chimique de mesure, elle fournit que la variation de masse d'un échantillon choisi en fonction du temps ou de la température, elle consiste trois modes possibles[2] :

- **mode isotherme** : la mesure se fait à température constante.
- **mode quasi-isotherme** : l'échantillon est chauffé seulement quand sa masse ne varie pas et la masse change la température est maintenue constante.
- **mode dynamique** (le plus utiliser) : l'échantillon est chauffé dans un environnement choisi (sous vide, gaz neutre, etc.), l'élévation (augmentation) de la température est réglée de manière à ce que l'échantillon se réchauffe progressivement.

II.4.b.1. Le principe (ATG)[16]

L'ATG consiste à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière (changements dans la composition ou paramètres cinétiques des réactions chimiques de l'échantillon[11]). Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

L'analyse Thermogravimétrique (ATG) étudie les matériaux entre l'ambient et $+1500^{\circ}\text{C}$. La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc.

Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

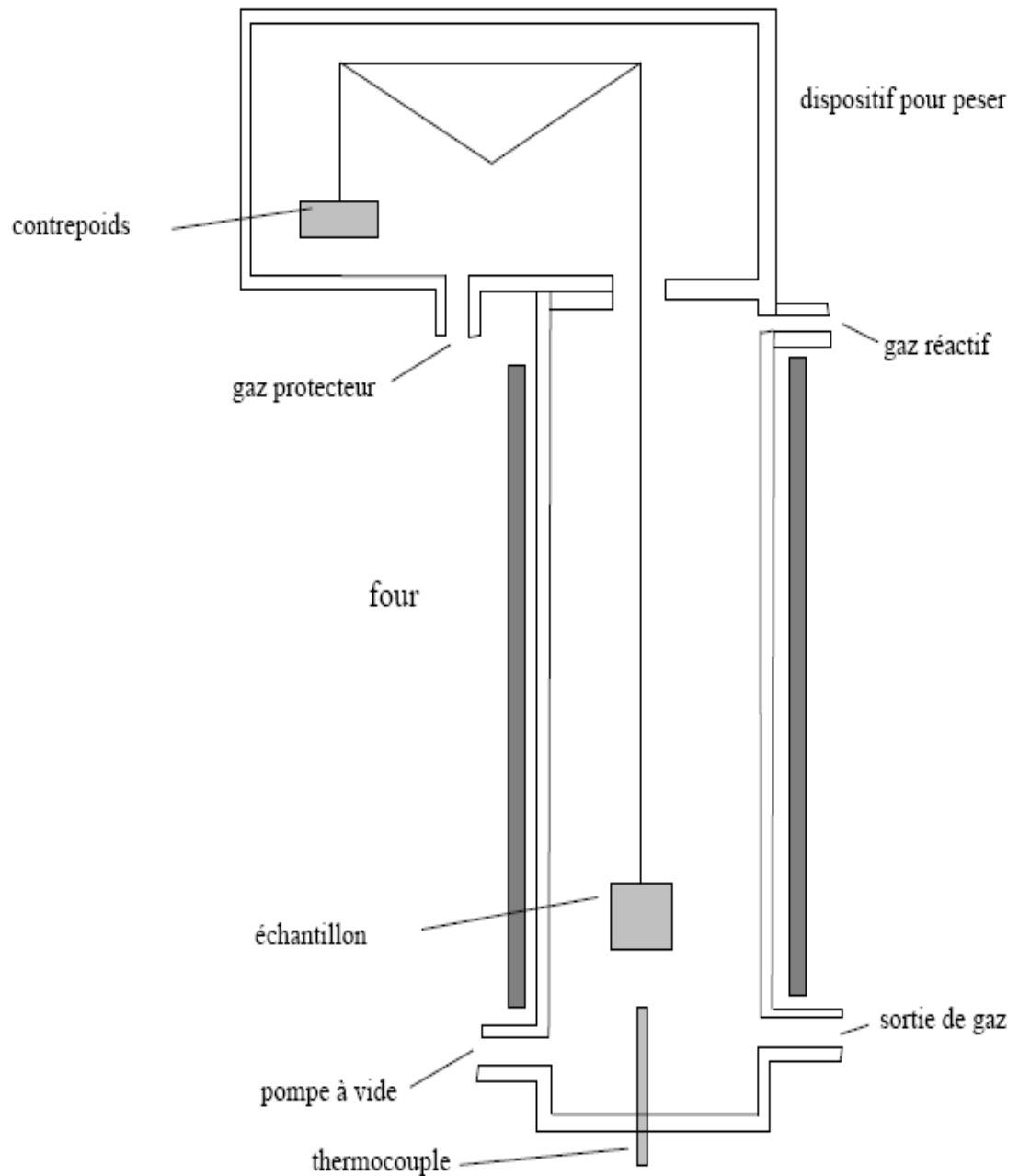


Fig.II. 22.Principe du dispositif expérimental ATG

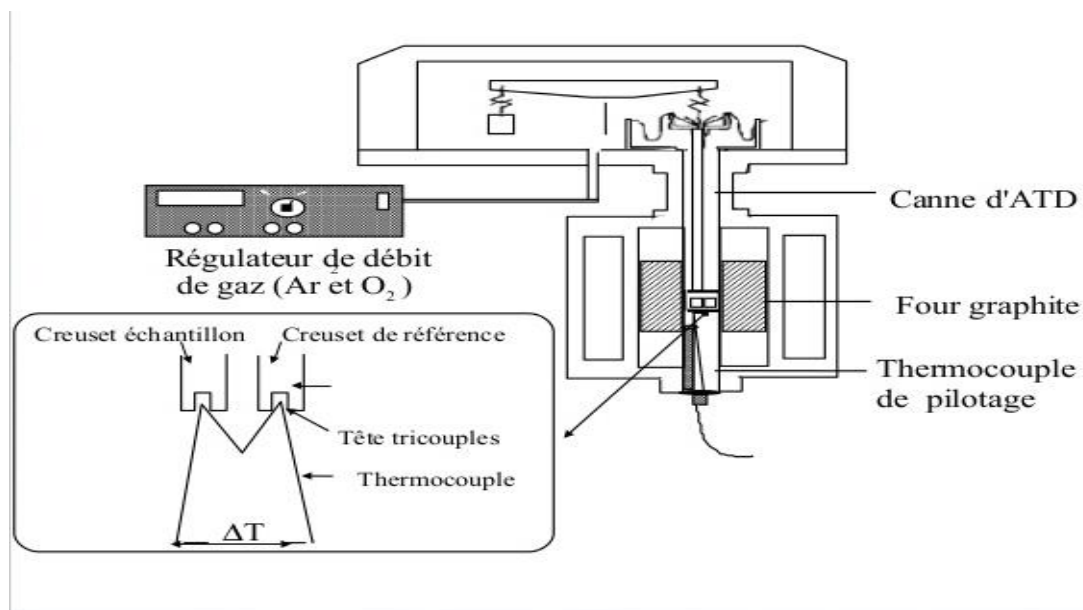


Fig.II. 23. Le dispositif de l'analyse thermique ATG et ATD couplé (site du centre national des recherches scientifiques en sciences de matériaux [17].

II.4.b.2. Phénomènes provoquant des changements de masse[11]

Les variations de masse peuvent être causées par deux types de phénomènes :

Physiques ou chimiques.

II.4.b.2.1. Phénomènes physiques

- Absorption de gaz
- Désorption de gaz
- Transition de phase : Vaporisation /Sublimation

II.4.b.2.2. Phénomènes chimiques

- Décomposition (réactions de décompositions)
- Les réactions de gaz
- La chimisorption (adsorption chimique à la place des forces physiques).
- Les changements de pente représentent la perte de masse.

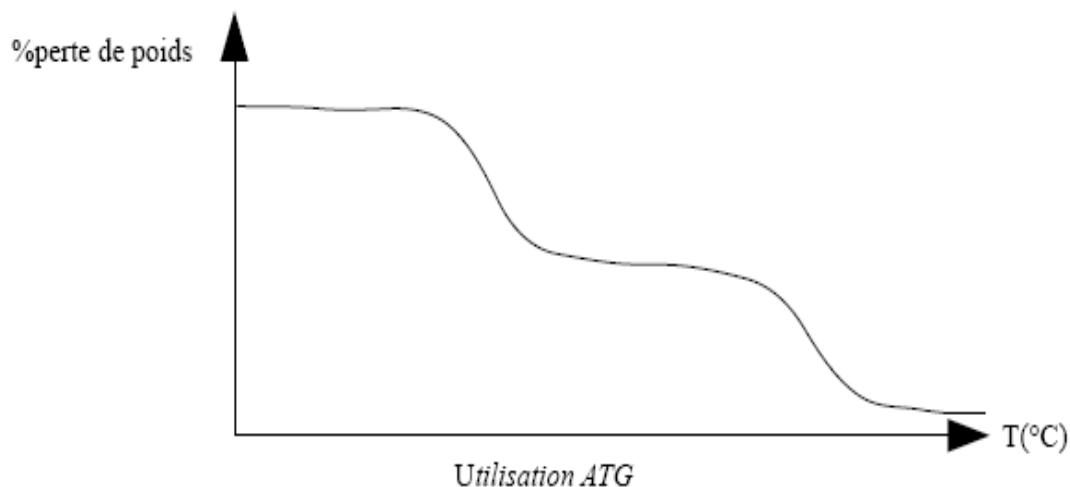


Fig.II. 24. La courbe de l'ATG

II.4.b.3. Le domaine d'application

L'analyse thermique est l'ensemble des techniques qui permet de mesurer la chaleur échangée ou la masse d'un échantillon soumis à un profil de température, **ATG/ATD** sont les plus utilisées grâce à leurs applications qui sont particulièrement simples. Cela les rend largement accessibles dans de divers secteurs :

- Couplage avec spectrométrie de masse ou spectrométrie infra-rouge.
- Déshydratation et dé-hydroxylation de matières premières.
- Décomposition de polymères, matériaux inorganiques et organiques.
- Quantifier la perte d'eau, de solvant, ou de plastifiant ou d'additif sur une certaine gamme de température.
- Corrosion de métaux dans différentes atmosphères.

