

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



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :
M^r Amraoui Mostefa

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique
Spécialité: Physique des Matériaux.

Thème :

***Préparations, caractérisations électriques et cristallographiques de
montmorillonites modifiées par des liquides ioniques***

Soutenu le : 23 juillet 2019

Devant le jury:

Mr BELARBI HABIB Grade Professeur, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Président
Mr DEBDAB MANSOUR Grade Professeur, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Examineur
Mr HAOUZI AHMED Grade Professeur, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, directeur de Thèse

ANNEE UNIVERSITAIRE 2018/2019

Remerciements

Ce projet de fin d'étude a été réalisé au Laboratoire Synthèse et Catalyse de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret (LSCT).

J'exprime ma sincère gratitude envers mon professeur et encadreur, Monsieur HAOUZI AHMED, de l'Université de Tiaret, de m'avoir accepté à mener ce travail, de ses encouragements et précieux conseils, durant mon séjour au Laboratoire.

Je tiens à remercier également, mon professeur, monsieur BELARBI EL HABIB, de l'Université de Tiaret, et Directeur du laboratoire (LSCT), pour ses conseils, et l'honneur qu'il m'en fait à accepter la présidence de ce jury.

J'adresse aussi mes sincères respects et salutations à Monsieur DEBDAB MANSOUR, Professeur à l'Université de Tiaret.

Je remercie particulièrement Monsieur Belhocine Mohamed, Maitre de Conférences au Centre Universitaire de Tissemsilt et membre du Laboratoire Synthèse et Catalyse d'avoir suivi de près ce travail.

Merci pour tous ceux qui, d'un moment à un autre, de loin ou de près, m'ont aidé et ont dû supporté ma curiosité, dans la réalisation de ce modeste travail.

« À vaincre sans péril, on ne triomphe pas. »

[Le Cid]

A la mémoire de ma mère, mon père.....

A ma femme, mes filles.....

Liste des figures:

Chapitre I: Généralités sur les argiles		Page
Figure 1.1	: Schématisation d'un feuillet, couche, et d'un plan d'atomes	19
Figure 1.2	: Eléments structuraux: les tétraèdres	20
Figure 1.3	: Eléments structuraux : les octaèdres	20
Figure 1.4	: Brucite : $Mg(OH)_2$	21
Figure 1.5	: Gibbsite: $Al(OH)_3$	21
Figure 1.6	: Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets	22
Images prises au Microscope Electronique		
Figure 1.7	: Structure de la montmorillonite	26
Figure 1.8	: Domaines d'études des argiles	29
Figure 1.9	: Rôle des argiles dans l'environnement.	30
Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques :		Page
Figure II.1	: Structure des cations qui forment les liquides ioniques	34
Figure II.2	: Domaines d'application des Liquides Ioniques.	39
Chapitre III : Préparations et caractérisations (DRX, IR, ATG) des échantillons		Page
Figure III.1	: Montmorillonite naturelle en suspension (a) purification, (b) centrifugeuse.	44
Figure III.2	: Protocole de traitement et sédimentation de l'argile brute.	44
Figure III.3	: Protocole d'échange avec le cation compensateur.	45
Figure III.4	: Réaction de quaternisation.	46
Figure III.5	: Réaction d'échange d'anions	46
Figure III.6	: Préparation de la montmorillonite modifiée.	47
Figure III.7	: Schéma représentatif de la loi de Bragg.	47
Figure III.8	: Spectres DRX des montmorillonites modifiées par différents liquides ioniques.	48
Figure III.9	: Spectres IR.	50
Figure III.10	: Spectres IR de montmorillonite :M-Na.	52
Figure III.11	: Spectres FTIR/ATR des liquides ioniques $[EtOHMIM^+][Cl^-]$, $[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$, $[EtOHMIM^+][H_2PO_4^-]$.	53
Figure III.12	: Spectres IR de :M-Na, M- $[EtOHMIM^+][Cl^-]$, M- $[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$, $[EtOHMIM^+][H_2PO_4^-]$.	55
Figure III.13	: Courbe ATG des trois argiles.	58
Chapitre IV : Conduction électrique : Résultats et Discussions.		Page
Figure IV.1	: Représentation de la polarisation diélectrique.	64
Figure IV.2	: Différent type de polarisation.	66
Figure IV.3	: Mécanisme de générations des charges dans un isolant entre électrodes sous l'effet d'un champ électrique.	67
Figure IV.4	: Évolution de la permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence.	68
Figure IV.5	: Diagramme de Fresnel.	69
Figure IV.6	: Montage de l'échantillon entre les deux électrodes.	71
Figure IV.7	: Variations de la capacité en fonction de la température à fréquences variées.	72
Figure IV.8	: Variations de la dissipation en fonction de la température à fréquences différentes.	74
Figure IV.9	: Variation de la permittivité réelle en fonction de la température à fréquences variées	76
Figure IV.10	: Variation de la permittivité imaginaire en fonction de la température à fréquences variées.	76

Figure IV.11 : Variation de la conductivité réelle en fonction de la fréquence à températures variées.	78
Figure IV.12 : Variation de la permittivité réelle en fonction de la fréquence à températures variées.	80
Figure IV.13 : Variation de la permittivité imaginaire en fonction de la fréquence A températures variées.	82
Figure IV.14 : Variation de la conductivité réelle en fonction de la fréquence à Températures variées.	83
Figure IV.15 : Variation de la conductivité imaginaire en fonction de la fréquence à températures variées.	84
Figure IV.16 : Variation de la capacité en fonction de la fréquence à températures variées.	85
Figure IV.17 : Variation de la dissipation en fonction de la fréquence à températures variées.	86

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralité sur les argiles		Page
Tableau I.1	: Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1.	23
Tableau I.2	: Caractéristiques des kaolinites, les illites et les smectites.	25
Chapitre II : Généralité sur les liquides ioniques		Page
Tableau II.1	: Les différents anions inorganiques ou organiques les plus souvent rencontrés.	35
Tableau II.2	: Nomenclature et acronymes des liquides ioniques.	35
Chapitre III : Préparations et caractérisations (DRX, IR, ATG) des échantillons.		Page
Tableau III.1	: Valeurs de d_{001} pour les quatre argiles.	49
Tableau III.2	: Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite.	52
Tableau III.3	: Assignement des bandes IR des trois liquides ioniques.	54
Tableau III.4	: Assignement des nouvelles bandes IR des montmorillonites modifiées.	56
Tableau III.5	: Perte de masse des quatre argiles.	57
Chapitre IV: Conduction électrique : Résultats et Discussions.		Page
Tableau IV.1	: Variations de la capacité en fonction de la température à fréquences Variées.	73
Tableau IV.2	: Variation de la dissipation en fonction de la température à fréquences Variées.	74
Tableau IV.3	: Energie d'activation pour différentes argiles modifiées à fréquences Variées.	79

SOMMAIRE

Introduction Générale	13
<u>Chapitre I : Généralité sur les Argiles :</u>	<u>17</u>
Introduction	18
I - Les argiles	18
I-1-Présentation	18
I-1-1-Définition	18
I-1-2-Origine	19
I-1-3-Minéralogie et cristalochimie	19
-Les plans	19
-Les couches	19
-Les feuillets	19
-La couche tétraédrique	20
-La couche octaédrique	20
I-1-4-Classification	22
-Types de feuillets 2 :1 ou 1 :1	22
-Charge globale du feuillet	22
-Nature des cations interfoliaires	22
a-Minéraux à 7Å	23
b-Minéraux à 10Å	23
c-Minéraux à 14Å	23
d-Minéraux interstratifiés	23
-La Kaolinite	23
-L'illite	24
-Les Smectites	24
I-2-La Bentonite	25
I-2-1-Définition	25
I-2-2-Structure de la montmorillonite	25
I-2-3-Propriétés	27
a-Capacité d'échange cationique	27
b-Capacité de gonflement	27
c-Colloïdalité	28
I-2-4-Domains d'application de la montmorillonite	28
I-2-5-Argiles et environnement	29
Conclusion	30
Référence bibliographiques	31
<u>Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques</u>	<u>32</u>
Introduction	33
II-1-Définition et structures des liquides ioniques	33
-Cations	33
-Anions	34
II-2-Nomenclature et acronymes des liquides ioniques	35
II-3-Propriétés des liquides ioniques	35
II-3-1-Viscosité	36
II-3-2-Température de fusion	36
II-3-3-Stabilité	36
II-3-4-Densité	36
II-3-5-Stabilité thermique	37

SOMMAIRE

II-3-6-Toxicité et dangerosité	37
II-3-7-Stabilité chimique	37
II-4-Propriétés électrochimiques des liquides ioniques	37
II-4-1-Conductivité	37
II-4-2- Stabilité électrochimique	38
II-5-Les applications des liquides ioniques	38
-Catalyse	38
-Elimination des métaux	38
-Sciences des polymères	39
Conclusion	40
Références bibliographiques	41
<u>Chapitre III : Préparations et caractérisations (DRX, IR, ATG) des échantillons</u>	42
III-1-Introduction	43
III-2-Préparation des matériaux argileux	43
III-2-1-Purification de l'argile brute	44
III-2-2-Traitement de l'argile	45
III-2-3-Echange avec le cation compensateur	45
III-3-Synthèse du liquide ionique	46
III-4-Echange anionique du liquide ionique	46
III-5-Intercalation du liquide ionique dans l'argile	47
III-6-Diffraction des rayons X	47
III-6-1-Principe de la diffraction des rayons X	47
III-6-2-Caractérisation par DRX des échantillons	48
III-7-Spectroscopie infrarouge sur les argiles	49
III-7-1-Le rayonnement infrarouge	50
III-7-2-Spectroscopie infrarouge de la montmorillonite	52
III-7-3-Spectroscopie des liquides ioniques	52
III-7-4-Spectroscopie infrarouge des argiles modifiées	54
III-8-Mesures thermiques	56
III-8-1-Analyse thermogravimétrique (ATG)	56
Conclusion	59
Références bibliographiques	60
<u>Chapitre IV : Conduction électrique : Résultats et Discussions</u>	62
IV-1-Mesures par spectroscopie diélectrique	63
IV-2-Matériaux diélectriques	63
IV-3-Caractérisation des matériaux diélectriques	63
IV-3-1-Introduction	63
IV-3-2-Polarisation électronique	64
IV-3-3-Polarisation ionique	64
IV-3-4-Polarisation dipolaire	65
IV-3-5-Polarisation inter-faciale (Maxwell-Wagner)	65
IV-3-6-Conduction	66
IV-4-Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques	67
IV-4-1-Permittivité relative	67
IV-4-2-La constante diélectrique et les pertes diélectriques	68
IV-4-3-Conductivité électrique	69
IV-4-4-Comportement d'Arrhenius	70

SOMMAIRE

IV-4-5-Comportement suivant la loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)	70
IV-4-6-Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique	70
IV-5-Variation de la capacité en fonction de la température	72
IV-5-1-Variation de la dissipation en fonction de la température	74
IV-6-Variation de la permittivité relative réelle et imaginaire en fonction de la température A fréquences variées	76
IV-7-Variation de la conductivité réelle en fonction de la température à fréquences variées	78
IV-8-Variation de la permittivité réelle en fonction de la fréquence à températures variées	80
IV-9-Variation de la permittivité imaginaire en fonction de la fréquence à températures variées	82
IV-10-Variation de la conductivité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence à températures variées	83
IV-11-Variation de la capacité en fonction de la fréquence à températures variées	85
IV-12-Variation de la dissipation en fonction de la fréquence à températures variées	86
Conclusion	87
Références bibliographiques	88
Conclusion générale	90
Résumé	91

Introduction Générale

Introduction générale

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

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

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

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

A titre d'exemple, la rétention des hormones stéroïdiennes en utilisant des montmorillonites intercalée avec des liquides ioniques du bromure de 1-méthyl-3-alkylimidazole, obtenant des valeurs de récupération élevées (86,9-97,7%) [6]. La ca-montmorillonite a été modifiée avec du chlorure de 1-dodécyl-3-méthylimidazolium et le chlorure de 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium qui ont été utilisés pour l'élimination du chromate dans l'eau avec une efficacité d'élimination de 95,5% w/w à une concentration initiale de 2,6 mmol/L [7]. L'échange de Mt avec du chlorure de tétradodécylammonium montrent une bonne activité catalytique pour la fixation chimique du dioxyde de carbone par réaction avec l'alkylglycidyléther afin d'obtenir des carbonates cycliques sans utiliser de co-catalyseur ni de solvant [8].

D'autres travaux intéressants relatifs à l'interaction liquide ionique-argile et applications sont cités dans les références [9-10].

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

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

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

Ce mémoire est composé de quatre chapitres respectivement.

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

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

Le chapitre III est réservé aux modes opératoires ayant permis d'obtenir les différents échantillons étudiés.

Le chapitre IV regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux, leurs discussions et leurs interprétations.

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

Références bibliographiques

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

Chapitre I

Généralités sur les Argiles

Introduction:

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

I. les argiles

I.1 Présentation générale

I.1.1 Définition :

Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Le mot « argile » englobe deux connotations, l'une liée de la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée.

Donc, on considère comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage....

Ainsi, dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais *clays* and *clay minerals*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [1]. La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [2]. Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [3].

L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [4]. En général, le terme « *argile* » se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédants des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates.

Toutefois une définition plus minéralogique et consistante à considérer les « argiles » comme une sous-famille des phyllosilicates existe également :

Dans cette définition-là, certains composés que nous considérons comme des argiles (comme le talc par exemple) ne sont pas forcément considérées par tous les minéralogistes comme des argiles.

I.1.2 Origine :

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

En fonction des roches mères (granite, gneiss ou shistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné.

En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite.

I.1.3 Minéralogie et cristallographie

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [4].

Les termes plans, couches, et feuillets se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante :

- **les plans (planes)** sont constitués par les atomes;
- **les couches (sheets)**, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans; figure.1.1)
- **les feuillets (layer)** correspondent à des combinaisons de couches;

La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaires et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers....

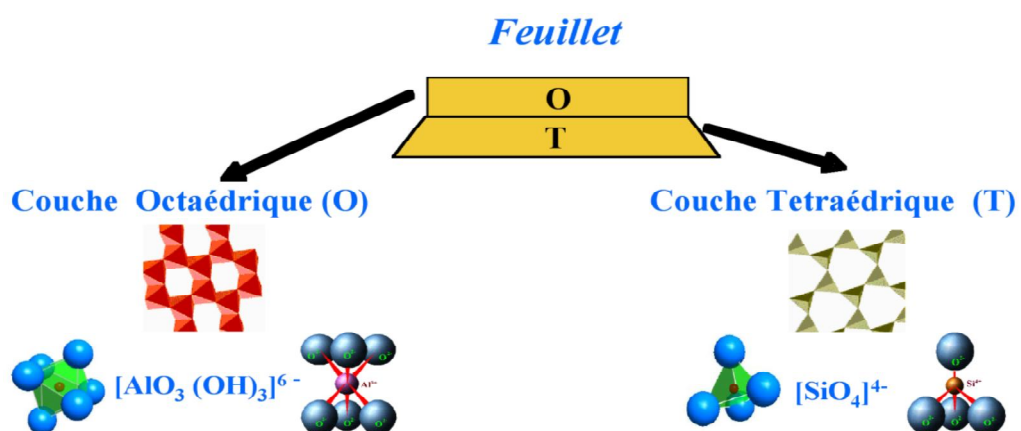


Figure 1.1 Schématisation d'un feuillet, couche, et d'un plan d'atomes.

En considérant le feuillet et la zone interfoliaires, nous pouvons alors décrire la structure unitaire de l'argile à partir de ses deux éléments constitutifs.

Généralement la structure de l'Argile est composée de deux unités:

-**La couche tétraédrique** : tous les phyllosilicates appartiennent au groupe des silicates, dont l'unité cristallographique de base est le tétraèdre SiO_4 . Ils sont formés par des arrangements de tétraèdres qui sont susceptibles de développer des feuillets de grande dimension et dont la structure de base est Si_2O_5 , grâce à une liaison entre deux tétraèdres par un oxygène (Figure 1.2).