Exemples

- a) Diagramme de LI ($[M(CH_2)IM^{2+}][2PF_6^-]$), on remarque un début de décomposition vers une température $T=223^{\circ}C$ avec une perte de masse sur la courbe d'ATG (**fig.II.25**), La décomposition totale est observée vers les $335,0^{\circ}C$.

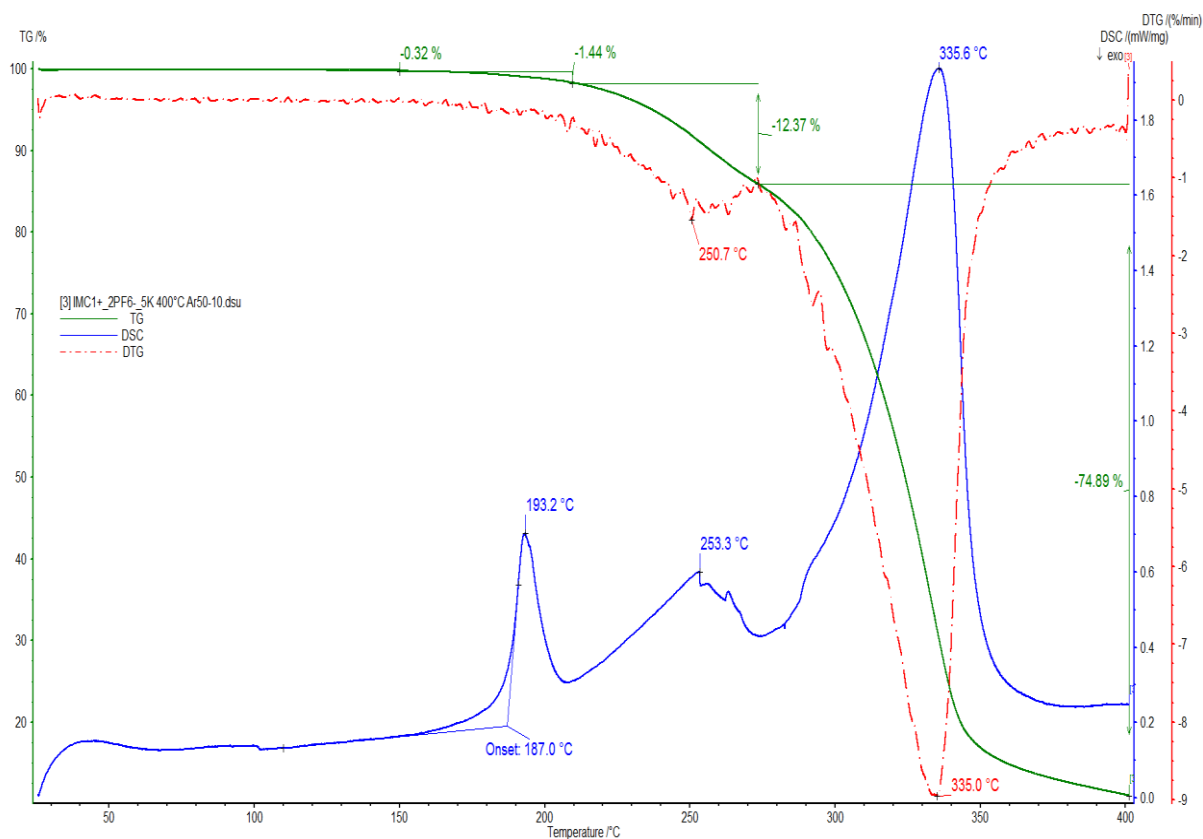


Fig.II. 25.Diagramme d'ATG, DTG et DSC de liquide ionique ($[M(CH_2)IM_2^+][2PF_6^-]$)

b) un autre exemple qui exploite les mesures de l'ATG d'une montmorillonite intercalée par un le liquide ionique BMImCl : Chlorure de 1-méthyl-3-butylimidazolium C₈ H₁₅ Cl N₂[3].

La perte de masse est d'environ 12 % du LI BMImCl qui a déjà interagit par rapport à 100 % de l'argile comme est représentée dans la figure suivante :

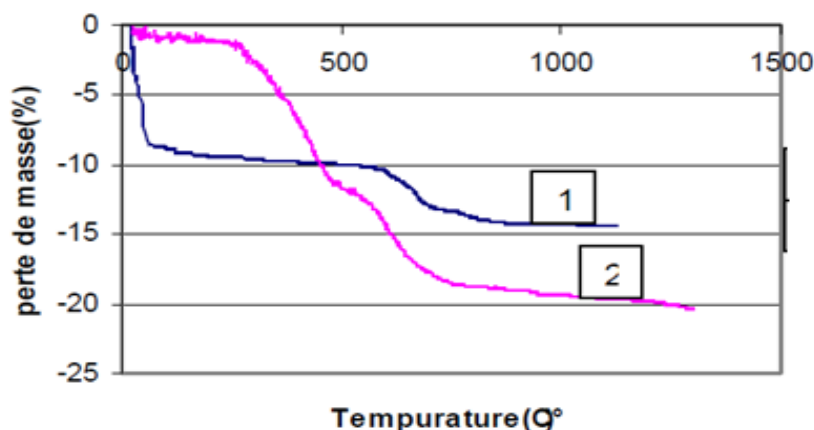


Fig.II. 26. Les variations de la perte de masse(%) de la montmorillonite en fonction de la Température (°C) à l'état brute et avec le LI.

1 : correspond à l'argile brute, 2 : correspond à l'argile / LI.

II.5. la spectroscopie diélectrique

La caractérisation diélectrique est une méthode de spectroscopie d'impédance qui permet de mesurer les propriétés diélectriques d'un système en fonction de la fréquence, elle est couramment employée dans différents domaines de recherche tels que le génie électrique, l'électrochimie et aussi largement utilisée dans l'étude des surfaces, des couches et même pour la mesure de la relaxation diélectrique, la conductivité, l'inductance, la capacité (Cp) et permittivité (réelle (ϵ') /imaginaire (ϵ'')) comme les polymères, les liquides...etc., En premier lieu, nous aborderons quelques notions de base.

II.5.1. Principe physique de la spectroscopie d'impédance

C'est une technique d'analyse efficace, couramment utilisée dans de nombreux domaines de recherche, elle repose sur le concept de la fonction de transfert couplant la réponse du système (Elle se déroule en soumettant l'échantillon à un champ électrique, puis mesuré la réponse). Ce qui permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Avec une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau. La polarisation d'un diélectrique apparaît dans les milieux contenant des charges électriques libres et soumissent à un champ électrique. C'est sous l'influence de ce champ électrique que les charges électriques localisées ou libres se déplacent sur de petites distances ou bien elles vibrent, donnant ainsi naissance à la polarisation (la densité de dipôles électriques)[18].

Cette polarisation vient donc de différents effets physiques et il est possible de distinguer quatre types de polarisation en fonction de la fréquence[19] :

➤ **Polarisation électronique**

Elle est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome lors de l'application du champ électrique sinusoïdal. Cet effet est relativement peu intense et possède un temps d'établissement très court ($\approx 10^{-15}$ s).

➤ **Polarisation atomique ou dite aussi ionique**

Elle est due à la distorsion par le champ électrique de l'arrangement atomique d'une molécule. L'inertie des masses mises en jeu augmente le temps de manifestation d'un facteur 10^3 à 10^4 par rapport à la polarisation électronique ($\approx 10^{-11}$ s), (déplacements des atomes).

➤ **Polarisation d'orientation ou dipolaire d'orientation**

Si les molécules soumises au champ électrique, elles possèdent un moment dipolaire permanent, elles ont tendance à s'orienter suivant le sens de ce champ. Le temps d'établissement est beaucoup plus important que le temps de la polarisation précédemment cité et qui varie entre 10^{-9} et 10^{-5} s, en raison de la grande diversité des dipôles impliqués et de leurs environnements moléculaires (lorsque des dipôles déjà présents sont tous alignés entre eux, elle existe).