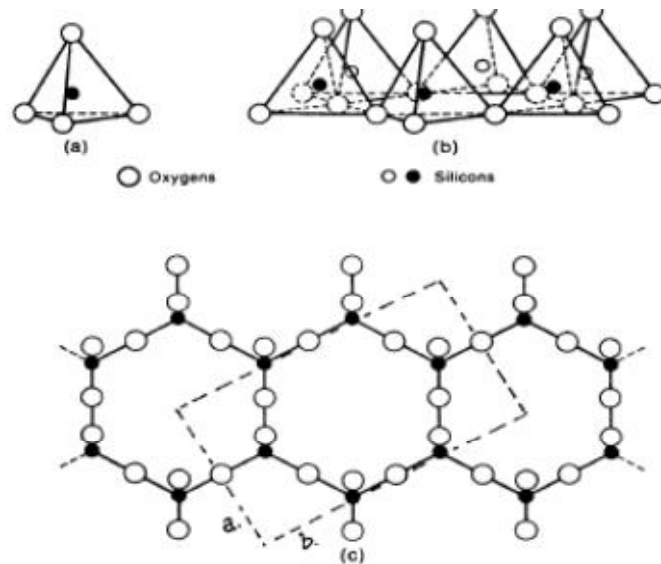


Figure 1.2. Eléments structuraux: les tétraèdres

-**La couche octaédrique** : (figure 1.3) deux structures de base sont également utilisées: la Structure brucite et la structure gibbsite.

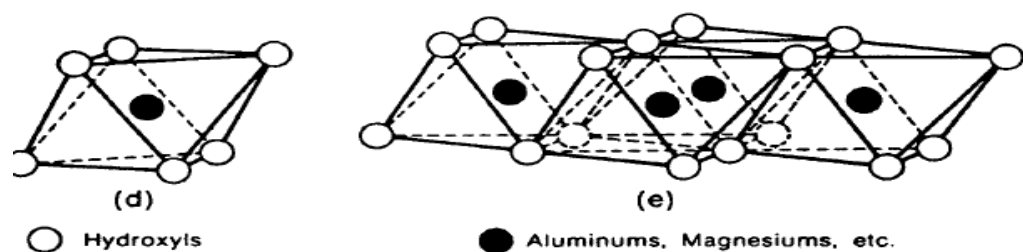


Figure .1.3 . Eléments structuraux : les octaèdres.

La brucite ou hydroxyde de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est un composé naturel [5].

Sa structure (Figure 1.4.) se compose d'octaèdres d'hydroxyde de magnésium qui s'empilent les uns sur les autres. La charge finale est nulle, car le magnésium porte une charge +2 et les six hydroxydes portent chacun une charge -1, qui doit être partagée entre trois magnésiums.

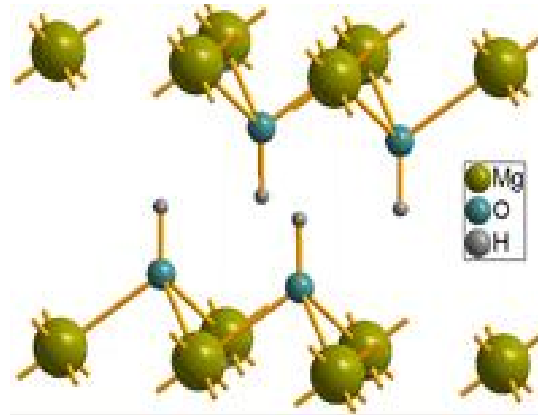


Figure 1.4. Brucite : $Mg(OH)_2$

Une autre structure de base est la structure de feuillets de gibbsite ou $Al_2(OH)_6$, où des atomes d'Aluminium remplacent les atomes de magnésium (Figure 1.5.). L'excédent de charge, puisque Al^{3+} remplace Mg^{2+} , nécessite l'absence d'un tiers des atomes centraux pour avoir une couche neutre :



Figure 1.5. Gibbsite: $Al(OH)_3$.

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figure 1.6).

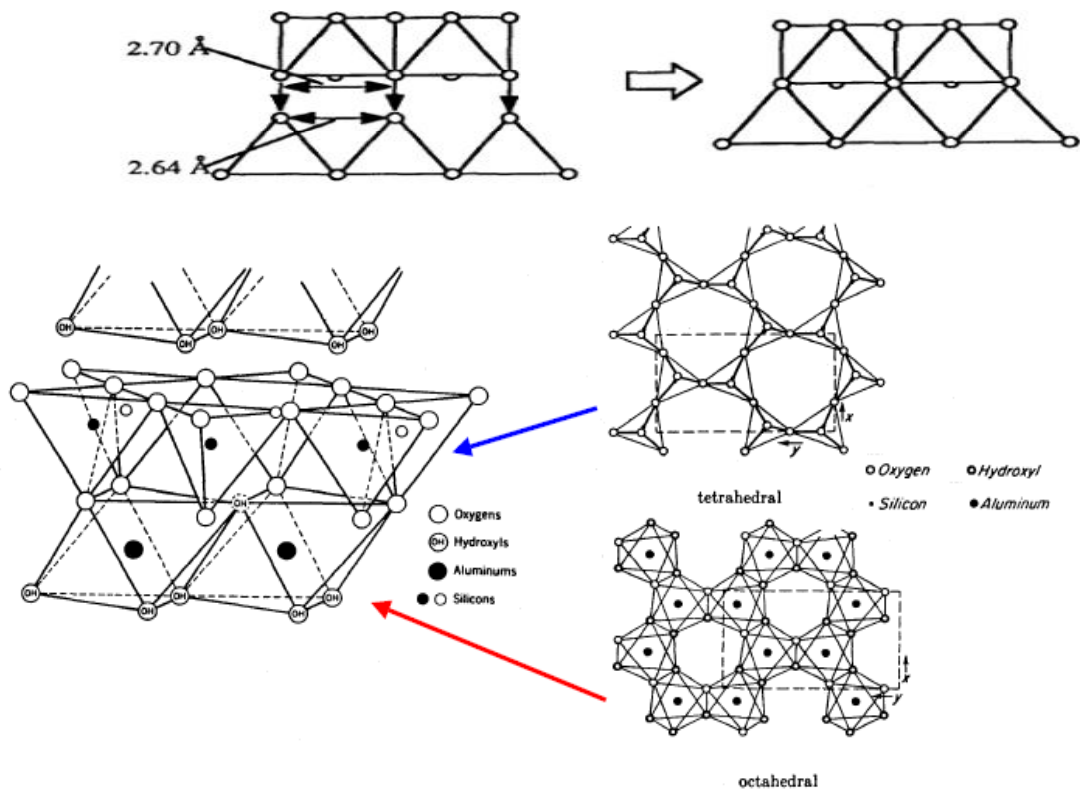


Figure 1.6. Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets.

Grâce à ces deux structures, on peut introduire la notion de composés dioctaédriques et trioctaédriques. Ces termes signifient simplement que l'on a respectivement deux ou trois cations dans les trois sites octaédriques disponibles. Ces sites octaédriques sont ceux qu'occupent les atomes d'aluminium et de magnésium dans la gibbsite et la brucite respectivement, et leur nom vient du fait que ces localisations sont entourées par six atomes d'oxygènes, qui forment un octaèdre plus ou moins régulier.

On peut donc dire qu'un composé formé par des couches de tétraèdres de silice et des couches de gibbsite sera dioctaédrique (par exemple la kaolinite) alors que le même composé, formé avec les mêmes couches de silice et des couches de brucite, sera dit trioctaédrique.

I.1.4 Classification :

Les travaux de l'A.I.P.E.A (1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994) [4], ont permis d'aboutir à une classification (Tableau 1-1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [1]:

a-Minéraux à 7 Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

b-Minéraux à 10 Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

c-Minéraux à 14 Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires

d-Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (Tableau 1-1).

Feuillet	Charge par maille	Diocétaédriques	Triocétaédriques
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2: 1	SMECTITES		
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si _g)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ , M _y ⁺	Hectorite (Si _g)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺
		Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ , M _x ⁺	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ , M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}
	MICAS		
	2	Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺
	4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺

Tableau 1.1. Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1 [7]

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau 1-1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les smectites et les illites.

La kaolinite : (Si₂O₅) Al₂(OH)₄

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine. La liaison entre les deux couches se fait par substitution de certains (OH)⁻ par des oxygènes O²⁻.

Entre différents feuillets de kaolinite, le contact se fait entre un plan contenant les ions hydroxyles (OH)⁻ de l'octaèdre et celui contenant les atomes d'oxygène O²⁻ du tétraèdre.

Les liaisons entre feuillets sont l'effet composé de liaisons hydrogène et de forces de Van der Waals qui confèrent à l'ensemble une structure stable qui n'est pas affectée par la présence d'eau.

La particule de kaolinite comporte 100 à 150 feuillets qui lui donnent une épaisseur de 0,1 mm et une largeur de 1 mm.

L'illite : $[(Si_{4-n} Al_n O_{10})] Al_2 K_n (OH)_4$

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice.

Dans les couches de silice un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions potassium K^+ qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets.

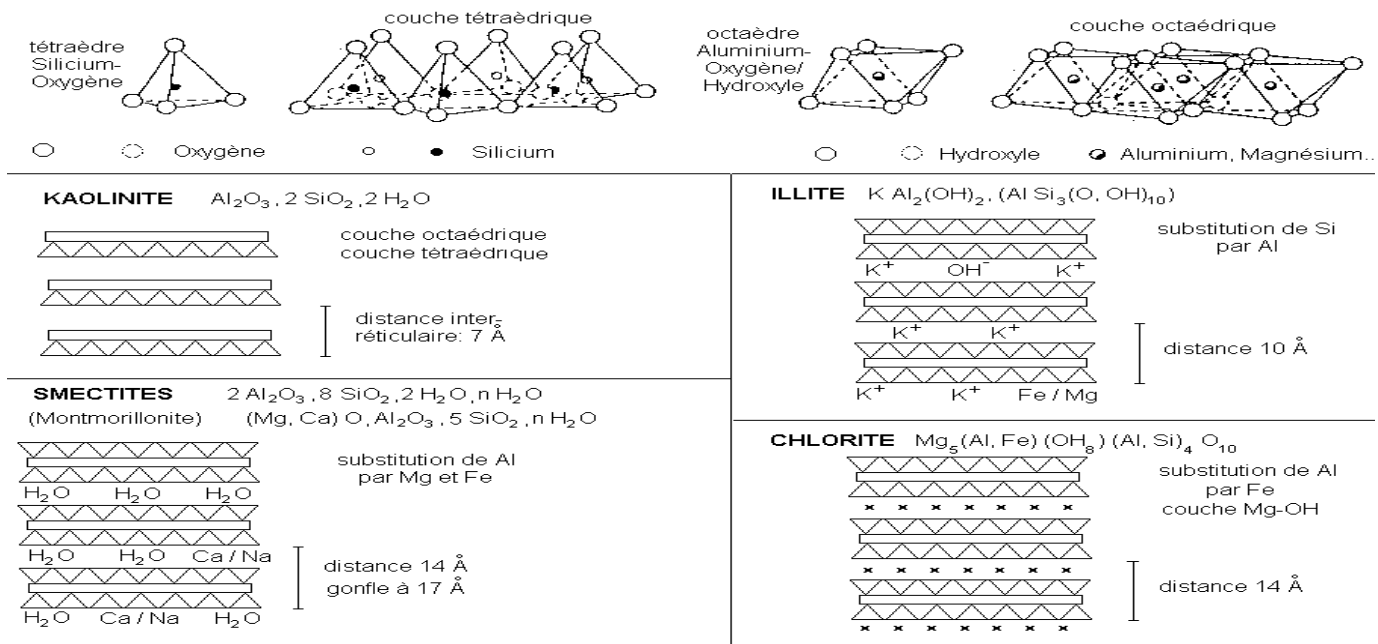
La particule d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une épaisseur de 10 nm et une épaisseur de 0,3 mm. Le trou hexagonal du feuillet de silice correspond à l'atome K^+ qui en le comblant crée un lien fort entre les couches.

La smectite : $(Si_4 O_{10}) (Al_{5/3} Mg_{1/3}) Na_{1/3} (OH)_2$

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice, comme l'illite. Dans les couches d'alumine un ion Al^{3+} sur quatre est remplacé par un ion Mg^{2+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions Ca^{2+} (montmorillonite calcique) ou par des ions Na^+ (montmorillonite sodique). La valence des ions sodium étant plus faible que celle des ions calcium, c'est la montmorillonite sodique qui aura la plus grande surface spécifique et la plus grande capacité d'échange cationique. Les liaisons entre feuillets étant très faibles, ces argiles sont très sensibles à la teneur en eau et ont un fort potentiel de gonflement et de retrait.

L'épaisseur d'une particule de montmorillonite peut être très faible puisque, contrairement aux autres argiles, on peut isoler un feuillet élémentaire.

Les caractéristiques de ces argiles et des images prises au Microscope Électronique à Balayage sont rassemblées dans le Tableau 1.2.



Images prises au Microscope Électronique.

Nom	Kaolinite	Illite	Montmorillonite
Type	1 :1	2 :1	2 :1
Nombre de feuillet par particule	100-150	10	1
Diamètre d'une particule (μ)	1	0,3	0,1
Epaisseur d'une particule (μ)	0,1	0,01	0,001
Surface spécifique en m^2/g .	20-70	65-180	800
C.E.C en meq/100g	3-15	10-40	80-150
Rapport surface des bords/surface totale.	0,12	0,06	0,02

Tableau 1.2 : Caractéristiques des kaolinites, les illites et les smectites [8]

I.2. La Bentonite :

I.2.1 Définition :

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États Unis. [9]

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [10]. Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [11].

I.2.2 Structure de la montmorillonite :

La structure de la montmorillonite a été définie par U. Hofman, K. Endel et D. Wilm. Ils ont déduit la structure des feuillets de la montmorillonite sur la base de sa similarité avec le pyrophyllite [12]. La montmorillonite est une argile de type smectite constituée d'un empilement de feuillets unitaires.

Les feuillets sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice (structure: T.O.T. ou 2: 1) selon la représentation schématique suivante:

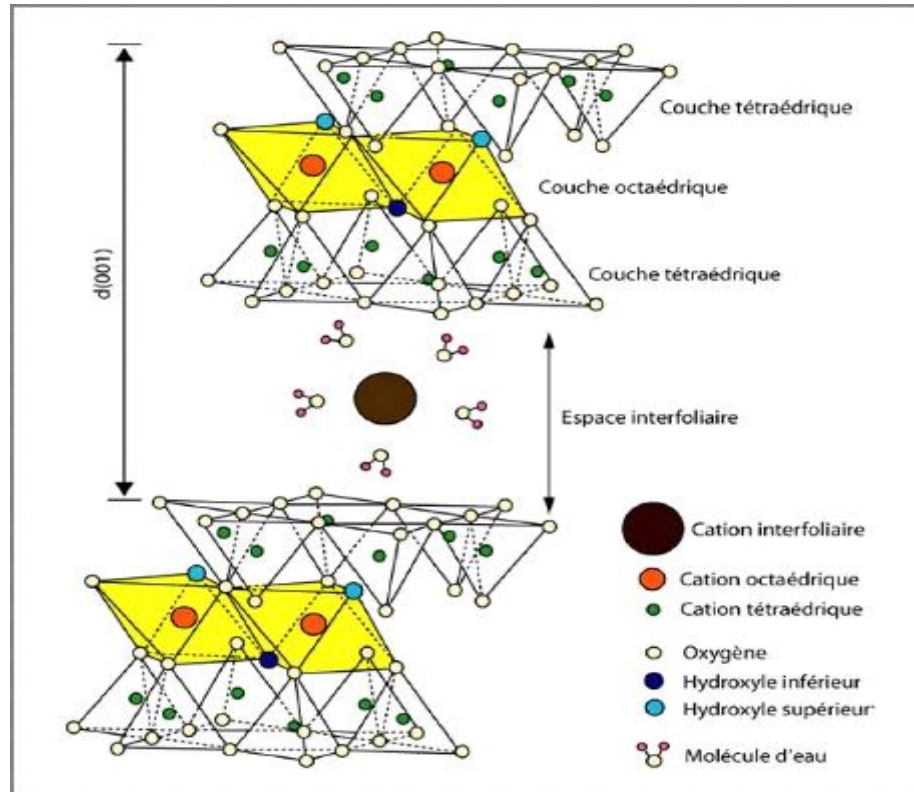
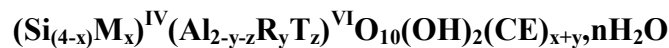


Figure 1.7. Structure de la montmorillonite

Une partie des ions Al^{3+} de la couche octaédrique est remplacée par Mg^{2+} ou Fe^{2+} qui ont une charge inférieure. Ceci implique, pour que le cristal soit neutre, une adjonction correspondante de cations comme le sodium. La montmorillonite, qui forme des cristaux de deux microns de diamètre ou moins [13], a comme formule structurale idéale:



Où **M est un cation trivalent** : Al^{3+} , ..

R est un cation divalent : Mg^{2+} , Fe^{2+} , ..

T est un cation trivalent: Fe^{3+} , ..

CE est le cation échangeable et $x+y \cong 0.33$.

L'eau dans la montmorillonite existe sous différentes formes. L'eau adsorbée qui est attachée à la montmorillonite par des attractions faibles. Ces molécules d'eau se trouvent à la surface de la montmorillonite dans les sites défectueux ou sur les bordures des liaisons rompues de la structure de silicate. Ce type d'eau se trouve, en général, en faibles quantités et peut être éliminé après chauffage à 80-90°C, l'eau liée qui est associée en structure géométrique autour d'un cation. Elle se trouve entre les feuillets de la smectite et elle peut être éliminée après chauffage à 100-200°C, l'eau cristalline qui se trouve à l'intérieur des feuillets sous forme (OH). Elle est fortement liée à la structure et une température de plus de 500°C est nécessaire pour l'éliminer [14].

I.2.3 Propriétés :

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

a) capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. Marshall en 1935 [15] a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilités d'échanges. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible. La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe [14]. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.

b) Capacité de gonflement :

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau.

Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres. L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [16]. Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible.

Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [15].

c) Colloïdalité :

La Colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans la cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeable) [17]. Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspension instable. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

I.2.4 Domaines d'application de la Montmorillonite :

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les Montmorillonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [18]. Enumérons quelques utilisations. Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (Alkylation de phénols [19], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [20], synthèse d'aldéhydes [21], Formation d'esters [22]).

Les Montmorillonites, quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.

Utilisées comme source de silice et d'alumine les Montmorillonites forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants, notamment les montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols.

Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [23]. Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés.

Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

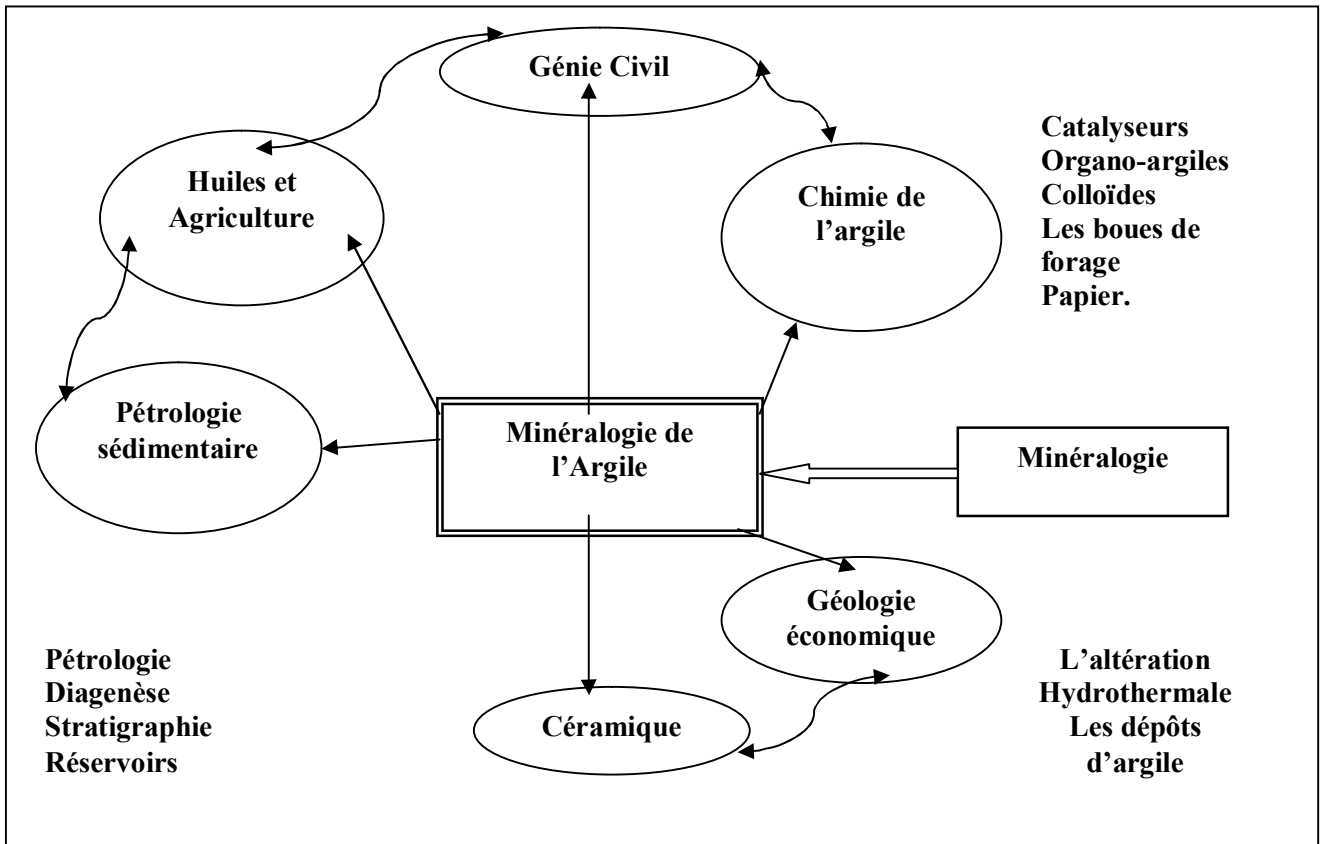


Figure I.8: Domaines d'études des argiles.

I.2.5 Argiles et environnement :

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

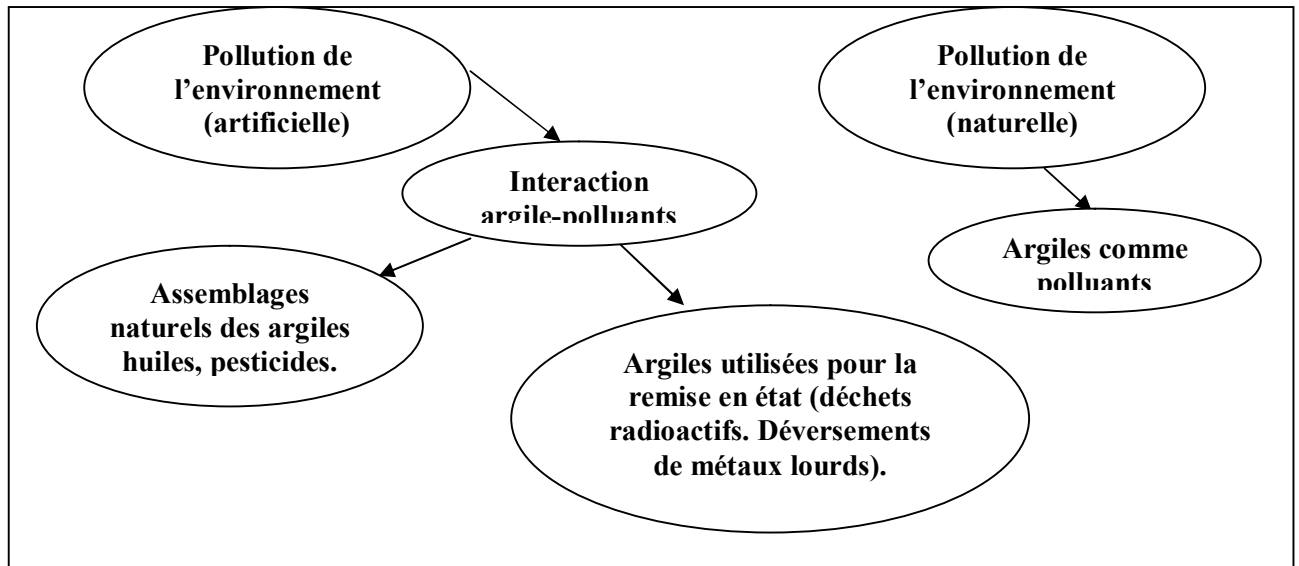


Figure I.9: Rôle des argiles dans l'environnement.

Conclusion :

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les argiles en général, puis sur les bentonites et les montmorillonites en particulier, qu'elles soient brutes ou purifiées. Leurs différentes propriétés physicochimiques ainsi que leurs applications ont de même été citées.

Références bibliographiques

- [1] A. Meunier, clays, ce livre est la traduction du travail original (Argiles) publié par série Géoscience. Édition scientifique GB. Collaboration avec société géologique de France. France (2003).
- [2] G. Agricola. De Natura Fossilium,
- [3] S. Guggenheim, R.T. Martin, Clays.clay.Miner, 43 (1995)
- [4] S.W. Bailey, Clays.clay.Miner, 28 (1980) 73.
- [5] F. Salles, Thèse de Doctorat, Université Paris VI- Pierre Et Marie Curie, 2006
- [6] B. Makhoukhi, thèse doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2008
- [7] N. Jozja, thèse doctorat Université orleans, 2003.
- [8] T. Pham, thèse doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2008.
- [9] E. Assaad, mémoire présente comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université Du Québec A Montréal, 2006.
- [9] S. Caillers, S. Henin et M. Rautureau, Minéralogie des argiles, Tomes I, 2eme édition masson et cie, (1982).
- [10] I. Lipatov, Amsterdam, Elsevier, (1988) 450 .
- [11] M. Dumont, « Les argiles. Ressources naturelles Canada. {En ligne} « http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/2003/c1aY_f.pdf>>.
- [12] B. Theng, Amsterdam, Elsevier, (1979).
- [13] I. Lipatov, Amsterdam, Elsevier, (1988)450
- [14] H. Klug, P. et L. E. Alexander, New York, J. Wiley (1967).
- [15] M. Déribéré, et A. Esme.. La bentonite, Paris, Dunod, (1951).
- [16] M. El-Batouti, O.M. Sadek et F.F. Assaad, Colloid and Interface Science(2003)
- [17] Souad. Touati, mémoire magister, université d'Oran, 2005
- [18] B. Velde, "Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman et Hall, p. 256, London, 1992.
- [19] J. M. Watts, L. M. Schenk, , U.S. Patent US23,360,573(1967).
- [20] J. M. Adams., A. Bylina., S. H. Graham, Clay Minerals, 16 (1981)315
- [21] J.A. Ballantine., J.H. Purnell., J. M. Thomas, European Patent Appl. EP0,0031,252 (1981)
- [22] R. Gregory., D. J. H. Smith., D. J. Westlake, , Clay Minerals, 18, (1983)431
- [23] K.L. Konan, thèse doctorat, université de Limoges, 2006.
- [24] Dahamni Karima, thèse de magistère, Préparation des argiles modifiées par des liquides ioniques, applications à l'adsorption des polluants toxiques, Université Ibn Khaldoun-Tiaret, (2014/2015).
- [25] Hakkoum Abdelkader, thèse de magistère, dépôt de particules d'or sur argiles. Préparation, caractérisation et application catalytique, université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, 2010.

Chapitre II
Généralités sur
Les liquides ioniques

Introduction :

Au cours de ces dernières années, les liquides ioniques ont suscité un intérêt grandissant dans la recherche académique et industrielle.

Les principales raisons de cet engouement s'expliquent par leurs propriétés attractives telles que leur stabilité thermique, leur faible pression de vapeur saturante, leur ininflammabilité, leur bonne conductivité et une température de fusion inférieure à 100°C.

Tous ces éléments font des liquides ioniques d'excellents candidats pour un grand nombre d'applications dans des domaines aussi variés que l'électrochimie, la catalyse, les matériaux polymères, ou encore dans la fabrication de nanomatériaux comme agents tensioactifs pour les silicates lamellaires et silice, les composés du carbone ou les oxydes métalliques [1].

II-1- Définition et Structure des liquides ioniques :

Les liquides ioniques sont connus sous différentes appellations, « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « Liquides ioniques à température ambiante » et sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau). Les liquides ioniques sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses.

Liquide ionique = CATION (Organique) + ANION (Organique ou Inorganique)

- Cations :

Les cations organiques les plus rencontrés sont les ammoniums, imidazolium, phosphonium, pyridinium, pyrazolium, thiazolium, oxazolium, ou pyrrolidinium. Des fonctionnalités différentes (amine, acide, thiol, acrylate, nitrite) permettent d'augmenter la gamme de cations disponibles et ont une influence significative sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Ainsi, une augmentation de la longueur de chaîne peut augmenter la température de fusion du sel qui définit la gamme d'utilisation des liquides ioniques.

Les différentes structures possibles sont résumées dans la figure II.1. Malgré ce large choix, les cations les plus couramment utilisés restent les cations imidazolium associés à un nombre infini d'anions.

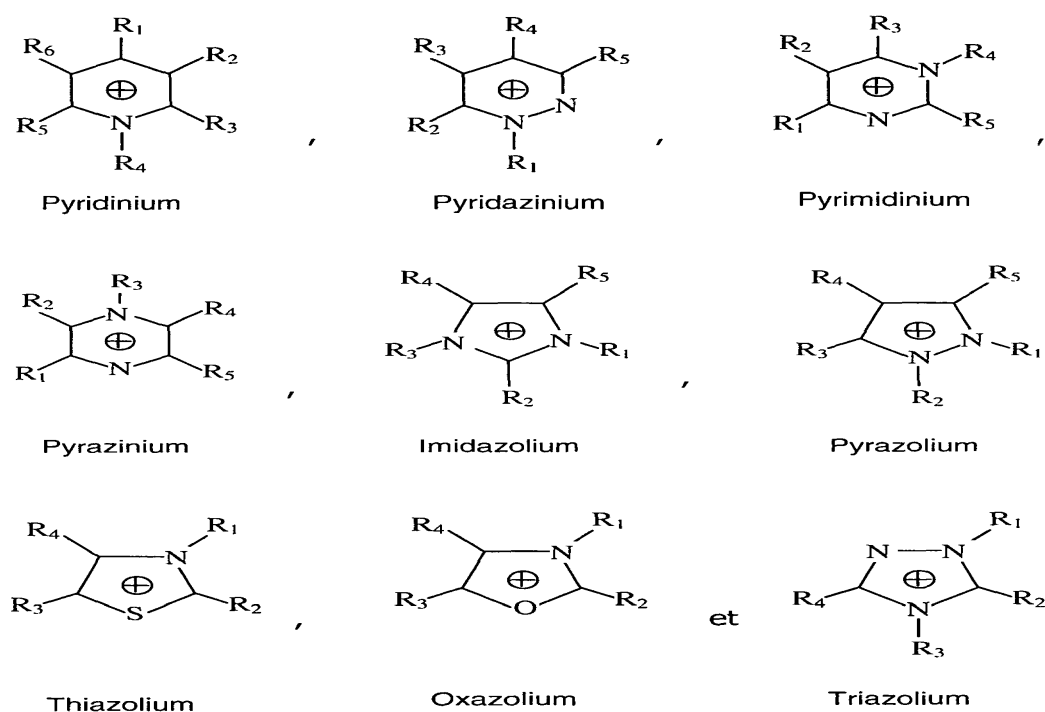


Figure II-1: Structure des cations qui forment les liquides ioniques.

- Anions :

Il existe deux types d'anions que l'on retrouve régulièrement : les anions hexafluorophosphate (PF_6^-), tétrafluoroborate (BF_4^-) et trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-) dits anions fluorés et les anions conventionnels comme le Brome (Br^-), le chlore (Cl^-), l'Iode (I^-) et le chloroaluminate (AlCl_4^-) pour ne citer que les plus connus. La nature de l'anion utilisé joue un rôle déterminant sur les propriétés finales des liquides ioniques, notamment en ce qui concerne la stabilité thermique des sels. Par exemple, lorsqu'un sel imidazolium est associé à un anion fluoré (BF_4^-), sa stabilité thermique est considérablement améliorée comparée au même liquide ionique combiné à un anion Bromure (Br^-). Il en résulte de même sur la solubilité des liquides ioniques, l'utilisation du 1-méthyl-2-butyl-imidazolium tétrafluoroborate est soluble dans l'eau alors que le même cation avec l'anion (PF_6^-) est non miscible à l'eau. Dans le domaine des électrolytes et des batteries de piles à combustible, les anions les plus communément utilisés sont des anions fluorés (BF_4^-) et (PF_6^-). Les différents anions sont résumés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les différents anions inorganiques ou organiques les plus souvent rencontrés.