➤ **La polarisation interfaciale ou par charge d'espace**

Elle est due à la présence dans le matériau de porteurs de charges (électronique ou ionique) en excès. Ces charges peuvent être intrinsèques au matériau ou injectées par les électrodes au cours de l'application du champ. Cette polarisation provient de l'accumulation de ces charges aux interfaces entre deux phases qui ont des permittivités et des conductivités différentes. Ce mécanisme induit un moment dipolaire macroscopique dont le temps d'établissement est long ($>10^3$ s). Aux basses fréquences et très basses fréquences apparaissent des phénomènes de relaxation de charges d'espace, l'effet interfacial Maxwell-Wagner qui concerne les milieux hétérogènes est le plus connu. Tous ces types de polarisation sont résumés sur la figure suivante :

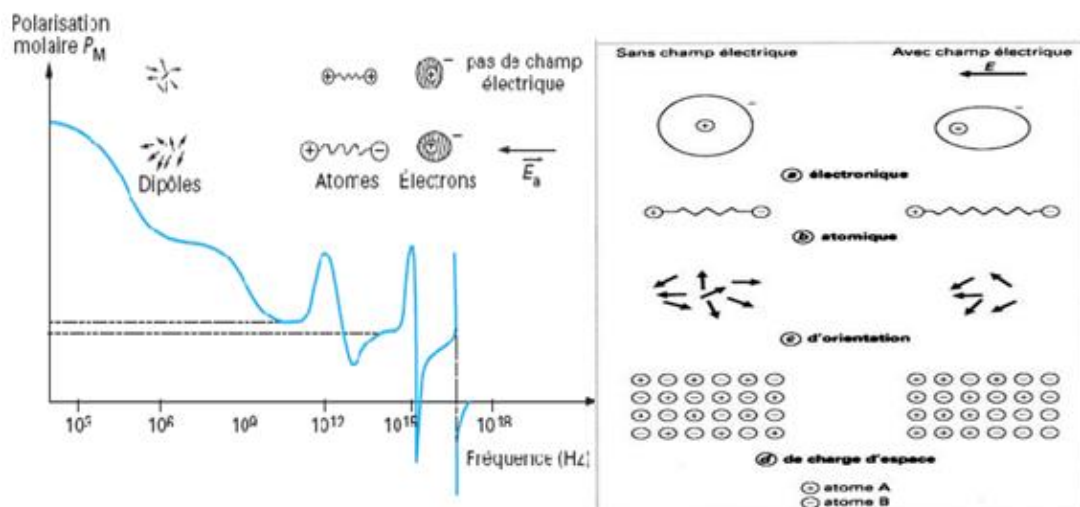


Fig.II. 27.Représentation schématique des différents types de polarisation [20]

II.6. Mécanismes de relaxation

Cette technique permet d'observer la relaxation des dipôles des molécules et des macromolécules dans le matériau, les concepts les plus importants sont présentés ci-dessous :

Nous présenterons quelques concepts fondamentaux de la physique tels que la polarisation, la permittivité, la conductivité et les pertes diélectriques. Ces dernières, utilisées tout au long de cette phase, sont liées les unes aux autres par les lois fondamentales de l'électrostatique.

II.6.1. Phénomènes de polarisation aux basses fréquences[19]

Aux basses fréquences, la conductivité résulte de la contribution de plusieurs mécanismes de conduction. Cependant, la conductivité ionique est la plus répandue dans les matériaux imprégnés. La conduction qui est l'image de ϵ'' est dominée par l'influence des ions libres. La conduction ne provoque pas d'accumulation de charge ni de stockage d'énergie dans le matériau. Aux basses fréquences, l'effet de la conductivité ionique se traduit par une variation de ϵ'' proportionnelle à $1/f$. La conduction n'est pas le seul phénomène qui peut influencer sur le comportement du matériau aux basses fréquences, d'autres mécanismes de polarisation peuvent provoquer une variation importante de permittivité, polarisation interfaciale, polarisation de charge d'espace, polarisation des électrodes et phénomène de dispersion à basse fréquence.

II.6.2. Polarisation des électrodes

La polarisation d'une électrode est un phénomène qui se produit dès qu'une électrode laisse passer un certain courant.

Ce phénomène est caractérisé par une augmentation forte des parties Réelles (ϵ') et imaginaires (ϵ'') de la permittivité complexe lorsqu'on diminue la fréquence. Le mécanisme est dû à un mauvais transfert des charges à l'interface électrode-matériau en présence d'une couche à grande impédance sur la surface de l'électrode (**Fig.II.28**). Aux basses fréquences, les charges ont le temps de circuler à travers le volume du matériau et sont bloquées à l'interface. Il en résulte des accumulations de charges (dipôles) aux électrodes qui contribuent à une augmentation de ϵ' et ϵ'' . Le phénomène de polarisation de l'électrode est également observé dans des liquides, dans des couches solide-liquide et dans des diélectriques polymères[19].

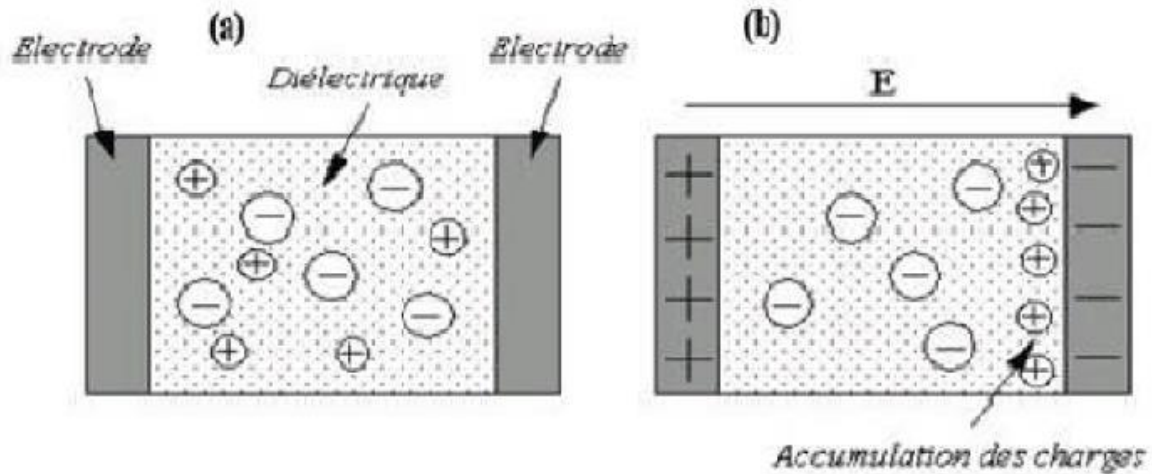


Fig.II. 28. Représentation du mécanisme de polarisation interfaciale et accumulation des charges à l'interface électrode-matériau

II.6.3. Constante diélectrique

On caractérise un diélectrique par le rapport de sa permittivité absolue et aussi du vide qui est \mathbf{K} , elle peut être calculée en dépendant soit de la capacité de condensateur électrique (plan / cylindrique). Cette constante physique est notée par ϵ_0 .

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 \cdot c^2}$$

Avec :

μ_0 est la constante magnétique, C'est la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans le système d'unité SI ϵ_0 a pour valeur : $\epsilon_0 = 8.854187817 \dots \text{F.m}^{-1}$

La constante diélectrique, décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Elle intervient dans de nombreux domaines, en particulier en optique, via l'indice de réfraction. Les lois régissant la réfraction et la réflexion de la lumière y font appel[21].

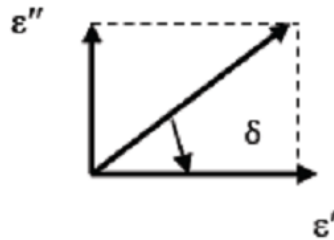
II.7. Dispersion à basse fréquence (Low Frequency Dispersion – LFD)[19]

Le phénomène de dispersion à basse fréquence a été étudié initialement par Jonscher dans divers matériaux diélectriques. À partir d'un seuil de fréquence (ω_c), les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité $\chi \sim (\omega)$ augmentent parallèlement dans les basses fréquences, pour atteindre des valeurs très élevées sans aucun signe de saturation jusqu'à la plus basse fréquence disponible, Ce type de comportement apparaît quand les porteurs lents de charge (ioniques) dominent la conduction dans le volume, où à l'interface matériau-électrodes.

II.8. Définition du facteur de pertes diélectriques (tanδ)[21]

Le facteur de pertes diélectriques définit la quantité d'énergie électrique dissipée dans le matériau indépendamment de ses dimensions (épaisseur, section). Il correspond au rapport entre les parties imaginaires et réelles de la permittivité diélectrique complexe. Il s'exprime donc par :

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$



Exemple

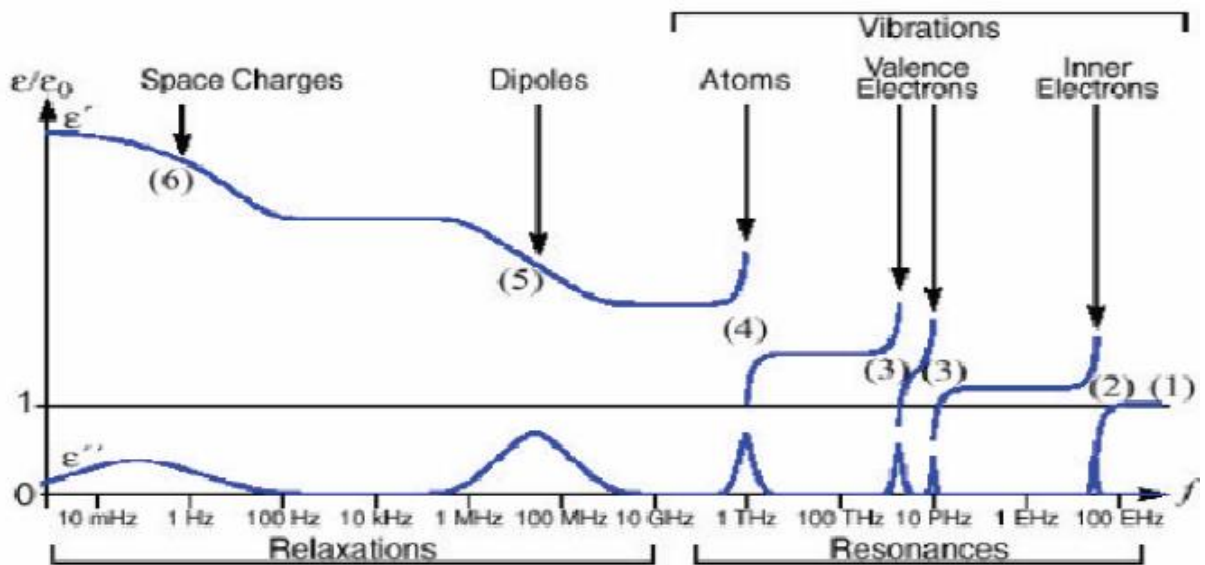


Fig.II. 29. Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance[18]

II.9. Relaxations du type Debye

La permittivité est due à l'orientation des dipôles présents dans le diélectrique, sous l'action d'un champ électrique. Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps d'orientation τ et n'interagissent pas entre eux, la permittivité complexe ϵ^* en fonction de la fréquence suit la loi suivante:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1+i\omega\tau}$$

II.10. Relation de Cole-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i.\omega.\tau)^{\alpha}}$$

Avec :

$$0 < \alpha \leq 1$$

II.11. Relation de Davidson-Cole

Cette relation empirique est souvent utilisée dans des diélectriques liquides, elle permet d'avoir une réponse asymétrique en fréquence, une réponse qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences.

Avec la relation :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+i\omega\tau]^{\beta}} \text{ Avec } 0 < \beta \leq 1$$

II.12. Relation de Havriliak-Negami

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha=\beta=1$ on retrouve une réponse du type *Debye*.

Avec la relation suivante :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}} \text{ Avec } 0 < \alpha \leq 1 \text{ et } \alpha.\beta \leq 1$$

II.13. Le domaine d'application

L'objectif de l'application est de caractériser des matériaux et d'en déduire leurs propriétés diélectriques pour avoir par exemple une constante diélectrique, la relaxation, la capacité (Cp), la conductivité, la résistance, pour trouver un circuit électrique équivalent au matériau étudié et étudier l'évolution des paramètres électriques en fonction de la température et les variations de la fréquence.

Exemple[18]

La dépendance en fréquence, à différentes températures, de la partie réelle $\sigma'(f)$ du composé (LI) est illustrée sur la figure suivante :

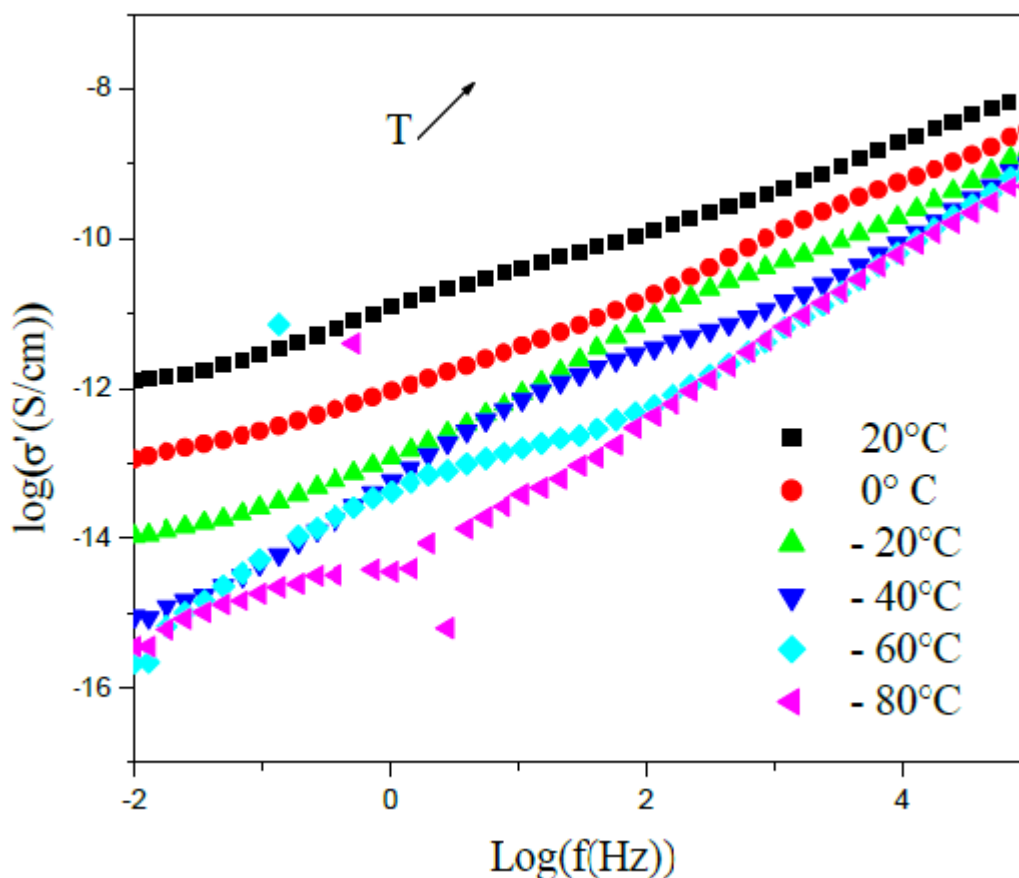


Fig.II. 30. Variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour différentes Températures pour un LI.

Il s'avère que la conductivité ($\sigma' = \epsilon_0 \omega \epsilon''$) augmente avec la température, ce qui est caractéristique du comportement semi-conducteur. On remarque également que la fréquence est une fonction linéaire croissante de la température.

II.14. Une conclusion

Ce chapitre apporte une meilleure compréhension des propriétés optiques, thermiques, morphologiques et diélectriques des matériaux (Température de fusion, cristallisation, transition vitreuse, la mesure de la conductivité...) dans un contexte d'utilisation pour une application.

Références Bibliographiques II

Références Bibliographiques

- [1] K. A. Baghdouche, "Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères conducteurs dérivant de l'aniline.," Thèse de Magister Mentouri Constantine, 2011.
- [2] L. O. cheikh, "Synthèse et caractérisation des nanocomposites Polyaniline-SnO₂ : Application à l'élimination des colorants," 2 Année Master Chimie des polymères Ibn Khaldoun Tiaret 2013.
- [3] K. Batouche, "Intercalation de liquides ioniques dans les argiles," 2010.
- [4] N. L. Antoine Eloi, "Analyse et caractérisation " *Culture Sciences-Chimie*, 2012.
- [5] R. Giasson, "Spectroscopie infrarouge," *CHEM*, vol. 1312.
- [6] S. G. Derveaux, "Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine," Thèse de doctorat ès science en biochimie, 2004.
- [7] L. LAIDI, "Etude de la régénération d'un charbon actif par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (ftir)," 2017.
- [8] P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, and O. Singchan, "Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, pp. 1149-1156, 2008.
- [9] O. Boubekka, "Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides Organique-inorganique " Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2011.
- [10] A. G. J-J. Rousseau, "Cristallographie géométrique et radiocristallographie " *Paris 2000*, vol. 3ème édition, Dunod, p. 362, 2007.
- [11] T. MOUMENE, "Étude et caractérisation d'électrolytes à base de liquides ioniques dicationiques," Doctorat Ibn Khaldoun Tiaret 2014.
- [12] J. L. Frédéric SERNA , Jean-Marc CARPENTIER, "La diffraction des rayons X une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques " *Diffraction des rayons X et Catalyse / CHIMIE NOUVELLE*, vol. 116, pp. 3,4, 12 2014
- [13] M.Baziz, "Synthèse et caractérisation de nanocomposites Polyaniline-Sépiolite," Magister Université Mohammed Boudiaf, Oran, 2010.
- [14] J. GRENET and B. LEGENDRE, "Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)," 2010.
- [15] Y. Lakhdar, "Etude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styrène.," Doctorat en sciences : Chimie, Chimie des matériaux macromoléculaires, : Sciences de la Matière, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [16] Y. Lakhdar, "ETUDE DE LA STABILITE ET DE LA DEGRADATION DE POLYMERES ET MELANGES DE POLYMERES A BASE DE STYRENE," Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [17] T. t. d. B. Cedria, "Le Centre National des Recherches en Sciences des Matériaux (CNRSM)," ed, crée par le décret 1599-2006 du 06/06/2006.
- [18] M. KADARI, "Électrolyte hybride à base de liquide ionique et de nanoparticules métalliques," Doctorat Département de Génie Électrique / Énergies Renouvelables Université Ibn Khaldoun -Tiaret-, 22 novembre 2018.
- [19] H. Boumediene, "Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium: Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique," 2012.
- [20] R. Fournié and R. Coelho, "Diélectriques: bases théoriques," *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, vol. 3, pp. 2300.1-2300.18, 2000.
- [21] Y. S. M. BOUDALLI Noureddine, "Effet des liquides ioniques sur les propriétés des oxydes," Master II, département de chimie Université IBN KHALDOUN Tiaret 2019.

Chapitre III

Modification et Caractérisation de l'argile/Liquide Ionique

III.1. Introduction

Le **DRX** est une technique permettant d'étudier la structure des argiles. Cette analyse est le plus souvent utilisée pour déterminer la nature des argiles et pour obtenir des informations sur le feuillet et l'espace intercalaire (lamellaire) disant mettent en valeur la diversité et la richesse des minéraux argileux qui sont de nature à être influencer par d'autres facteurs dans les milieux réactionnels (les propriétés de surface) d'où la nécessité de les caractériser avant tout usage.

Cette partie a pour objectif de présenter et discuter les méthodes de préparation ainsi que cette technique de caractérisation structurale, la diffraction des rayons X (**DRX**) pour les deux liquides ioniques, les quatre types d'argiles brutes / modifiées utilisées.