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Br^- , Cl^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , NO_3^- , ClO_4^- $CuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $SnCl_3^-$	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$ $CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$ $N(SO_2CF_3)_2^-$ $CF_3SO_3^-$

II-2- Nomenclature et acronymes des liquides ioniques souvent utilisés:

La dénomination des cations imidazolium (**R1R2R3IM**) utilisés souvent est représentée dans le tableau II.2 [2].

Nom du cation	Acronyme	R1	R2	R3
1-ethyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH_3	H	C_2H_5
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH_3	H	C_4H_9
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH_3	H	C_6H_{13}
1-Octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH_3	H	C_8H_{17}
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH_3	H	$C_{10}H_{21}$
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C_4H_9	H	C_4H_9
1-butyl-2,3diméthylimidazolium	BMMIM	CH_3	H	C_4H_9

II-3-Propriétés générales des liquides ioniques :

On peut énumérer les propriétés des liquides ioniques comme suit:

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

II-3-1- Viscosité :

La viscosité des liquides ioniques est en général plus élevée que celle des solvants organiques usuels. Il a été démontré que la viscosité des liquides de type 1-alkyl-3-méthylimidazolium dépend de la longueur de chaîne des groupements alkyle, une augmentation de celle-ci et la forte interaction entre les paires d'ions, ainsi que la formation des liaisons hydrogène pourraient être la cause de viscosité importante et diminution de pression de vapeur dans le liquide ionique. Pour un même cation la diminution de viscosité est plus sensible avec la nature de l'anion. Pour un même cation, la viscosité diminue dans l'ordre suivant : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$. En accord avec le fait que, la viscosité diminue quand la température augmente. [2]

II-3-2- Température de fusion :

Les liquides ioniques, caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand. La température de fusion des LI dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du liquide ionique est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituants dissymétriques conduisent à des liquides ioniques à plus bas point de fusion. Généralement les liquides ioniques constitués de cations à courte chaîne alkyle sont des solides cristallins dans lesquels les interactions sont fortes à l'état solide. Ceux qui porte des chaînes alkyles de longueurs modérées possèdent de grands domaines liquides et ont tendance à se solidifier à l'état vitreux. [2]

II-3-3- Solubilité

La miscibilité des liquides ioniques avec de l'eau est très intéressante car ils sont tous, à ce jour décrits comme étant hygroscopiques. Si certains se mélangent avec l'eau dans toutes les proportions, d'autres seaturent et forment ensuite deux couches.

Ce problème est principalement contrôlé par l'anion du liquide ionique et avec le cation ils jouent un effet secondaire. La raison est que de fortes liaisons hydrogène peuvent se former entre l'eau et l'anion du liquide ionique [2].

II-3-4- Densité :

Les liquides ioniques ont une densité (d) comprise entre (1 à 1,5). Dans le cas des liquides ioniques à base de cation imidazolium, l'augmentation de la chaîne alkyle diminue la densité, ainsi que l'addition d'un troisième substituant sur le cation.

Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques

Par contre la densité augmente toujours pour un même cation quand la masse molaire de l'anion associé augmente et cela selon l'ordre :

$\text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{SO}_3^- \approx \text{BF}_4^- < \text{Tf}_2\text{N}^-$. Tous ces effets semblent être reliés à l'encombrement du cation et de l'anion. D'une manière générale, l'augmentation de la température induit une baisse de la densité [2].

II-3-5- Stabilité thermique :

La température maximale d'utilisation des liquides ioniques est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion [3].

II-3-6- Toxicité et dangerosité :

La toxicité des LI est pour l'instant mal connue bien que certaines études aient entreprises d'en évaluer les propriétés toxicologiques. Il apparaît notamment que les sels d'imidazolium sont d'autant plus (éco-) toxique que la chaîne alkyle est longue.66 Ainsi les LI à base de l'anion (PF_6) n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les liquides ioniques étaient ininflammables [3]

II-3-7- Stabilité chimique :

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

II-4- Propriétés électrochimiques des liquides ioniques :

II-4-1- Conductivité :

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de $10^{-1} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. Elle est fortement modifiée en présence d'impuretés ou d'eau, ce qui explique que des valeurs différentes soient publiées dans la littérature pour un même liquide ionique.

D'une façon générale, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros: Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

II-4-2- Stabilité électrochimique :

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris entre 3V et 5,4V et peuvent atteindre 6V pour des tétraalkylammoniums, qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazoliums.

Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion.

Cependant, Bonhôte en 1996 ainsi que MacFarlane et al en 1998 montrent également que cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle dans la famille des imidazolium, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias. Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement : [EMIM⁺] [NTf₂⁻] : 4,1V et [EMMIM⁺] [NTf₂⁻] : 4,7V. La limite anodique, quant à elle, évolue dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile : halogénures < BF₄⁻ < PF₆⁻ < CF₃SO₃⁻ < Tf₂N⁻, mais les différences d'un anion à l'autre peuvent être minimes. Enfin, notons que l'ordre de stabilité anodique obtenu pour des tétraalkyloniums (qui sont essentiellement des composés ioniques plutôt que des liquides ioniques) ne recoupe que partiellement l'ordre précédent.

II-5- Les applications des liquides ioniques :

- Catalyse :

Leur capacité à dissoudre de nombreuses substances comme les catalyseurs ainsi que leur immiscibilité avec les réactifs et les produits confèrent aux liquides ioniques un net avantage, très utile en catalyse homogène et hétérogène. On les retrouve ainsi dans plusieurs réactions: oxydation, sulfonation, isomérisation où les liquides ioniques imidazolium et ammonium sont couramment utilisés.

- Elimination des métaux :

Les liquides ioniques sont de plus en plus utilisés en remplacement des solvants organiques traditionnels dans les procédés d'extraction des métaux, en particulier dans le domaine des déchets nucléaires et de la contamination de l'eau. Par exemple, les liquides imidazolium, notamment associés aux anions fluorés PF₆⁻, BF₄⁻ sont utilisés dans l'extraction des ions sodium, césium, lithium ou potassium.

- Sciences des polymères :

L'utilisation de solvants organiques dans la préparation d'électrolytes de polymères est fréquente. Néanmoins, des problèmes de volatilité et d'inflammabilité sont générés lorsqu'il est nécessaire de travailler sur des gammes de température élevées. Ces inconvénients ont conduit les chercheurs à se tourner vers les liquides ioniques qui contrairement aux solvants conventionnels possèdent une excellente stabilité thermique, une faible volatilité, une bonne conductivité et sont ininflammables.

Les liquides ioniques imidazolium et pyridinium associés aux anions PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- et $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ont été largement étudiés.

Ainsi, les liquides ioniques ont été associés aux polymères électrolytes soit directement par polymérisation à partir du liquide ionique soit par solubilisation du polymère électrolyte dans le liquide ionique.



Figure II.2 : Divers Domaines d'application des Liquides Ioniques.

Conclusion :

Cette partie bibliographique a visé à donner une simple description des liquides ioniques et de leurs propriétés attractives. Le grand nombre de combinaisons possibles entre cation, anion et nature du ligand permet d'envisager par une synthèse à façon une large palette de liquides ioniques répondant à un grand nombre d'applications et offrant de nombreuses perspectives.

Références bibliographiques:

[1] Thèse doctorat, Sébastien LIVI, IONIC Liquids Multifunction Agents of the Polymer Matrices, Institut National des sciences Appliquées de Lyon, 2010.

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00182860>.

[2] Thèse doctorat, Tribaut Gutel, Les Liquides Ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique, Université Claude Bernard-Lyon1, 2007.

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00182860>.

[3] Mémoire Magistère, Dahamni Karima, Préparation des argiles modifiées par des liquides ioniques, Applications à l'adsorption des polluants toxiques, Université Ibn Khaldoun-Tiaret, 2015.

Chapitre III
Préparations et
caractérisations (DRX, IR, ATG)
des échantillons

III-1-Introduction :

Dans ce chapitre, on présentera la méthode de préparation de la montmorillonite et sa modification par les liquides ioniques utilisés. Les résultats des différentes caractérisations et mesures réalisées lors de ce travail seront discutés par la suite.

III-2-Préparation des matériaux argileux :

Nous avons utilisé une montmorillonite de Wyoming provenant du gisement de Crook Country, Wyoming, USA (University, 915 West State Street, West Lafayette, source Clay Minerals Repository, SWy-2). Celle-ci est souvent utilisée comme échantillon de référence dans les études se rapportant aux montmorillonites. Les caractéristiques géologiques et physico-chimiques de cette argile avant traitement peuvent être trouvées sur le site de la société Clay Minerals [1]. La préparation de la montmorillonite a été effectuée en deux étapes : sédimentation de l'argile brute puis échanges des cations.

III-2-1- Purification de l'argile brute :

Nous avons mis en suspension 20 grammes d'argile dans un litre d'eau distillée (Figures III.1 et III.2). Dans le mélange ainsi formé, l'agitation est maintenue pendant 2 heures, le pH est 8,8. Ensuite, la suspension est versée dans une éprouvette à pied d'un litre où elle est laissée au repos pendant 24 heures. Les 400 cm³ situées dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille inférieure à 2 µm. Ils sont prélevés par siphonage.

De cette manière, les argiles sont débarrassées d'une grande quantité d'impuretés. Les conditions de sédimentation sont donc meilleures lorsque la suspension est laissée au repos longtemps.



(a)



(b)

Figure III.1 : Montmorillonite naturelle en suspension (purification) (a)

Centrifugation (b)

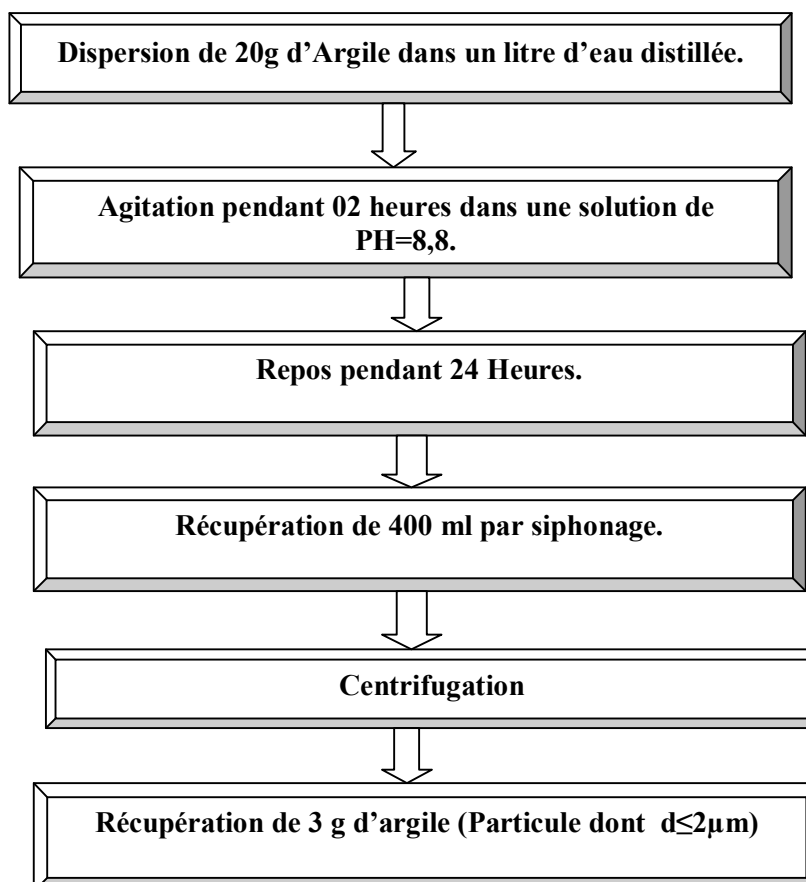


Figure III.2 : Protocole de traitement et sédimentation de l'argile brute.

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

III-2-2-Traitement de l'Argile:

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

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

Le protocole d'échange suivi est donné selon le schéma suivant (Figures III.3). La quantité récupérée d'argile doit être lavée à l'eau distillée jusqu'à 03 fois pour éliminer le chlore (Cl).

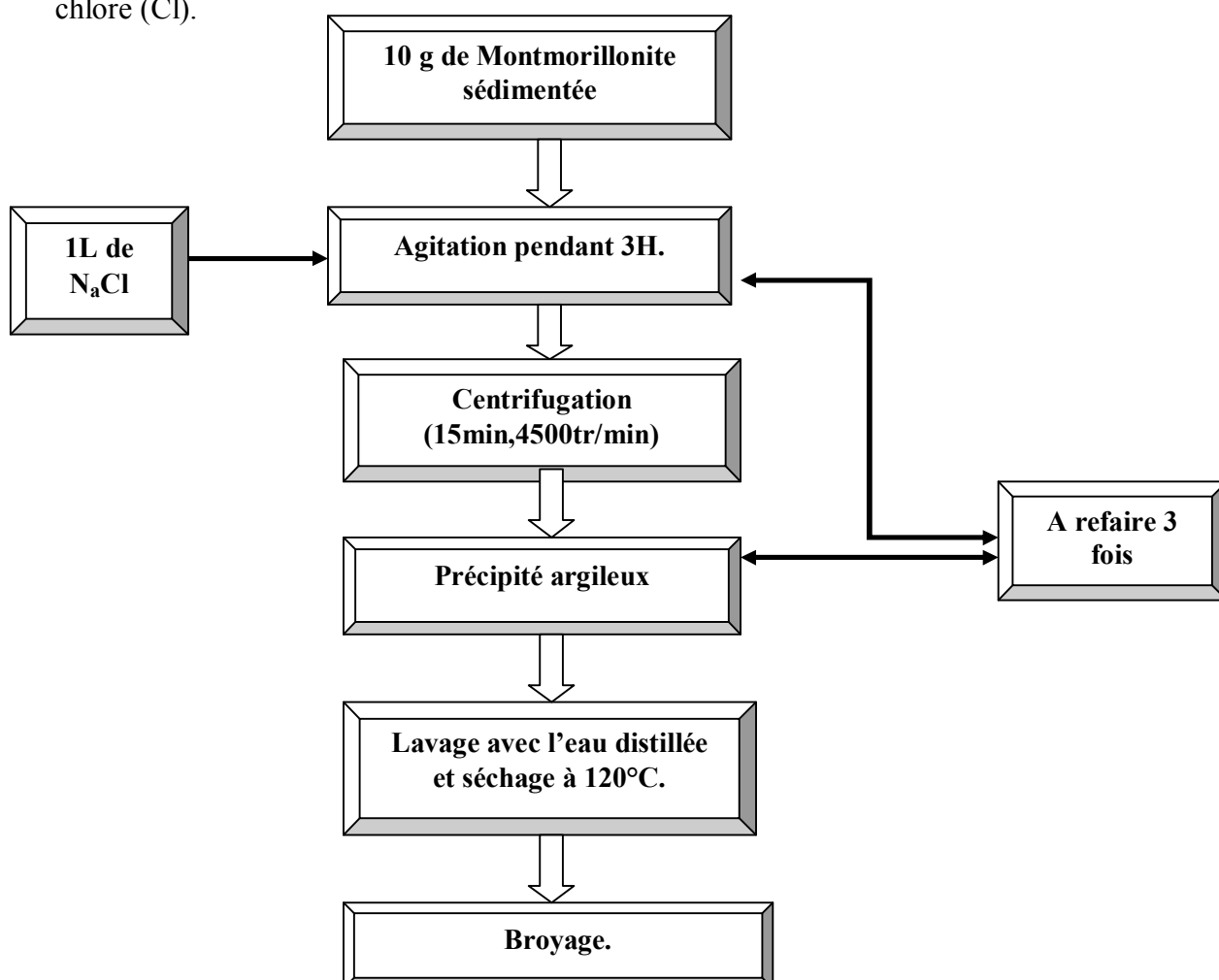


Figure III.3 : Protocole d'échange avec le cation compensateur.

III-3-Synthèse du liquide ionique: chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium [EtOHMIM⁺][Cl⁻]:

Le liquide ionique a été synthétisé dans un autre travail selon le mode opératoire présenté dans la référence [2]. La réaction de quaternisation est donnée dans les schémas ci-dessous (Figure III.4)

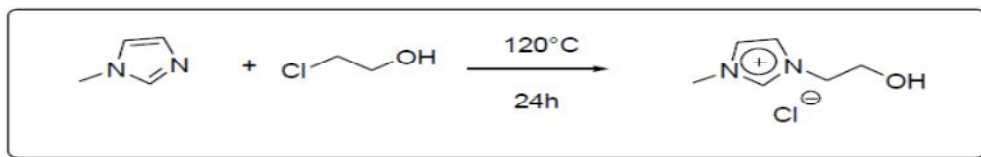


Figure III.4: Réaction de quaternisation.

III-4-Echange anionique du liquide ionique

La Synthèse de hydrogénosulfate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium [EtOHMIM⁺][HSO₄⁻] s'est faite à partir de la réaction d'échange (Figure III.5)

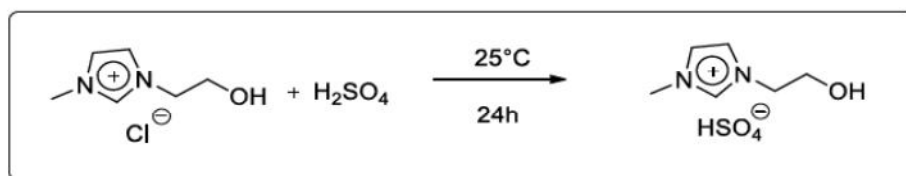


Figure III.5: Réaction d'échange d'anions (métathèse anionique)

La Synthèse de l'hydrogénophosphate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium [EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻] s'est faite de la même façon en utilisant le H₃PO₄.

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

Nous avons intercalé 1,2g d'argile avec 1,2 g de [EtOHMIM⁺][Cl⁻] , [EtOHMIM⁺][HSO₄⁻] et [EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻] dans 200 ml d'eau distillée ; le mélange est placé sur une table d'agitation (GFL3016) avec une oscillation horizontale pendant un temps de contact de 24h. L'argile, obtenue par centrifugation, est ensuite séchée et broyée (Figure III.6).

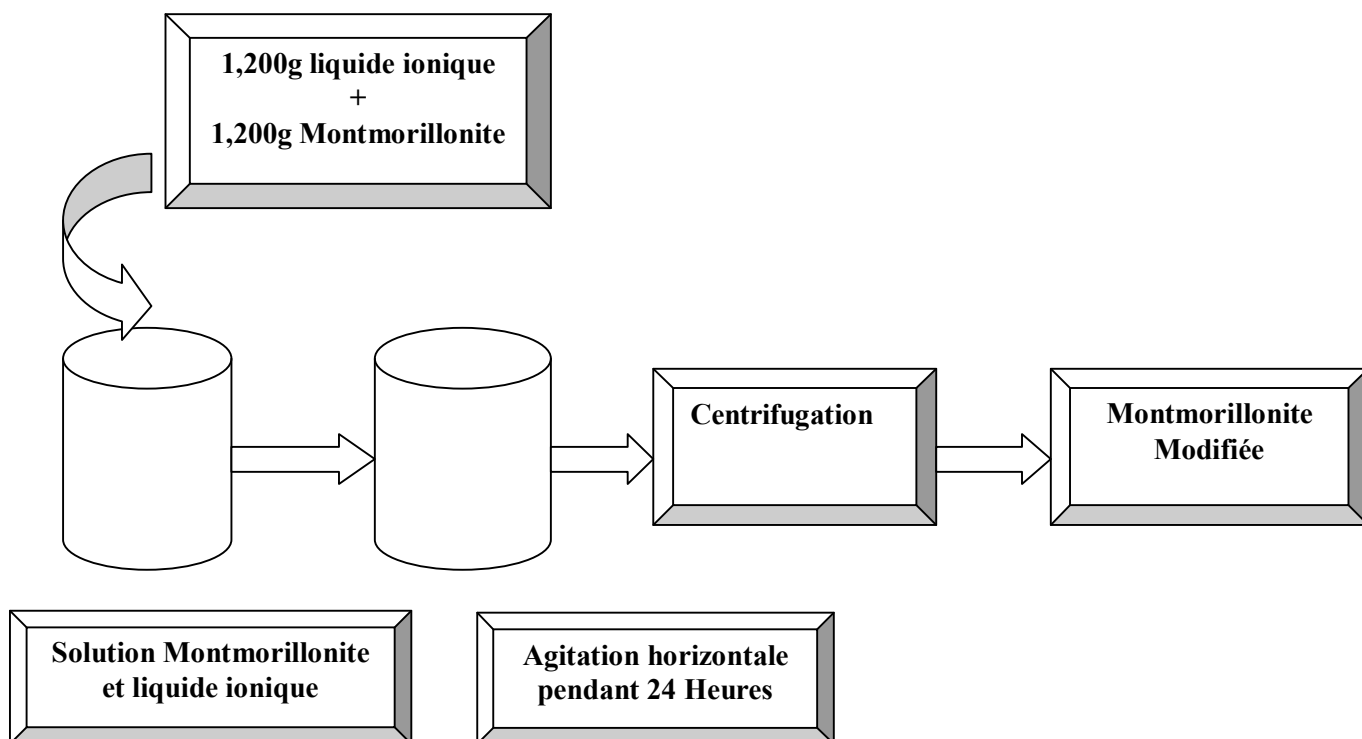


Figure III.6 : Préparation de la Montmorillonite modifiée.

III-6-Diffraction de Rayons X :

III-6-1-Principes de la diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau. Nous avons étudié la diffraction s'effectuant sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle Θ entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\Theta$$

où λ correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayons X incident, d_{hkl} est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal) et Θ est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (**figure III.7**) [3].

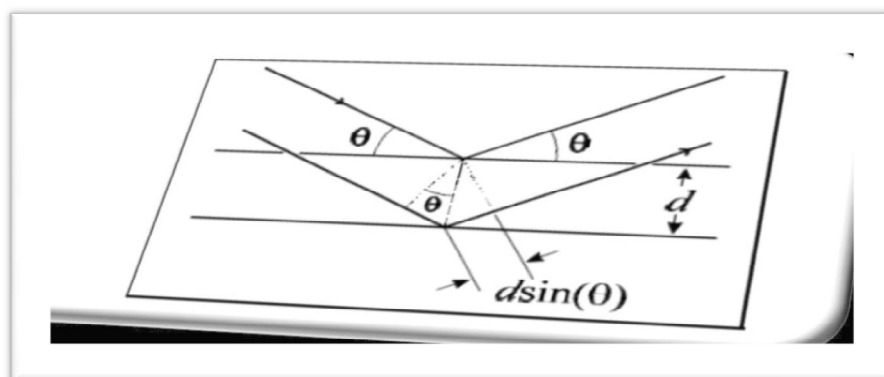


Figure III.7 : Schéma représentatif de la loi de Bragg.

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

Le diffractogramme nous donne directement les valeurs de l'intensité diffusée en fonction de 2θ .

Nous pouvons extraire la distance d_{001} à partir de la position des pics, en utilisant la loi de Bragg, la longueur d'onde étant $\lambda_{Cu}=1.5418 \text{ \AA}$.

Les raies d_{001} correspondent à la distance interfeuille de la montmorillonite (M).

La méthode DRX est une technique très importante pour l'étude structurale des argiles. Elle permet d'évaluer la cristallinité des argiles et l'écartement des feuillets, avant et après l'échange cationique. En effet, la position de la distance basale d_{001} permet, de déterminer la d_{001} qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de celle de l'espace interfoliaire. Connaissant l'épaisseur du feuillet (1 nm), il est aisé d'évaluer l'écartement des feuillets.

Les figures III.8 (a,b,c,d) représentent les spectres de DRX d'une montmorillonite modifiée par les trois liquides ioniques comparés avec celui la montmorillonite Sodique.

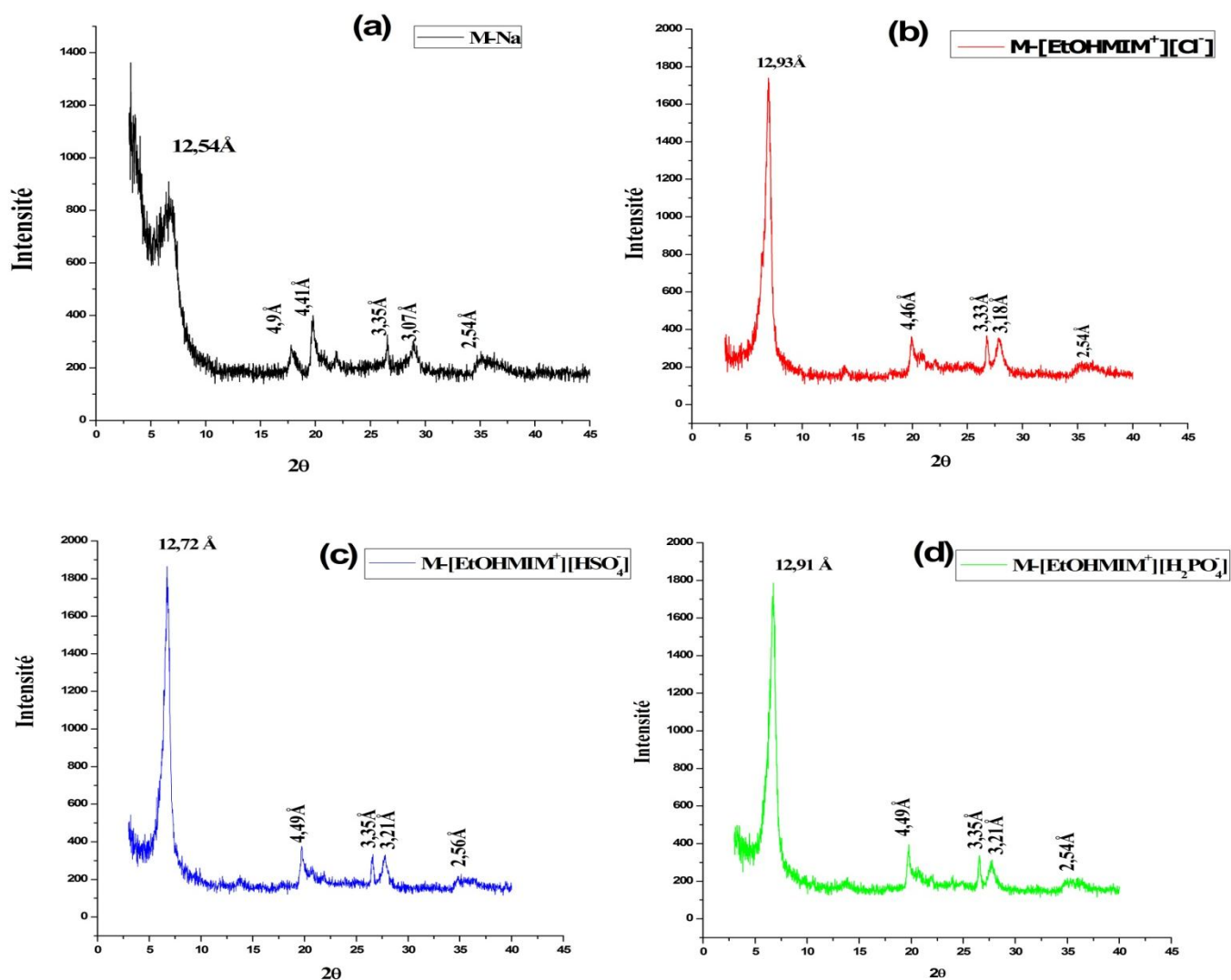


Figure III.8 : Spectres DRX des montmorillonites modifiées par différents liquides ioniques.

Cette caractérisation a été réalisée au Laboratoire Synthèse et Catalyse de l'université de Tiaret. A partir de ces spectres, obtenus à température ambiante, on constate bien l'évolution de la distance interfoliaire. Le tableau III.1 indique les différentes valeurs calculées à partir de la relation de Bragg.

Echantillon	Angle (2 Θ) (°)	Distance d_{001} (Å)
M-Na	6,78	12,54Å
M-[EtOHMIM ⁺][Cl ⁻]	6,75	12,93Å
M-[EtOHMIM ⁺][HSO ₄ ⁻]	6,65	12,72Å
M-[EtOHMIM ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	6,70	12,91Å

Tableau III.1 : valeurs de d_{001} pour les quatre argiles.

On remarque que la valeurs maximale et minimale de l'espace interfoliaire étant de 12,93 et 12,91 Å 12,72 Å correspondant respectivement à M-[EtOHMIM⁺][Cl⁻], M-[EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻] et M-[EtOHMIM⁺][HSO₄⁻]. Cela indique probablement que les cations sont disposés perpendiculairement entre les couches de montmorillonite.

D'une manière générale, L'étude par DRX montre que cette augmentation suit la séquence suivante :

$$d_{M-[EtOHMIM^+][Cl^-]} > d_{M-[EtOHMIM^+][H_2PO_4^-]} > d_{M-[EtOHMIM^+][HSO_4^-]}.$$

Ces résultats confirment l'échange entre le cation Na⁺ par [EtOHMIM⁺] en raison de la grande affinité pour les liquides ioniques avec les argiles.

Ces résultats s'expliquent par la différence dans le mode d'insertion de ces liquides ioniques à l'intérieur de l'espace interfoliaire, dans la longueur des chaines et leur mode d'arrangement structural dans le cycle d'imidazolium.

III-7- Spectroscopie Infrarouge sur les argiles

Aujourd'hui, la spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse la plus importante disponible pour les scientifiques. L'un des grands avantages de la spectroscopie infrarouge est que pratiquement tout type d'échantillon quel que soit leur état peut être étudié, solutions, pâtes, poudres, films, fibres, gaz et les surfaces peuvent toutes être examinées avec un choix judicieux de la technique d'échantillonnage. C'est la conséquence d'une variété et des nouvelles techniques sensibles qui ont été développées [4]. Cette technique est basée sur les vibrations des atomes dans une molécule ou dans un minéral.

Le spectre IR d'une argile est sensible à sa composition chimique, à sa substitution isomorphe, à son ordre d'empilement de couche ou à des modifications structurales.

Cela rend la spectroscopie à infrarouge transformée de Fourier (FTIR) la technique unique la plus informative, non seulement pour sa composition minérale et sa chimie cristalline, mais aussi pour les interactions d'un minéral argileux avec des substances inorganiques ou organiques [5]

III-7-1- Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (**figure III.9**).

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm .

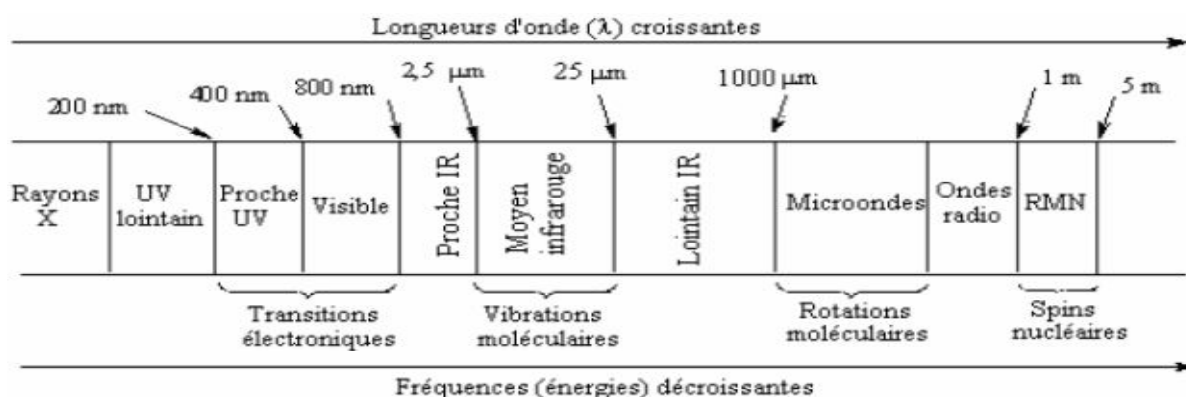


Figure III.9 : Spectres infrarouge IR.

Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- la région de moyen infrarouge (MIR, 300-4000 cm^{-1}), où l'élongation (ν) et la déformation (δ) des vibrations de groupes caractéristiques de minéraux d'argile apparaissent.
- La région du proche infrarouge (NIR, 4000 -11000 cm^{-1}) montre les premières vibrations (2ν) et combinaison ($\nu+\delta$) des groupes XH (X=O, C, N). La technique DRIFT (spectroscopie infrarouge à Réflexion diffuse) est particulièrement appropriée dans cette région car aucune dilution de l'échantillon n'est nécessaire. Ainsi, l'analyse IR peut être effectuée très rapidement et de façon non destructive.
- Dans la région de l'infrarouge lointain (FIR, 10-400 cm^{-1}), les vibrations liées aux cations intercalaires dans les vermiculites, les micas et / ou les illites / smectites à couches mixtes sont les plus étudiées en raison de leur spectre FTIR caractéristique. [6]

Les spectres présentés dans cette étude ont été collectés dans la région du moyen infrarouge. Cette région correspondant aux empreintes spectrales des groupes fonctionnels constituant les montmorillonites.