III.2. La préparation des échantillons

III.2.1. Les argiles utilisées

Les échantillons utilisés sont : quatre (4) argiles de différentes structure, deux commercialisées, la montmorillonite notées : **Mnt-KFS** et **Mnt-K10**, deux autres locale : **M'Zila** de *Mostaganem* et la **bentonite** de *Maghnia*.

III.2.1.a. Les argiles commercialisées

Les deux montmorillonites **K10** et **KSF** utilisées dans ce travail sont de type commerciale (**SIGMAALDRICH** pH= 2.5 - 3.5), elles sont synthétisée par acidification de la montmorillonite naturelle et caractérisées par une forte activité catalytique (une catalyse aux acides de Brönsted ou de Lewis), le tableau suivant montre quelques caractéristiques :

Tableau.III. 1. Quelques propriétés chimiques de la Montmorillonite K10/KSF

Catalog No.	<u>281522</u>	<u>281530</u>
Type	K10	KSF
Surface Area (m ² /g)	220-270	20-40
Densité (g/l)	300-370	800-850
volume des pores	0.318 at 0-80	0.023 at 0-80

Ces argiles présentent des avantages tels que la facilité de manipulation, l'inertie chimique (non-corrosivité) et une grande économie.

III.2.1.b. Les argiles locales

Une argile algérienne provenant du gisement de **M'Zila** (*Mostaganem*) qui est située à environ 10 Km à l'Est du village *El Hchachta*, une localité relevant de la commune d'*Ain Tédèlès*, notée : Mnt-M'zila. .

La deuxième argile utilisée est la bentonite prélevée sur le site dénommé *Roussel* au niveau de *Hammam de Maghnia* qui est situé à 25km au nord de Maghnia, ses réserves actuelles sont évaluées à 8.2 millions de tonnes, elle contient plus de 70% de la montmorillonite, elle est noté : **Bent**.

III.2.2. Les liquides ioniques utilisés

Deux nouveaux liquides ioniques non toxique synthétisés dans le laboratoire nommé : laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobien et des Agroressources (**LG2A**), qui est un laboratoire de recherche en chimie organique rattaché à l'Université de Picardie Jules Verne, France, ils sont notés : **ZIL2**, **ZIL5**.

III.3. L'analyse des argiles locales brutes

Pour les argiles de Maghnia et Mostaganem, elles sont d'abord concassées, broyées, tamisées puis caractérisées.

L'analyse de nos échantillons a été réalisée au laboratoire de synthèse et catalyse de l'université IBN KHALDOUN (*Tiaret*), à l'aide d'un diffractomètre de rayons **X MiniFlex 600** de **Rigaku** en utilisant un rayonnement $K_{\alpha Cu}$ filtré par **Ni** ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) dans la gamme $2\theta : 3-80^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ à température ambiante.

Les deux (**Fig.1III./Fig.III.2**) suivantes représentent les spectres des RX des argiles locale brutes.

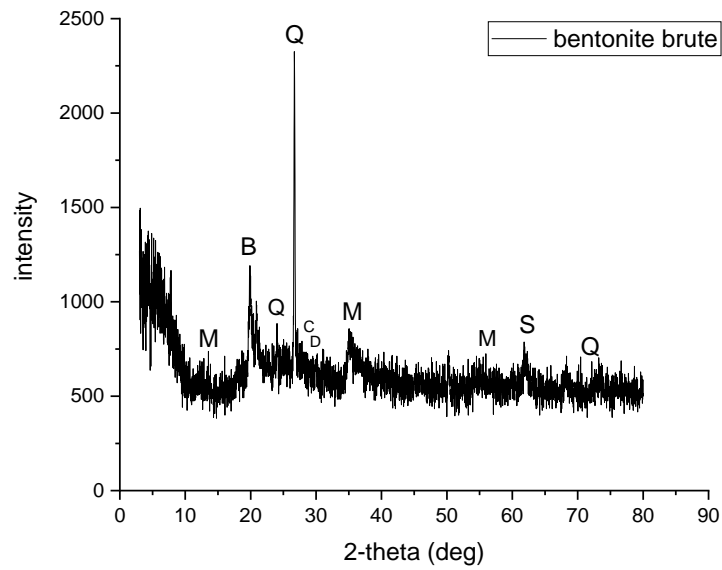


Fig.III. 1. Diffractogramme des RX de la bentonite brute

Avec une composition minéralogique : **D** : Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), **S** : Smectite, **Q** : Quartz (SiO_2), **C** : Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, **M** : Montmorillonite, **B** : Bentonite et d'autres impuretés.

Tableau.III. 2. La liste des pics de la bentonite brute

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Attribution
1	19.872(15)	4.464(3)	B
2	26.693(6)	3.3370(8)	Q
3	35.10(8)	2.555(6)	M
4	61.85(14)	1.499(3)	S
5	68.27(10)	1.3728(18)	Q

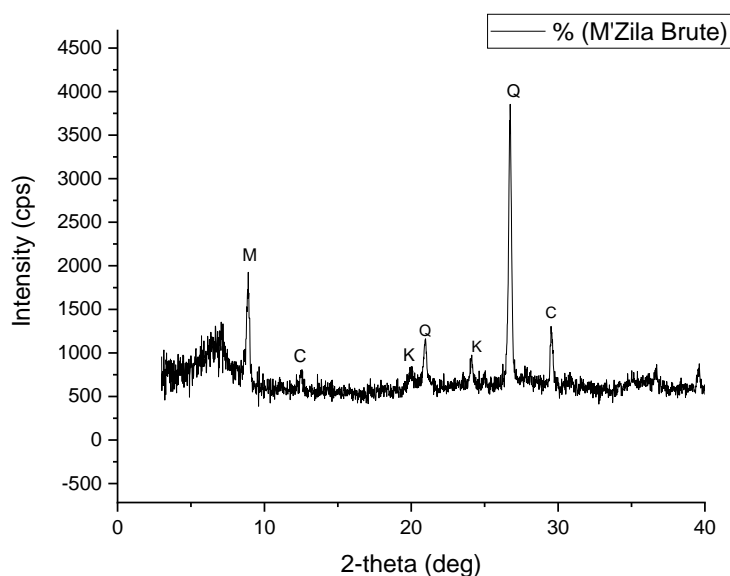


Fig.III. 2.Diffractogramme des RX de M'Zila brute

Avec une composition minéralogique : **Q** : Quartz (SiO_2), **C** : Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, **M** : Montmorillonite, **K** : Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et d'autres impuretés.

Tableau.III. 3.La liste des pics de la Mnt-M'zila brute

No.	2theta(deg)	d (ang.)	Attribution
1	8.884(19)	9.95(2)	M
2	19.98(4)	4.441(1)	K
3	20.94(2)	4.240(5)	Q
4	24.11(2)	3.688(4)	K
5	26.730(8)	3.3325()	Q
6	29.513(6)	3.0242()	C

Après l'analyse, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Dans ce diffractogramme, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal d (en Angströms) en appliquant la Loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde 1.54 nm de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X qui nous a permis d'observer la composition minéralogique de la **Mnt-M'zila** locale avec l'apparition des spectres intenses et claires.

Après avoir effectué une analyse radio-cristallographique à nos deux argiles et par une méthode d'identification des pics à partir d'une banque de données, on observe que les argiles sont composées d'un mélange argileux et quelques impuretés qui nécessitent la purification.

III.4. La purification des argiles locale (M'zila et Bentonite)

III.4.1. Lavage (élimination des sels résiduels)

Selon les différents protocoles cités dans la littérature[1, 2], Un traitement faible est nécessaire pour éliminer toutes impuretés existantes dans les matériaux tels que (Quartz, matière organique...).

On introduit **20g** d'argile brute dans un volume d'un **1L** d'eau distillée sous agitation (barreau aimanté/ agitateur magnétique) pendant une trentaine de minute (30 min) à une température ambiante.



Fig.III.3..Agitation constante de l'argile dans l'eau distillée

III.4.1.1. Le processus de la purification par sédimentation

Comme la majeure partie de l'argile se trouve dans la fraction inférieure à $2 \mu\text{m}$, la séparation se fait en général par une sédimentation et à partir d'une suspension d'argile dispersée dans un liquide (l'eau distillée habituellement), il existe une relation entre la taille des particules et leur vitesse de chute notév.

$$v = \frac{2}{9} \frac{g r^2 (\varphi - \delta)}{\eta}$$

Avec :

r : Rayon de la particule supposée sphérique

δ : Viscosité de l'eau

η : 10 poises à T = 20°C

φ : Masse volumique de la particule

Cette étape permet d'éliminer une partie du quartz, dont les particules ont un diamètre supérieur à celui des argiles, puis on laisse reposer la suspension d'argile pendant 24 heures.

Le lendemain après la décantation de cette suspension argileuse dans une éprouvette d'un 1 L, on prélève le surnageant (400 ml), l'en centrifuge (4000 tours pendant 15min) puis on récupère la quantité d'argile trouver au fond afin de la faire sécher (24h) dans une étuve sous vide à une température de 80C°, ensuite broyer finement.

Pour confirmer cette opération, une nouvelle analyse radio-cristallographique est effectuée afin de vérifier la purification. (Fig. III.5).

Tableau.III. 4. Les quantités des argiles avant et après la purification

Argile	La quantité avant la purification	La quantité après la purification
Mnt-M'zila	200g	16.89g
Bentonite de Maghnia	700g	15.86g

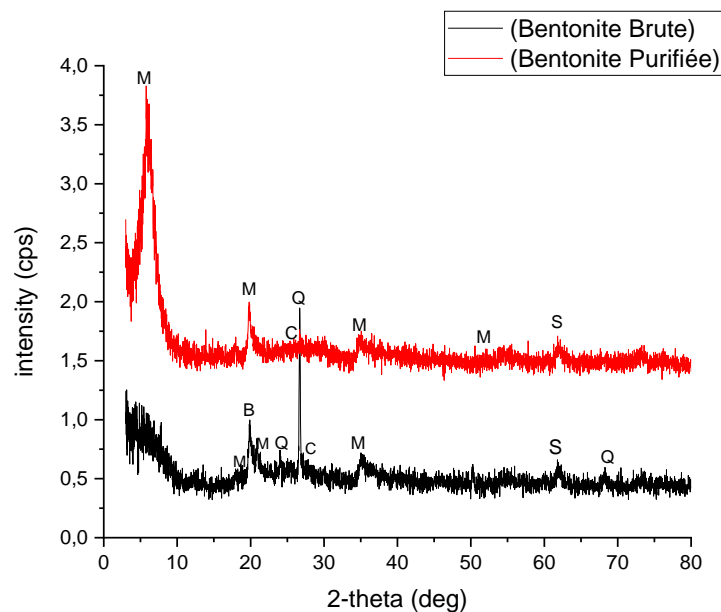


Fig.III. 4. Diffractogramme des RX de la bentonite brute/Purifiée

Tableau.III. 5. La liste des pics de la bentonite purifiée

No.	2theta(deg)	d(ang.)	Attribution
1	5.98(4)	14.77(10)	M
2	19.776(13)	4.486(3)	M
3	27.6(6)	3.22(7)	C
4	35.13(7)	2.553(5)	M
5	54.7(5)	1.676(14)	M
6	62.00(5)	1.4956(1)	S

L'analyse indique que les minéraux et plusieurs impuretés ont disparu après une bonne purification. En principe on remarque la disparition de quelques raies telle que ; Quartz ($27,6^\circ$), calcite ($35,13^\circ$) et l'apparition de nouvelles qui indiquent la montmorillonite. Un élargissement d'un pic caractéristique de celle-ci conduit à la diminution de la distance réticulaire de ($19,82 \text{ \AA}$ à $12,37 \text{ \AA}$) à partir de laquelle on peut affirmer que cette bentonite est riche en montmorillonite et suggérer son exfoliation partielle.

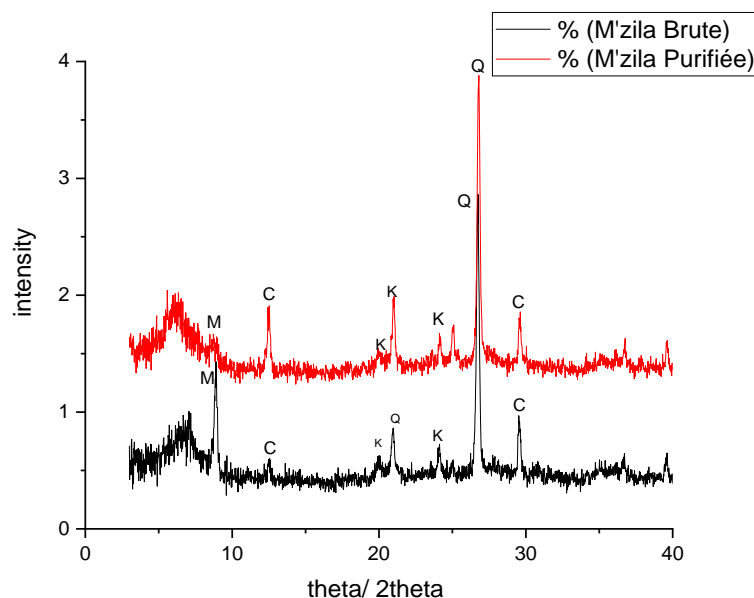


Fig.III. 5. Diffractogramme des RX de la Mnt-M'Zila brute/Purifiée

Tableau.III. 6.La liste des pics de M'zila purifiée

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Attribution
1	8.93(10)	9.89(3)	M
2	12.53(3)	7.056(15)	C
3	19.95(4)	4.447(9)	K
4	20.95(2)	4.237(4)	K
5	24.15(4)	3.683(5)	K
6	24.976(8)	3.5622(11)	K
7	26.769(7)	3.3276(8)	Q
8	29.548(12)	3.0207(12)	C

La **DRX** nous a permis d'identifier les pics, en effet on constate les changements qui ont suivi la purification telle que : Quartz (20.94°). On observe aussi un décalage du pic caractéristique qui correspond à la raie caractéristique (001), de 7,04 ° pour l'argile brute à 5,96° pour l'argile purifier ce qui se traduit par une augmentation de la distance interfoliaire (passe de 12,54Å dans la Mnt-M'zila brute à 14,81Å dans la Mnt-M'Zila purifier. Cette augmentation est probablement due à la présence de l'eau dans l'argile purifier.

III.5. La modification des argiles (le processus d'intercalation)

III.5.1. Préparation des échantillons

Dans notre travail, nous avons mis en évidence l'interaction de deux nouveaux liquides ioniques non toxiques avec les quatre types d'argiles que nous avons cités avant.

On agite dans un erlenmeyer 3g d'argile (Mnt (**KSF, K10**), **M'zila**, **Bent de Maghnia**) dans 50ml d'eau distillée en parallèle dans un autre erlenmeyer, on pèse 1g de liquide ionique (**ZLI5, ZLI2**) mélanger avec 20ml d'eau distillée, le temps que tous se dissout (pour les quatre argiles (entre 23min à 39 min) et les deux LIs (10 min)), on mélange les deux solutions ensuite laisser le mélange sous agitation horizontale pour une durée de 24h.



Fig.III. 6. l'agitateur horizontal utilisé pour la préparation des mélanges Argile/liquides ioniques.

Après cette opération (intercalation), les argiles modifiées sont récupérées puis centrifugées (3000 tours/min, pendant 5min) puis lavées trois fois à l'eau distillée pour éliminer les anions restant à la surface. Ensuite, nous plaçons l'argile humide (mouillée) dans une étuve sous vide à 80°C pendant 24 heures, puis, à l'aide d'un mortier, nous broyons finement les quantités séchées.

Tableau.III. 7. Les quantités récupérées des mélanges (LI/ Argile)

Argiles / LIs	ZIL2	ZIL5
Mnt-K10	2.55g	2.85g
Mnt-KSF	1.9g	2.14g
Mnt-M'Zila	1.04g	1.66g
Bent de Maghnia	1.86g	1.37g

III.6. Caractérisation radio-cristallographique des argiles intercalées (discussion des résultats)

Quatre argiles (Mnts) différentes marquées : **Mnt-KSF**, **Mnt-K10**, **Mnt-M'zila** et la **Bent de Maghnia** ont été analysées par la diffraction de **RX**,

Ces résultats ont permis de valider le processus de purification des argiles étudiées (**Mnt-M'zila** et la **Bent de Maghnia**).

L'analyse par **DRX** montre que les argiles modifiées étudiées présentent une augmentation de la valeur d (plus élevée par rapport au purifiée/commercialisées), et les pics de réflexion 2θ (°) du plan (001) ont été déplacés vers des valeurs plus faibles en conséquence du processus d'intercalation du liquide ionique non toxique.

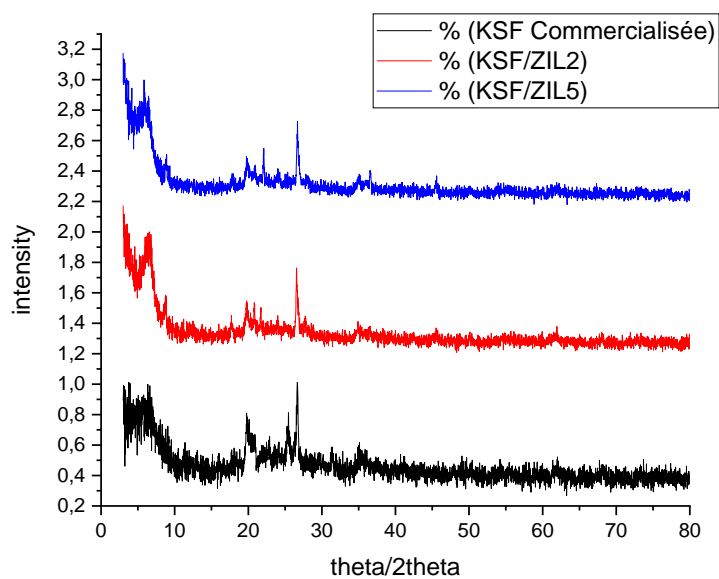


Fig.III. 7. Diffractogramme des RX de la Mnt-KSF modifiée par LIs (ZIL2/ZIL5)

Tableau.III. 8. Distance intercalaire de la KSF modifiée

Argile commercialisée : KSF

Pic	2θ (°)	Distance interfoliaire (Å)
1	6.4125	13.7671
2	8.1737	10.8042
3	19.9583	4.4434
4	25.3585	3.5081

Le mélange KSF/ZIL2

Pic	2θ (°)	Distance interfoliaire (Å)
1	6.5291	13.5215
2	8.7306	10.1162
3	19.738	4.4925
4	25.3584	3.5081

Le mélange KSF/ZIL5

Pic	2 θ (°)	Distance interfoliaires (Å)
1	5.8557	15.0749
2	8.8342	9.9978
3	19.7381	4.4925
4	25.1383	3.5383

Une augmentation de la distance interfeuilles de (13.7671 Å) à (15.0749 Å) dans la KSF-ZIL5, confirme cette insertion par contre avec le LI : ZIL2 l'augmentation est faible, la distance est égale à (13.52 Å).