L'absorption du rayonnement IR par les argiles dépend de manière critique de la masse atomique ainsi que de la longueur, de la force et des constantes de force des liaisons interatomiques dans les structures de ces minéraux.

L'absorption est également influencée par la symétrie du site local de chaque atome dans la structure. L'interprétation des spectres IR est généralement effectuée en attribuant empiriquement les signaux observés aux modes vibratoires.

Les études structurales des familles bien caractérisées des minéraux argileux naturels et synthétiques ont joué un rôle essentiel dans la relation entre les caractéristiques spectrales et les structures minérales.

L'application de la spectroscopie infrarouge a considérablement augmenté dans de nombreuses sphères de recherche minière en argile en raison de l'amélioration des performances des spectromètres IR et des accessoires avancés de traitement des échantillons, offrant des nouveaux niveaux de compréhension [6, 7]. Les composants de base d'un spectromètre FTIR sont la source IR, l'interféromètre, le détecteur, le laser et l'ordinateur. Le faisceau poly-chromatique du rayonnement IR émergeant de la source entre dans l'interféromètre où l'interférogramme est produit. Le faisceau résultant traverse le compartiment d'échantillon où il est transmis ou réfléchi sur la surface de l'échantillon, en fonction du type d'analyse accompli. Les fréquences spécifiques de l'énergie dépendant de l'échantillon sont absorbées. Le rayonnement passe enfin au détecteur, qui surveille en permanence la gamme complète de rayon infrarouge. Un ordinateur est nécessaire pour convertir l'interférogramme en un spectre d'absorption par la technique mathématique appelée transformation de Fourier. Les spectromètres FTIR produisent un spectre de transmission ou de d'absorbance. La plupart des systèmes multiplient la valeur de transmission par 100, pour donner une transmittance en pourcentage (T%). Cependant, l'échelle d'absorbance (A), où $A = -\log(T / 100)$ est de plus en plus utilisée pour l'analyse quantitative. Il existe plusieurs techniques utilisées pour l'étude des minéraux argileux, parmi lesquelles on cite :

- La spectroscopie infrarouge en mode transmission.
- La spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated total reflexion).

Les progrès réalisés dans les concepteurs de spectromètres FTIR ont considérablement amélioré le champ de leurs applications. Les instruments modernes offrent une sensibilité élevée, une collecte rapide des données, une précision spectrale améliorée et une reproductibilité.

Finalement la spectroscopie infrarouge (**IRTF**) est l'un des outils indispensable à la caractérisation physico-chimiques des minéraux argileux.

III-7-2- Spectroscopie infrarouge de la montmorillonite :

La figure III.10 donne le spectre, de la montmorillonite sodique, entre 500cm⁻¹ et 4000cm⁻¹.

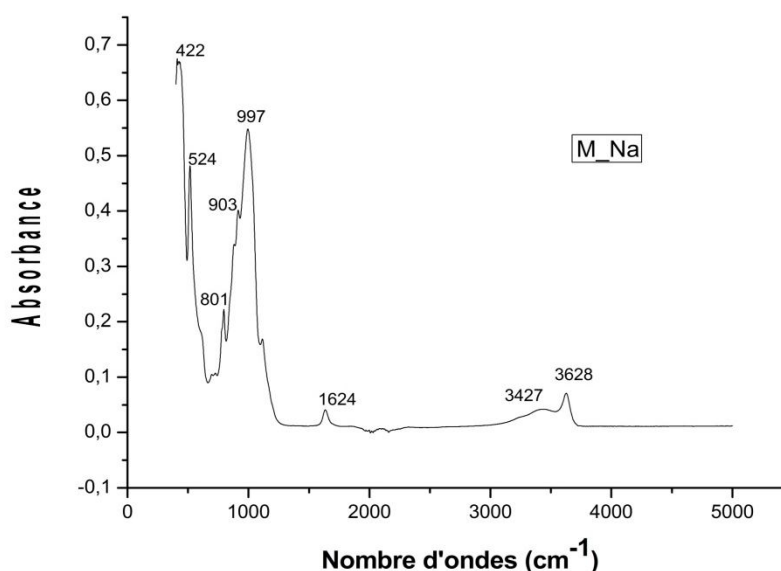


Figure III.10 : Spectres IR de Montmorillonite : M-N_a

Les principales bandes de vibration observées en absorption par ATR caractéristiques de la montmorillonite sont rapportées dans le tableau III.2.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3628	Vibration d'élongation des OH structuraux du réseau argileux, AlAlOH [8, 9, 10, 11]
3427	Elongation des vibrations d'OH de l'eau liquide [9, 10, 11, 12, 13, 14]
1624	Déformation des hydroxyles (δOH) de l'eau adsorbée [10, 11, 12]
997	Elongation des vibrations Si-O-Si (νSiO) [10, 11, 12, 13, 15]
903	Déformation des vibrations Al-Al-OH (δAlAlOH) [10, 11, 12, 13, 15]
801	Déformation des vibrations Al-Fe-OH (δAlFeOH) [12, 15]
524 et 422	Déformation des vibrations δSi-O- Si et δAl-O-Si respectivement [12, 15, 16]

Tableau III.2 : Nombre d'onde et attribution des bandes IR d'une Montmorillonite

v: élongation. δ: déformation.

III-7-3-Spectroscopie infrarouge des liquides ioniques:

Les spectres des trois liquides ioniques sont représentés sur la figure III.11. Les bandes de ces spectres obtenus ont été analysées sur la base des travaux de Y.Chaker et al [2].

Les travaux décrivent de façon détaillée les différentes bandes composant les spectres des liquides ioniques étudiés.

Les bandes FTIR/ATR observées et leur assignation pour les échantillons de :

chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium.

Hydrogénosulfate de 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium.

Dihydrogène phosphate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium.

(vw = very weak; w = weak; m = medium, s = strong; sh = shoulder; v = Str =stretch;

δ = deformation; bend = bending deformation; ω = wagging; ρ = rocking; s = symmetric;

as =antisymmetric).

Les affectations des modes observés dans le spectre sont indiquées dans le Tableau III. 3 et le détail des assignements se trouve dans la référence [1].

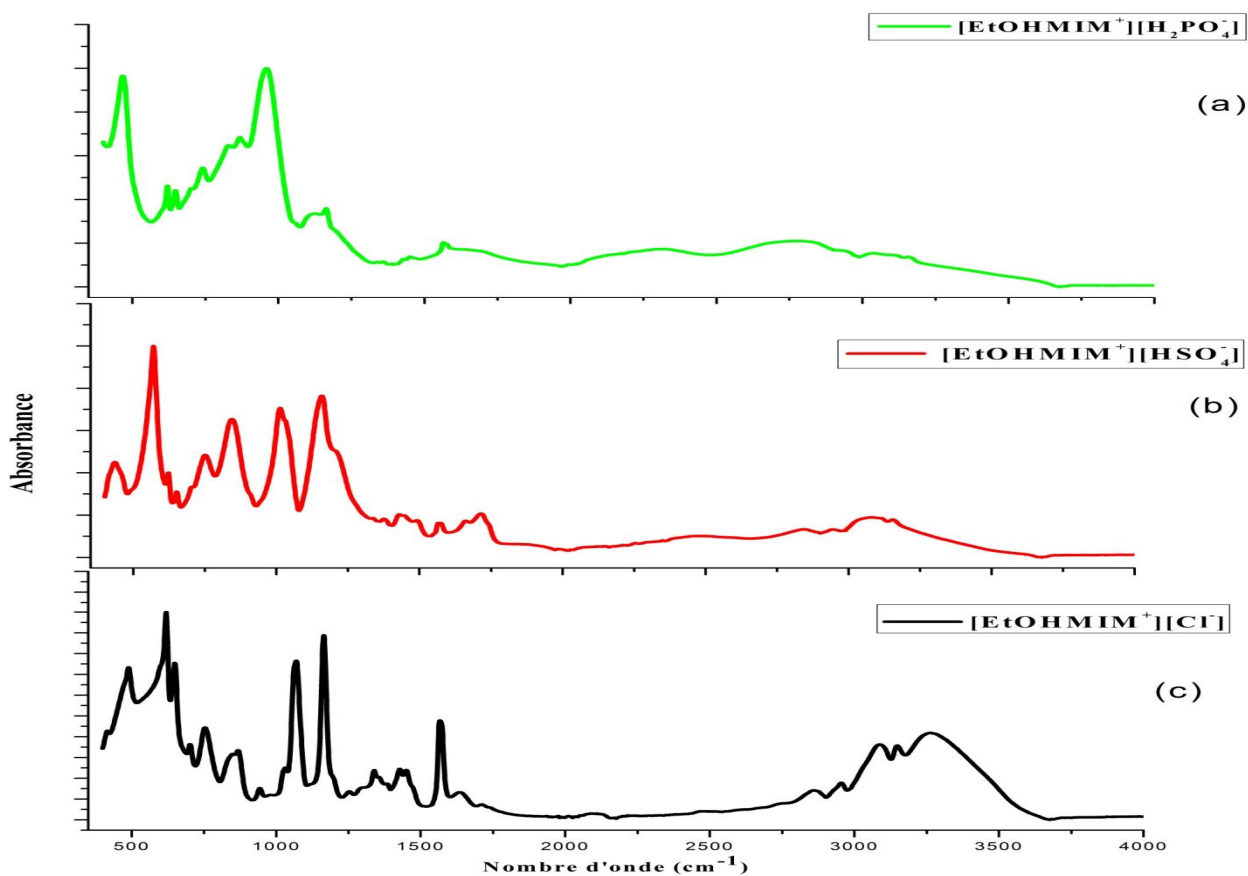


Figure III.11 : Spectres FTIR/ATR des liquides ioniques : [EtOHMIM⁺][Cl⁻], [EtOHMIM⁺][HSO₄⁻], [[EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻].

Chapitre III : Préparations et caractérisations (DRX, IR, ATG) des échantillons.

[EtOHMIM ⁺][Cl ⁻]	[EtOHMIM ⁺][HSO ₄ ⁻]	[EtOHMIM ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	ASSIGNEMENT (Référence)
620(s)	621 (s)	621 (m)	ω (N-H)/CH ₃ (N) CN Str [17,18]
650(m)	657(w)	641(vw)	ω (N-H)/CH ₃ (N) CN Str [17,18]
702(w)	702(m)	702(w)	CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN bend [17,18]
750(m)	748(m)	741(m)	ω (C-H) [17,18]
868(m)	844(m)	866(sh)	ρ _{as} (CH ₂) [17,18]
941(w)		956(s)	ρ _{as} (CH ₂) [17,18]
1031(w)	1015(s)		CH ₃ N Str/CH ₂ N Str [17,18]
1065(s)			v (C-O) [21]
1163(s)	1157(s)	1163(sh)	CC Str [20]
1252(w)	1210(w)		Ring ip as strstr [17,18]
1338(w)	1337(vw)	1339(vw)	v (C-C) [17,18]
1355(w)		1358(w)	v (C-C) [17,18]
1384	1380	1388(w)	ρ(N-H) [17,18]
		1398(w)	ρ(N-H) [17,18]
1421(sh)	1423(sh)	1429(vw)	ρ(N-H) [17,18]
1449(w)	1445(w)	1450(w)	δ(CH ₂)/CCH HCH as bend [17,18]
	1490(w)		δ(CH ₂)/CCH HCH as bend
1565(s)	1565(w)	1565(w)	asStrCH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str [17,18]
	1574(w)	1576(w)	as Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str
1637(sh)	1661(sh)		Ring C=C str, N=C-N str [22]
1715(vw)	1713(w)		Ring C=C str, N=C-N str [22]
2479(vw)	2477(w)		v (C=C) [17,18]
2742(vw)		2762(w)	v _s (CH ₂) [17,18]
2861(w)	2842(w)		v _s (CH ₂) [17,18]
	2930(vw)	2937(vw)	v _s (CH ₃) [17,18]
2954(w)			CH ₃ (N)HCH as Str
3087(w)	3083(w)	3036	= C-H Str [17,18]
3150(w)	3149(w)	3157(w)	Ring NC(H)NCH Str [17,18]
3261(w)			v (O-H) [20,21]

Tableau III.3 : Assignement des bandes IR des trois liquides ioniques

III-7-4-Spectroscopie infrarouge des argiles modifiées:

Comme déjà suscité, l'objectif de la spectroscopie IR est de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels sur la montmorillonite modifiée par les liquides ioniques. L'investigation de ces argiles organophiles par la spectroscopie vibrationnelle (IR), permet l'accès à des informations liées à l'ordre structural ainsi qu'aux interactions ayant lieu entre ces liquides ioniques et les surfaces des aluminosilicates. Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites (Figure III.12). Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al, Si-O- Si, Al-Al-OH, et Al-Fe-OH.

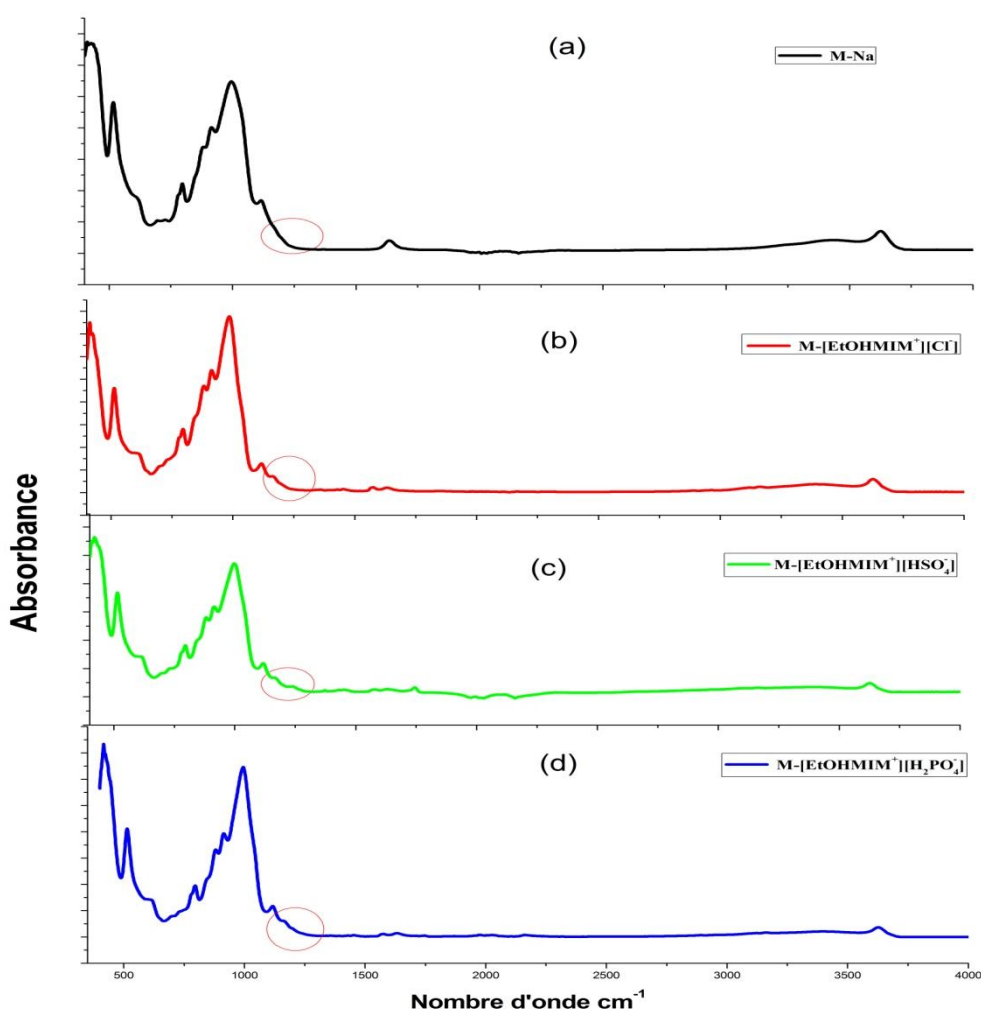


Figure III.12. : Spectres IR de Montmorillonite : (a): M-N_a, (b): M-[EtOHMIM⁺][Cl⁻], (c): M-[EtOHMIM⁺][HSO₄⁻], (d): M-[EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻]

Nous constatons qu'il n'y a pas juste les bandes caractéristiques de la montmorillonite mais également l'apparition de nouvelles bandes relatives aux liquides ioniques confirmant son intercalation dans l'espace interfoliaire (Figure III.12., Tableau III.4).

Chapitre III : Préparations et caractérisations (DRX, IR, ATG) des échantillons.

M-[EtOHMIM ⁺][Cl ⁻]	M-[EtOHMIM ⁺][HSO ₄ ⁻]	M-[EtOHMIM ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	ASSIGNEMENT
1346	1366	1358	v (C-C) [17,18]
1428	1432	1426	ρ(N-H) [17,18]
1450		1450	δ (CH ₂)/CCH HCH as bend
1571	1570	1577	as Str CH ₂ (N)/CH ₃ (N)CN Str
	1744	1750	Overtone =C-H str [22]
2888		2887	v _{as} (CH ₂) [17,18]
2963		2963	v _{as} (CH ₂) [17,18]
3116		3122	Ring NC(H)NCH Str [17,18]
3158	3150	3160	Ring NC(H)NCH Str [17,18]

Tableau III.4 : Assignement des nouvelles bandes IR des montmorillonites modifiées.

De nouvelles bandes sont observées :

1) Notons que le C-C en mode d'étirement à 1347 cm⁻¹ pour l'anion Cl⁻ est transformé en 1366 et 1358 pour les anions HSO₄⁻ et H₂PO₄⁻

2) les bandes situées entre 1450 à 1650cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation de liaisons C=C du noyau d'imidazole.

3) Allongement des liaisons C-H de la chaîne hydrocarbonée de 2800 cm⁻¹ à 3000 cm⁻¹.

Les bandes 2888 et 2963cm⁻¹, sont attribuées aux vibrations d'élongation CH₂ du groupe alkyle (chaîne hydrocarbonée du pentyl).

4) 3116–3160 cm⁻¹ assignés aux modes vibrationnels de valence de N-H

III-8-Mesures Thermiques :

III-8-1- Analyse thermogravimétrique ou ATG:

L'analyse thermique consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps d'un point de vue dynamique, pour une température ou un profil de température donné [13]. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Elle nous renseigne sur la stabilité thermique (argile+liquide ionique) ainsi que sur le pourcentage de matière organique et d'eau intercalée.

Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre en continu la variation de la dérivée de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de connaître la température maximale où se déroule la réaction de la perte [23].

Chapitre III : Préparations et caractérisations (DRX, IR, ATG) des échantillons.

Comme on peut interpréter, cinétiquement (interprétation cinétique) d'une analyse thermogravimétrique (ATG), par son équation de vitesse de décomposition telle que :

$$\frac{dW}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} W^n$$

Avec :

A : facteur de fréquence.

E_a : Energie d'activation.

n : ordre de réaction.

W : masse de l'échantillon.

Les courbes ATG (Figure III.13) des trois argiles, M-N_a, M-[EtOHMIM⁺][Cl⁻], M-[EtOHMIM⁺][HSO₄⁻] et M-[EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻], montrent les pertes de masse en fonction de la température.

On peut attribuer ces différentes pertes de masse aux interactions entre l'eau et la montmorillonite, le tableau III.5 suivant représente les pertes de masse de chaque argile et les intervalles de températures correspondants.

Argiles	Temp (°C)	Perte de masse(%)	Temp (°C)	Perte de masse(%)
M-N _a	100	2.85	240	3
M-[EtOHMIM ⁺][Cl ⁻]	80	0.85	276	1.35
M-[EtOHMIM ⁺][HSO ₄ ⁻]	91	2.27	298	4
M-[EtOHMIM ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	100	2.85	319	4

Tableau III.5 : Perte de masse des trois argiles

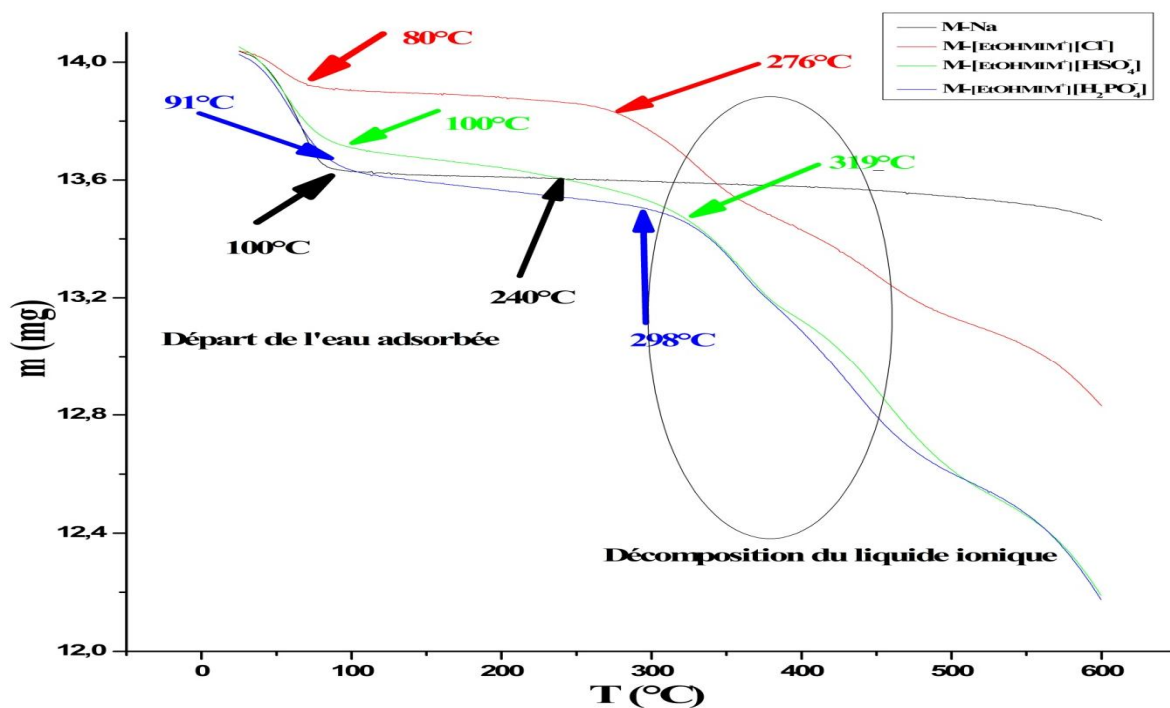


Figure III.13 : Courbes ATG des trois argiles.

Ces pertes de masse peuvent être expliquées par le départ de l'eau d'hydratation des cations échangeables, d'une part, et de l'autre part, de l'eau d'adsorption des couches intercalaires des argiles.

En effet, on remarque que la montmorillonite M-Na présente des pertes de masse respectives de 2.85% et 3 % entre 100 °C et 240°C en raison du départ de l'eau d'hydratation des cations métalliques échangeables.

La montmorillonite modifiée par [EtOHMIM⁺][Cl⁻] présente une perte de masse à 80°C de 0.85%, qui représente l'eau libre et une deuxième perte de masse de 1.35% à 276°C qui est liée à la température de dégradation du liquide ionique (250°C), mais la modification organophile est maintenue.

Pour la montmorillonite modifiée par [EtOHMIM⁺][HSO₄⁻] présente une perte de masse de 2.27% à 91°C correspondant à l'eau, et une deuxième perte de masse à 298°C, température à laquelle le liquide ionique commence à se décomposer, de 4%.

La montmorillonite modifiée par le liquide ionique [EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻], présente une perte de masse de 2.85% à partir de 100°C, et une deuxième perte à 319°C de 4%, température à laquelle le liquide ionique se décompose.[23]

Conclusion :

Dans ce chapitre, différentes techniques ont été mises en œuvre à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouges (IR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Elles nous ont permis de bien confirmer l'intercalation des liquides ioniques dans la montmorillonite.

Références bibliographiques :

- [1] <http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>
- [2] Chaker Yassine, Thèse de Doctorat, synthèse et caractérisation de nouveaux liquides ioniques et de poly(liquides ioniques) à base d'imidazolium, Université Mohamed Boudiaf, Oran, 2016/2017.
- [3] Belhocine Mohamed, Thèse de Doctorat, Etude thermodynamique de l'adsorption/désorption d'eau par des montmorillonites échangées par des cations alcalino-terreux, Université DJILLALI LIABES, SIDI BEL ABBES, 2017-2018.
- [4] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, ISBN 0-470-85427-8, 2004.
- [5, 6] S. Petit, J. Madejova, Chapter 2.7-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Developments in clay science, vol.5, p.213-231, 2013.
- [7] J.Madejova', H.,Pa'lkova', P.,Komadel, IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites.
In: J.Yarwood, R.Douthwaite, S.B.Duckett, (Eds.), Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Techniques, Materials and Applications, vol. 41. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 22–71, 2010.
- [8] P. S nayak, B. K.Singh, Instrumental characterisation of clay by XRF, XRD and FTR, Bulletin of Materials Science, vol.30, p.235–238, 2007.
- [9] J.Madejova, P.Komadel, Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods, Clay and Clay Minerals, vol. 49, p.410–432, 2001.
- [10] E.G. Krukowski, A.Goodman, G.Rother, E.S. Ilton, G. Guthrie, R.J. Bodnar, FT-IR study of CO₂ interaction with Na⁺ exchanged montmorillonite, Applied clay science, vol. 114, p.61–68, 2015.
- [11] M.L. Cháveza, L. de Pablo, T.A. García, Adsorption of Ba²⁺ by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay, Hazardous Materials, vol.175, p.216–223,2010.
- [12] J.Madejova, M.Janek, P.Komadel, H.J Hebert, H.C.Moog, FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, Applied clay science, vol.20, p.255–271, 2002.
- [13] C. D. Hatch, J. S. Wiese, C. C. Crane, K. J. Harris, H. G. Kloss, J. Baltrusaitis, Water Adsorption on Clay Minerals as a Function of Relative Humidity: Application of BET and Freundlich Adsorption Models, Langmuir, vol.28, p.1790–1803, 2012.
- [14] S. Dalla Bernardina, E.Paineau, J-Bl.Brubach, P.Judeinstein, S. Rouzière, P. Launois, P.Roy, Clay Water in carbon nanotubes: the peculiar hydrogen bond network revealed by infrared spectroscopy, American Chemical Society, vol.138, p.10437–1044, 2016.
- [15] M. Penrák, V. Bizovská, J. Madejová, Near-IR study of water adsorption on acid-treated montmorillonite, Vibrational Spectroscopy, vol.63, p.360-366, 2012.

- [16] J.Madejova, k .Bujda', M .Janek, P.Komadel, Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochimica Acta Part A*, vol.54, p.1397-1406, 1998.
- [17] T. Moumene et al., « Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationicimidazolium ionic liquids », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1065, p. 86–92, 2014.
- [18] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, et S. Bresson, « Study of imidazoliumdicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1083, p. 179–186, 2015.
- [19] S. Bresson, M. El Marssi, et B. Khelifa, « Raman spectroscopy investigation of various saturated monoacid triglycerides », *Chemistry and physics of lipids*, vol. 134, no 2, p.119–129, 2005.
- [20] F. Shirini, N. G. Khaligh, et S. Akbari-Dadamahaleh, « Preparation, characterization and use of 1, 3-disulfonic acid imidazolium hydrogen hydrogénosulfate as an efficient, halogen-free and reusable ionic liquid catalyst for the trimethylsilyl protection of hydroxyl groups and deprotection of the obtained trimethylsilanes », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 365, p. 15–23, 2012.
- [21] V. Emmanuel, B. Odile, et R. Céline, « FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture », *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 136, p. 1255–1259, 2015.
- [22] M. Tammer, « G. Sokrates: Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts », *Colloid & Polymer Science*, vol. 283, no 2, p. 235–235, 2004.
- [23] Sahnoun Meryem et Bendaho Fatima Zahra, Master Chimie, Etude des propriétés structurales, pectoscopiques et thermiques des argiles modifiées par les liquides ioniques, Université Dr. Moulay Tahar, Saïda, 2017/2018.

Chapitre IV
Conduction électrique: Résultats
et discussions

IV-1-Mesures par spectroscopie diélectrique :

Dans un milieu diélectrique, les électrons ne peuvent pas se déplacer sur des distances grandes, mais ils peuvent présenter des mouvements d'amplitude, qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau, le nuage électronique est ainsi déformé et créer un dipôle électrostatique, de même pour le déplacement des atomes dans un matériau [1].

IV-2-Matériaux diélectriques :

Les matériaux diélectriques peuvent être assimilés aux matériaux isolants. L'isolation électrique est rattachée à une grandeur physique mesurable appelée résistivité, qui s'exprime en ($\Omega.m$), à la différence d'un milieu conducteur, les matériaux diélectriques idéaux ne contiennent pas de charges libres dans leur volume car les atomes impliqués dans ces matériaux partagent leurs électrons et sont donc liés structurellement par des forces électriques. Ces charges liées ne sont pas susceptibles d'effectuer que de faibles déplacements par rapport à leur position d'équilibre. Les matériaux diélectriques sont regroupés en deux catégories selon la structure des charges dans la molécule. On trouve les diélectriques polaires constitués de molécules qui possèdent une distribution asymétrique. Dans ce cas, même en absence de champ électrique externe, la molécule possède un moment dipolaire permanent. L'eau pure étant la plus courante qui absorbe très fortement l'énergie de micro-ondes [2, 3]. Il existe une autre gamme de matériaux diélectriques présentant des caractéristiques non polaires qui possèdent une haute résistivité et qui ne se chauffe pas de manière significative dans un champ microondes. Ces matériaux sont caractérisés par un arrangement moléculaire symétrique du fait que les centres de gravité des charges positives et négatives coïncident avec le centre de symétrie, en absence du champ électrique. Ils sont employés dans de nombreux secteurs industriels tels que les domaines de l'électronique et de l'électrotechnique. Les meilleurs isolateurs les plus courants sont le quartz, l'alumine.

IV-3 Caractérisation des matériaux diélectriques :

IV-3-1-Introduction :

La polarisation est un phénomène physique résultant de l'application d'un champ électrique sur des charges électriques liées. Elle correspond à des modifications dans l'organisation des charges électriques notamment par le déplacement des charges et la réorientation des dipôles électriques. En effet, le champ électrique pénètre au cœur du diélectrique et y induit une séparation des barycentres de charges positives et négatives, initialement confondus. Cela se traduit par la formation d'un dipôle électrique. Ainsi, ces dipôles induits tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique \vec{E} .

Cette orientation dépend de la direction du champ électrique (Figure IV .1).

Si le champ électrique varie, les dipôles changeront leur alignement afin de suivre les variations du champ [5].

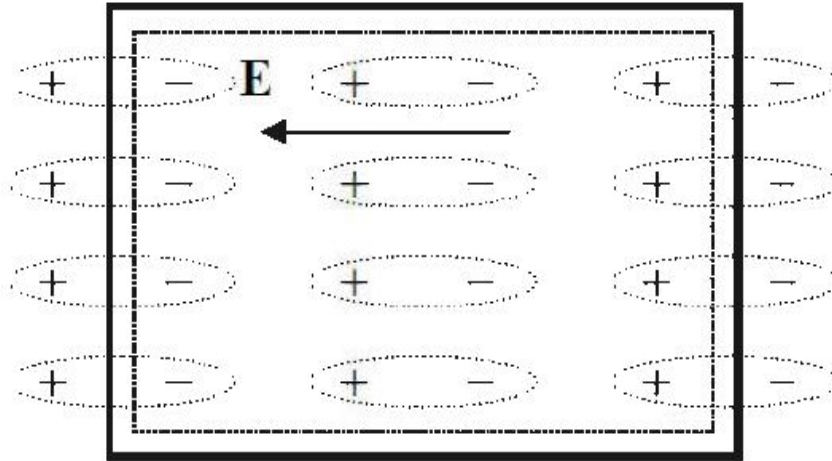


Figure IV.1 : Représentation de la polarisation diélectrique.[4]

On peut distinguer différents types de polarisation pouvant prendre place dans un diélectrique : polarisation électronique P_e , polarisation ionique P_i , polarisation dipolaire P_d et polarisation inter-faciale P_{in} (ou du type Maxwell -Wagner). De manière générale, la polarisation totale P d'un matériau résulte de la contribution de ce différent mécanisme :

$$P_t = P_e + P_i + P_d + P_{in}$$

IV-3-2-Polarisation électronique :

Cette polarisation est due au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif, sous l'action d'un champ électrique. Elle a lieu dans un atome neutre et lui confère un moment dipolaire (Figure IV .2). Les électrons ont des masses très petites, ils suivent donc les oscillations du champ électrique jusqu'à des fréquences élevées de l'ordre de 10^{15} Hz. [5, 6]

IV-3-3-Polarisation ionique :

Ce processus de polarisation est lié au déplacement relatif des ions par rapport à leurs positions d'équilibre au sein de la molécule. Sous l'effet d'un champ électrique, le cristal ionique est soumis à des forces qui s'exercent sur les ions de signes opposés, de sorte que les ions tendent à s'écarter les uns des autres. Ainsi, la distance inter- ionique change et un dipôle induit apparaît (Figure IV .2).