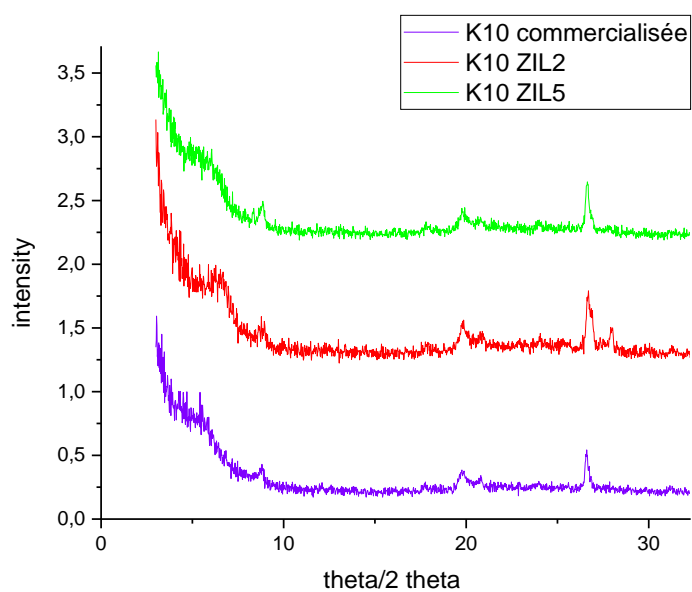


Fig.III. 8. Diffractogramme des RX de la Mnt-K10 modifiée par LIs (ZIL2/ZIL5)

Tableau.III. 9.Distance intercalaire de la K10 modifiée**Argile commercialisée : K10**

Pic	2θ (°)	Distance réticulaire (Å)
1	6.2093	14.2172
2	8.7116	10.1383
3	19.8019	4.4782
4	26.5924	3.3480
5	27.8964	3.1944

Le mélange : K10/ZIL2

Pic	2θ (°)	Distance réticulaire (Å)
1	6.2093	14.2172
2	8.7116	10.1383
3	19.8019	4.4782
4	26.6981	3.3350
5	28.0022	3.1826

Le mélange : K10/ZIL5

Pic	2θ (°)	Distance réticulaire (Å)
1	5.7041	15.4752
2	8.9113	9.9115
3	19.8959	4.4572
4	26.5924	3.3480
5	27.6976	3.2169

Pour l'intervalle de 2 θ est compris entre 0 et 30°, c'est l'intervalle dans lequel on voit les phases argileuses majoritaires.

Les propriétés des roches argileuses sont liées de près à leur structure et à leurs compositions chimiques.

On peut voir que l'intercalation obtenue en utilisant ZIL5 est réalisée, la distance réticulaire passe de (14,2172Å) pour la K10 commercialisée à (15,4752) Å pour la K10-ZIL5, En revanche, nous n'avons constaté aucune déviation des angles de diffraction pour K10-ZIL2

Cette différence s'explique par la chaîne alkyle greffée sur le ZIL5, qui est longue (-pentyl : -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), car les distances entre les feuillets sont influencées par la longueur du chaîne alkyle.

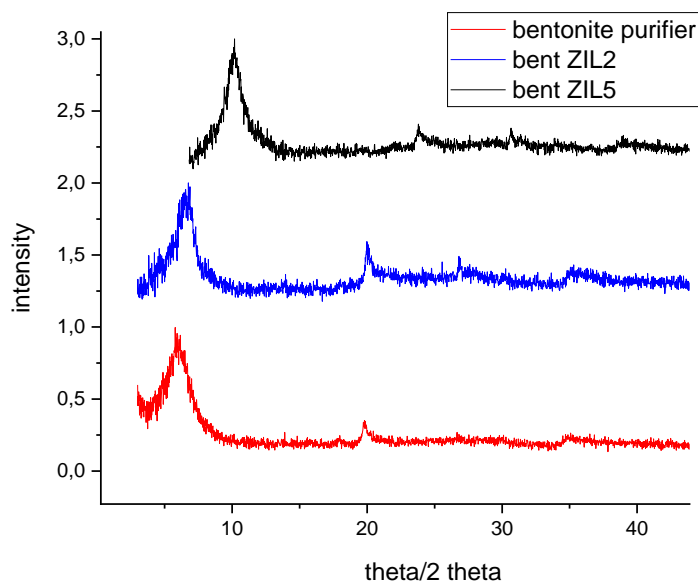


Fig.III. 9. Diffractogramme des RX de la bentonite modifiée par LIs (ZIL2/ZIL5).

Tableau.III. 10. Distance intercalaire de la bentonite modifiée

Argile local : La Bentonite de Maghnia

Pic	2θ (°)	Distance interfoliaire (Å)
1	5.8319	15.1363
2	19.7937	4.4800
3	34.8465	2.5716
4	62.0337	1.4943

Le mélange Bent/ZIL2

Pic	2θ (°)	Distance interfoliaire (Å)
1	6.5975	13.3815
2	19.9614	4.4427
3	35.2741	2.5414
4	62.0337	1.4943

Le mélange Bent/ZIL5

Pic	2 θ (°)	Distance interfoliaires (Å)
1	10.1473	8.7068
2	23.769	3.739
3	38.5753	2.3311
4	65.9005	1.4157

Pour l'intervalle de 2 θ est compris entre 0 et 40°, c'est l'intervalle dans lequel nous voyons les phases majoritaires de l'argile.

La bentonite utilisée dans ce travail est une bentonite riche en montmorillonites. C'est un matériau cristallin dont l'espace interfoliaire est ouvert avec une grande distance entre les feuillets[3].

Nos analyses montrent que la bentonite contient une très forte proportion de Montmorillonite, qui a des propriétés intéressantes (Absorption, gonflement) qui permettent une exploitation efficace pour la modification et l'intercalation des LIs.

On peut voir que la modification obtenue par l'utilisation des deux nouveaux liquides ioniques a été vérifiée dans l'analyse DRX, avec l'augmentation de 2 θ (°), de (5.8319°) pour la bentonite purifier à (10.1473°) en utilisant LI(ZIL5), et à (6.5975°) avec LI(ZIL2). La distance réticulaire est de 13,3815 (Å) et 8,7068(Å) pour Bent/ZIL2 et Bent/ZIL5, respectivement alors que pour la Bentonite purifiée était de 15,1363 (Å), ce qui indique qu'il s'agit soit d'une intercalation ou une exfoliation, chose qu'on doit confirmer par une autre technique.

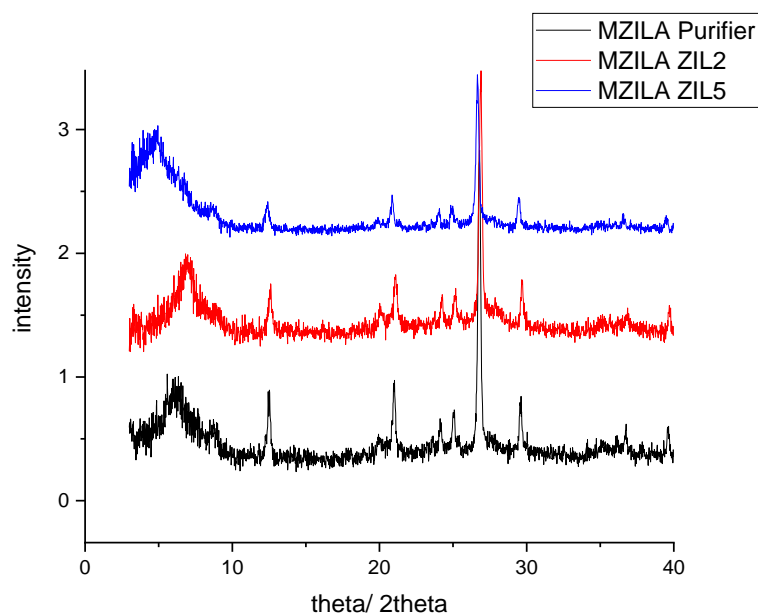


Fig.III. 1. Diffractogramme des RX de la Mnt-M'zila modifiée par LI (ZIL2/ZIL5)

Tableau.III. 11. Distance intercalaire de la Mnt-M'zila modifiée

Argile local : M'zila

Pic	2 θ (°)	Distance interfoliaire (Å)
1	6.0009	14.7104
2	12.5301	7.0559
3	20.9028	4.2447
4	26.7943	3.3233
5	29.439	3.0305
6	36.8805	2.4343

Le mélange M'zila/ZIL2

Pic	2 θ (°)	Distance interfoliaire (Å)
1	6.93114	12.7381
2	12.67669	6.97467
3	21.0670	4.2120
4	26.9585	3.3034
5	29.6032	3.0140
6	35.8048	2.5049

Le mélange M'zila/ZIL5

Pic	2 θ (°)	Distance interfoliaire (Å)
1	4.76060	18.53987
2	12.3666	7.1489
3	20.7556	4.2745
4	26.5842	3.3491
5	29.4391	3.0304
6	35.6406	2.5161

Pareil pour l'intervalle de 2 θ est compris toujours entre 0 et 40°, donc après l'observation, on constate que la distance entre les feuillets pour le LI(ZIL5) augmente de 14.7104 (Å) à 18,53987(Å) qui indique l'intercalation, par rapport au LI(ZIL2) qui est de 12,7381(Å) ou elle diminue comparant à la M'zila purifiée, ce qui indique soit l'intercalation ou l'exfoliation.

III.7.Comparaison des résultats

La diffraction des rayons X (XRD) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans chaque argile brute et purifiée utilisée dans ce travail et de préciser la nature des minéraux argileux.

Dans la Fig. III. (7, 8, 9 et 10), nous avons montré les diffractogrammes aux rayons **X** de nos quatre types d'argiles modifiées par des LI (ZIL2/ZIL5). La confirmation de l'insertion est principalement vérifiée par la mesure de la distance réticulaire et les changements de 2 θ Tableau. III. (8, 9, 10 et 11).

En ce qui concerne les argiles commerciales Mnt-KSF et Mnt-K10, on peut dire que l'augmentation de la distance lamellaire est plus importante avec LI(**ZIL5**) d (15,0774(Å)) et d (15.4752 (Å)) par rapport à **ZIL2** d (13.525) avec aucune déviation pour la Mnt-K10, ce qui s'explique par la structure de nos LIs qui peut être confirmée par d'autres techniques de caractérisation.

En outre, les argiles locales peuvent être différentes en raison de leurs propriétés argileuses, la bentonite est riche en montmorillonite avec un espace interfoliaire qui présente une grande distance entre les feuillets donc avec le LI(ZIL5) l'intercalation était confirmée par l'analyse radiocristallographique par contre avec LI(ZIL2) les résultats obtenus indique qu'il s'agit soit d'une intercalation ou une exfoliation, chose qu'on doit confirmer par une autre technique, d'autre part la Mnt-M'zila a les même résultats que l'argile précédente dont nous avons parlé dans les interprétations ci-dessous avec une différence dans LI(ZIL5) qui indique que cette augmentation de la distance de

(14.1707(Å)) est ensuite devenue d(18.5397(Å)) est directement lié à la nature du LI et sa composition chimique (longueur de chaîne).

Références Bibliographiques III

Références Bibliographiques

- [1] H. M. Abdelbasset, " "spectroscopique et Dielectrique d'Une Bentonite à base liquides Ionique ", " Mémoire de Master Département de chimie,, Université Moulay Tahar de Saida 2015.
- [2] P. Anadão, Sato, L. F., Wiebeck, H., & Valenzuela-Díaz, F. R. , "Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes.," *Applied Clay Science*, vol. 48(1-2), pp. 127-132, 2010.
- [3] I. B. Fredj and D. Mihoubi, "Séchage par Infrarouge de la bentonite et du kaolin Partie 1: Caractérisation physico-chimique et cinétique de séchage," *Revue des Energies Renouvelables SMSTS'08*, pp. 79-88, 2008.

Conclusion générale

Les ressources locales (argiles de **Maghnia/ M'zila**) restent très peu exploitées à ce jour, dans le domaine du piégeage des polluants toxiques provenant des rejets industriels qui sont susceptible d'être présents dans l'environnement.

Les liquides ioniques utilisés sont **ZIL2/ZIL5**, Cette recherche est la toute première à étudier ces liquides ioniques non toxiques, ils ont été testés biologiquement sur une variété de bactéries et les résultats obtenus ont été positifs.

Les minéraux argileux utilisés sont de deux types : commercialisés (Mnt-**KSF/K10**) et locales (**Bentonite de Maghnia** et la **Mnt-M'Zila**) modifiés par les deux nouveaux liquides ioniques non toxiques (**ZIL5 /ZIL2**), ont été préparés en effectuant un simple lavage (purification) qui est un traitement faible est nécessaire pour éliminer toutes impuretés existantes dans les matériaux tels que (Quartz, matière organique...).

Notre travail s'est focalisé sur la caractérisation des phases minéralogiques présentes dans ces minéraux argileuse brutes/ modifiées, par une analyse radio-cristallographique qui ont montré :

Pour les deux argiles locales une purification parfaite, la disparition de Quartz à ($27,6^\circ$) pour la bentonite et à ($20,94^\circ$) pour M'zila, plus l'apparition de nouvelles raies indiquant la présence de montmorillonite. Pour la bentonite de **Maghnia** un élargissement caractéristique et évidant du pic conduit à une diminution de la distance réticulaire de ($19,82 \text{ \AA}$ à $12,37 \text{ \AA}$) d'où l'on peut affirmer que cette bentonite est riche en Mnt et possède des propriétés importantes d'adsorption et de gonflement.

En ayant effectué la modification sur les quatre argiles mentionnées ci-dessus on peut conclure que l'intercalation est plus importante avec le liquide ionique non toxique de type **ZIL5** qu'avec le **ZIL2** Cela s'explique par leurs structure qui peut être confirmée par d'autres techniques de caractérisation.

La **DRX** permet d'identifier l'équidistance des différentes modifications réalisées à l'état naturel, les argiles ont une faible capacité d'échange cationique et, par conséquent, il est nécessaire de modifier leurs propriétés pour aboutir à une adéquation très particulière pour une étude, dans ce travail l'augmentation de la distance lamellaire a démontré leurs intercalation dans toutes les quatre argiles mais l'insertion la plus vérifiée est celle de la Mnt- M'zila qui a était de $14,7104 \text{ \AA}$ pour purifiée, et atteignait $18,5399 \text{ \AA}$ pour Mnt-M'zila-ZIL5.

Les perspectives

Ce travail est loin d'être achevé en raison de la situation actuelle, Il y a encore d'autres parties qui doivent être mises au point.

L'objectif de nos travaux n'était pas de donner une vision exhaustive de toutes les applications de ces nouveaux liquides ioniques non toxiques utilisés, ni même de réaliser une étude globale des propriétés physico-chimiques des argiles modifiées par ces solvants verts, mais la préparation de quatre types de roches argileuses : deux commerciales (Mnt-KSF/K10) et deux locales (Maghnia Bentonite et Mnt-M'Zila (Mostaganem)) modifiées avec les nouveaux ILs non toxiques notés : ZIL2/ZIL5 pour l'élimination des polluants inorganiques dans l'eau.

Une fois cette partie expérimentale achevée, la caractérisation sera établie, nous avons dû passer par les différentes techniques de caractérisation optiques (**UV** visible, **IR** Infrarouge), thermiques (**ATG/DTG** et la **DSC**) dans le but de confirmer cette insertion et obtenir toutes les informations qui peuvent être utiles comme structure cristalline, compositions minéralogique, chimiques, températures de fusion T_f , de cristallisation T_c , de transition vitreuse T_g et de décomposition T_d afin d'accomplir le travail.

À l'avenir, pour finaliser ce travail et après avoir exécuté les différentes caractérisations citées ci-dessus, une étude cinétique pourrait être établie pour confirmer l'absorption/adsorption des polluants inorganiques (Cu, Pb) dans les minéraux argileux susmentionnés, d'autres tests biologiques sur les différents types de bactéries et les daphnies (des crustacés qui vivent dans l'eau douce et stagnante) pour confirmer/ vérifier la non toxicité des LIs.

1 Résumé

Ce mémoire évoque une modification lamellaire pour quatre types d'argiles (deux locales qui sont La bentonite de *Maghnia* et la montmorillonite de M'zila (*Mostaganem*), et deux autres commerciales de types *Sigma Aldrich* : Mnt-KSF, Mnt-K10 par de nouveaux liquides ioniques non toxiques notés : **ZIL2/ZIL5**.

L'objectif de nos travaux est que les essais portant sur quatre types d'argiles cité auparavant modifiées par de nouveaux liquides ioniques non toxiques puissent éliminer efficacement les polluants inorganiques présents dans l'eau, et pour vérifier cette intercalation on a effectué une analyse radio-cristallographique qui permet de caractériser la composition minéralogique et confirmer l'insertion existante (l'espace lamellaire).

Mots clés : liquides ioniques, Montmorillonite, bentonite, DRX, intercalation, l'espace lamellaire.

2 Abstract

This manuscript evokes a lamellar modification for four types of clays (two locals, which are the bentonite of *Maghnia* and the montmorillonite of M'zila (*Mostaganem*), and two other commercials of *Sigma Aldrich* types: Mnt-KSF, Mnt-K10, by new non-toxic ionic liquids noted: **ZIL2/ZIL5**.

The objective of our work is that the tests carried out on the four types of clays mentioned above and modified by new non-toxic ionic liquids can effectively remove inorganic pollutants from water, In order to verify this intercalation, a radio-crystallographic analysis was performed to characterize the mineralogical compositions and confirm the insertion in the lamellar space).

Key words: ionic liquids, Montmorillonite, bentonite, XRD, intercalation, lamellar space.

3 الملخص

المذكورة تقوم على تعديل البنية الرقائقية لأربعة أنواع من الطين (نوعان محليان هما بنتونايت من *مغنية* ومونتموريلونيت من مزيلا (*مستغانم*))، ونوعين تجاريين آخرين من نوع سيجما ألدريتش: Mnt-K10، MNT-KSF بواسطة سوائل أيونية جديدة غير السامة: **ZIL2 / ZIL5**.

الهدف من عملنا هو تعديل بنية مختلف أنواع الطين المذكورة أعلاه بسوائل أيونية جديدة غير سامة ، لكي تتمكن من إزالة الملوثات الغير العضوية الموجودة في الماء بشكل فعال.

وللتحقق من هذا التعديل ، تم إجراء تحليل بلوري إشعاعي (DRX) لمعرفة التركيب المعدني والتأكد من التغيير البلوري.

الكلمات المفتاحية: السوائل الأيونية، المونتموريلونيت، البنتونيت، التحليل بالأشعة DRX، الإقحام (الإدخال)، الحيز

الرقائقي.