Vu que l'inertie des ions est relativement lourde par rapport à celle des électrons, la polarisation ionique s'établit en environ 10^{-13} s donc plus lentement que la polarisation électronique. La fréquence de coupure se situe dans le domaine des fréquences optiques infrarouges (vers 10^{12} Hz). [5, 6]

IV-3-4-Polarisation dipolaire :

Cette polarisation apparaît lorsqu'une molécule ou un groupement d'atomes possède un moment dipolaire permanent. En absence du champ électrique, les moments dipolaires permanents ne présentent pas d'orientation particulière, du fait de l'agitation thermique (Figure IV .2).

Lorsqu'un champ électrique est appliqué au diélectrique, les dipôles ont tendance à s'orienter dans la direction du champ appliqué, donnant naissance à une polarisation appelée polarisation dipolaire. [3, 5, 6]

La polarisation dipolaire est caractérisée par l'apparition du phénomène de relaxation dû à l'amortissement des mouvements de réorientation des dipôles électriques. Ce phénomène a été expliqué par Debye. Lorsque la fréquence du champ électrique est suffisamment élevée, les dipôles ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique, ce qui donne naissance au phénomène de relaxation. Celui-ci correspond à une augmentation de la partie imaginaire de la permittivité électrique, traduisant des pertes plus importantes.

IV-3-5-Polarisation inter-faciale (Maxwell-Wagner) :

Ce type de polarisation apparaît dans les diélectriques hétérogènes dont les permittivités (ϵ_1 'et ϵ_2 ') et les conductivités (σ_1 et σ_2) des matériaux constituants 1 et 2 sont différentes. En absence du champ électrique, les charges libres sont dispersées uniformément dans chaque région.

Lorsqu'on applique un champ électrique, une accumulation de ces charges peut se produire aux interfaces des différentes phases constituant le matériau comme les joints de grains (Figure IV .2). Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées. [5, 6]

Type de polarisation	$\vec{E} = 0$	$\vec{E} \neq 0$
Électronique		
Ionique		
Dipolaire		
Interfaciale		

Figure IV.2 : Différent type de polarisation. [7]

IV-3-6-Conduction :

Les matériaux diélectriques réels contiennent un certain volume de charges libres.

Ainsi, dans les diélectriques, on peut également observer une très légère conduction, détectable surtout à basses fréquences. Cette conduction est due aux mouvements des ions et des électrons. Leur origine peut être classée en deux catégories [8] :

- Les charges intrinsèques sont des ions contenus initialement dans l'isolant ou générés soit par électro dissociation d'espèces neutres, soit par ionisation des constituants du solide par interactions avec des rayonnements énergétiques ou des particules. [9]
- Les charges extrinsèques sont des électrons, des trous ou des ions injectés à partir des électrodes métalliques vers l'isolant sous l'action d'un champ électrique (Figure IV .3).

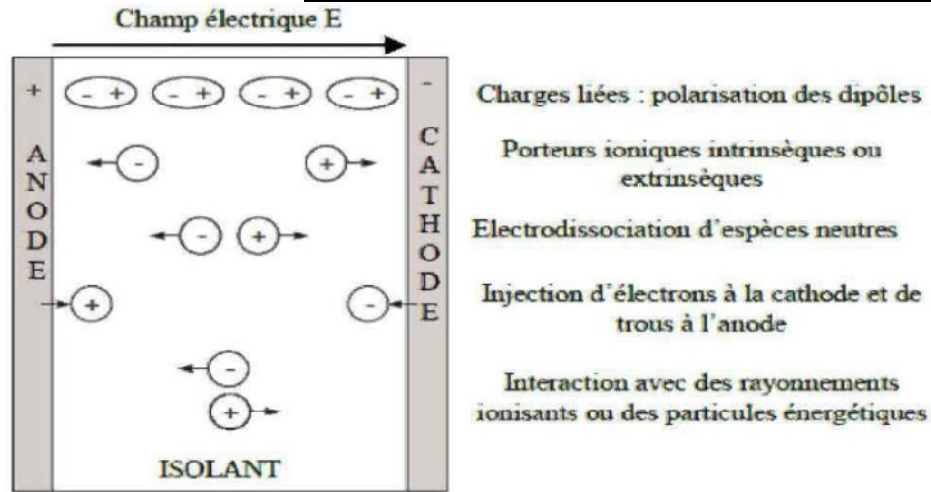


Figure IV.3 : Mécanisme de génération des charges dans un isolant entre électrodes sous l'effet d'un champ électrique. [10]

IV-4- Grandeurs caractéristiques des matériaux diélectriques :

Les paramètres permettant de caractériser les matériaux diélectriques sont nombreux. Parmi ces derniers, on cite la permittivité relative, la constante diélectrique, le facteur de perte, le facteur de dissipation diélectrique et la conductivité électrique.

IV-4-1-Permittivité relative :

Chaque mécanisme de polarisation a une traduction dans la réponse en fréquence du matériau diélectrique. Cette réponse en fréquence s'exprime par la permittivité diélectrique reliant la polarisation **P** et le champ électrique \vec{E} suivant la formule : $\mathbf{P} = \epsilon \vec{E}$

La permittivité est donc une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné sous l'action d'un champ électrique. Elle peut être exprimée par une quantité adimensionnelle : la permittivité relative ϵ_r normalisée par rapport à la permittivité du vide ϵ_0 :

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \text{ avec } \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m.}$$

Dans le cas d'un diélectrique parfait, ϵ_r est facile à mesurer en termes de capacité, de sorte qu'elle est habituellement définie comme le rapport entre la capacité d'un condensateur donné avec le matériau diélectrique **C** et la capacité du même condensateur à vide **C₀** :

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \frac{S}{d}$$

ϵ_r : permittivité diélectrique relative complexe du diélectrique.

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m).

S : surface du condensateur.

d : épaisseur du diélectrique. Avec ϵ_r est toujours supérieur à 1 'unité (> 1).

IV-4-2-La constante diélectrique et les pertes diélectrique :

Dans un champ électrique alternatif, la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée et le retard se traduit par une perte d'énergie.

Ainsi, la permittivité relative est alors remplacée par une grandeur complexe appelée « la permittivité relative complexe ». Elle est définie par la relation :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (1)$$

Où ϵ_r' : est la constante diélectrique, et ϵ_r'' : est le facteur de perte.

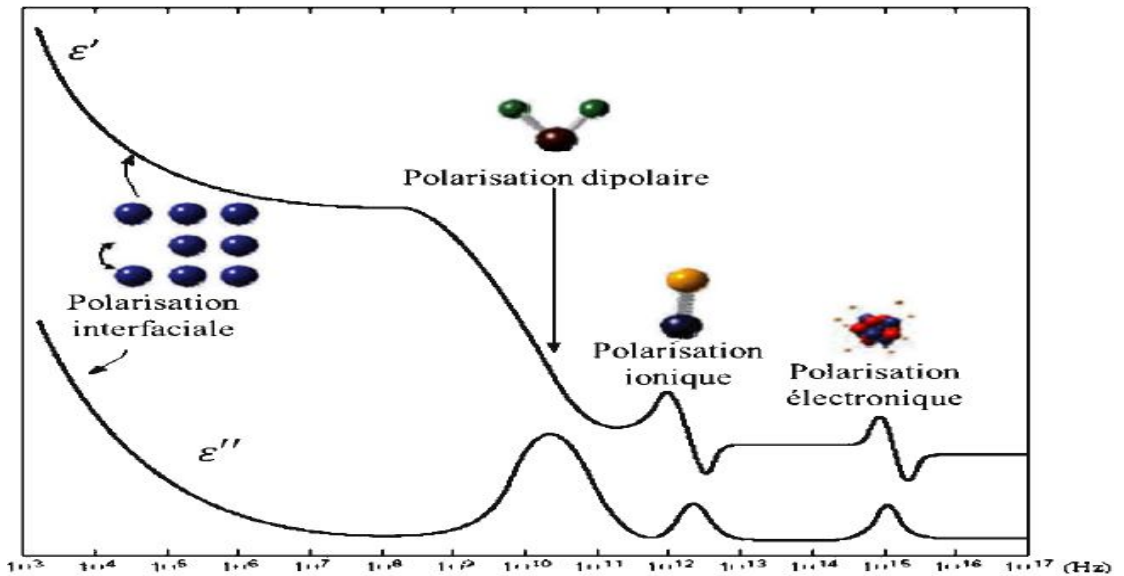


Figure IV.4 : Évolution de la permittivité réelle ϵ_r' et imaginaire ϵ_r'' en fonction de la fréquence. [11]

La notion de perte électrique peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel, figure IV.5. Lorsqu'on applique une tension alternative $U = U_0 e^{i\omega t}$ aux bornes d'un condensateur parfait, le courant est en quadrature avance sur la tension et s'écrit sous la forme :

$$I = \omega \epsilon_r C_0 U_0 e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})} = i\omega \epsilon_r C_0 U$$

En tenant compte du phénomène des pertes diélectriques qui réduisent le pouvoir du condensateur à emmagasiner les charges électriques, et en considérant :

$$\epsilon_r = (\epsilon_r' - i\epsilon_r'')$$

On aura :

$$I = i\omega \epsilon_r C_0 U = i\omega (\epsilon_r' - i\epsilon_r'') C_0 U = \omega \epsilon_r'' C_0 U + i\omega \epsilon_r' C_0 U .$$

Selon cette expression, le circuit est traversé par un courant qui possède :

- Une composante I_p appelée courant de perte : $I_p = \omega \epsilon_r'' C_0 U$.
- Une composante I_c appelée courant de charge : $I_c = i\omega \epsilon_r' C_0 U$.

La figure IV.20 met en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

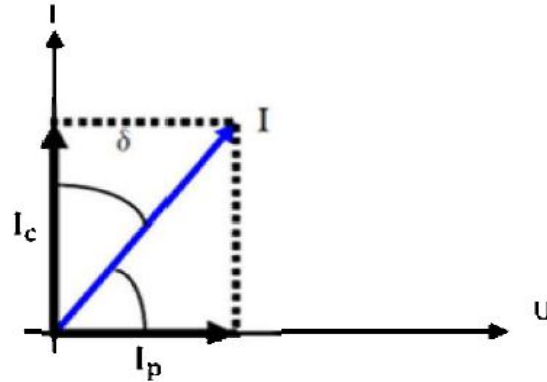


Figure IV.5 : Diagramme de Fresnel.

L'angle δ appelé angle de perte diélectrique constitue l'écart angulaire entre les courants pour un diélectrique parfait et un diélectrique réel [12, 13]. La tangente de l'angle de perte est appelée le facteur de dissipation diélectrique. Elle est donnée par la relation :

$$\tan \delta = \left| \frac{I_p}{I_c} \right| = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Ce terme définit le degré d'absorption de l'énergie électrique convertie en chaleur d'un matériau diélectrique à une fréquence donnée. Il représente le ratio de l'énergie dissipée dans le diélectrique sur l'énergie accumulée. Pour un bon isolant, on aura $\tan \delta$ faible et un mauvais isolant pour $\tan \delta$ élevé. En pratique, le facteur de dissipation varie entre 10^{-2} et 10^{-4} .

IV-4-3-Conductivité électrique :

La conductivité électrique est une grandeur physique liée aux courants de conduction créés par le mouvement des charges libres. Elle traduit l'aptitude du matériau à laisser ces charges circuler sous l'effet d'un champ électrique. Ce déplacement est accompagné par des pertes d'énergie responsables de l'atténuation des ondes électromagnétiques dans le milieu de propagation. [14]

La conductivité électrique, notée σ^* , est une grandeur complexe mesurée en Siemens par mètre [S/m]. Elle est donnée par la formule suivante :

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

Avec :

σ' : Partie réelle, représentant le transfert d'énergie par migration des charges.

σ'' : Partie imaginaire, représentant la perte d'énergie due au déplacement des porteurs de charges. On peut définir la conductivité électrique par rapport à la permittivité par :

$$\sigma^* = i\omega\epsilon_0\epsilon_r^*$$

En utilisant la relation (1) on obtient :

$$\sigma' = i\omega\epsilon_0\epsilon_r''$$

$$\sigma'' = i\omega\epsilon_0\epsilon_r'$$

Avec : la pulsation $\omega = 2\pi f$.

IV-4-4-Comportement d'Arrhenius :

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring [15]. Pour la théorie des bandes, les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines peuvent être représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de passer la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre [16]. La théorie d'Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel. La conductivité est finalement déterminé par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right).$$

σ_0 : Constante exponentielle.

E_a : Energie d'activation.

K_B : Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

IV-4-5-Comportement suivant la loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) :

Au voisinage et au-delà de la température de transition vitreuse, la dépendance en température des temps de relaxation n'obéit plus à la loi d'Arrhénius.

La loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) permet de décrire le comportement en température du temps de relaxation dans cette région de température :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

Où B est une constante.

T_0 est une température au dessous de la température de transition vitreuse où la mobilité est figée. La valeur de T_0 peut être estimée par : $T_0 = T_g - 51,6^\circ\text{C}$.

Cette équation présente donc un comportement non linéaire du temps de relaxation dans le diagramme d'Arrhénius.

IV-4-6-Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique :

Quand un isolant est soumis à un champ électrique $E(t)$ dépendant du temps, un courant $I(t)$ traverse le matériau. Ce courant est une image de la polarisation mais également de la conduction du matériau. La densité de courant $J(t)$ est la somme des densités du courant de conduction $\sigma_0 E(t)$ et du courant de déplacement [17], le courant de diffusion est négligeable devant les autres courants :

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

σ_0 : Conductivité correspondant au courant de conduction.

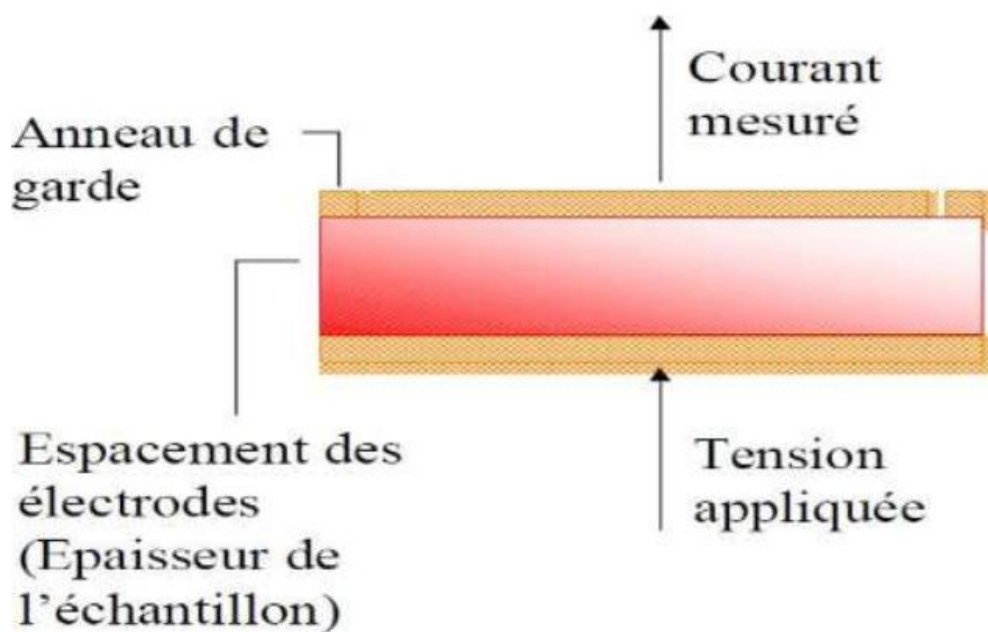


Figure IV.6 : Montage de l'échantillon entre les deux électrodes. [18]

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

IV-5-Variation de la capacité en fonction de la température :

La **figure IV.7** représente l'évolution de la capacité en fonction de la température pour les fréquences : 100Hz, 500Hz, 1KHz, 10KHz, 100KHz

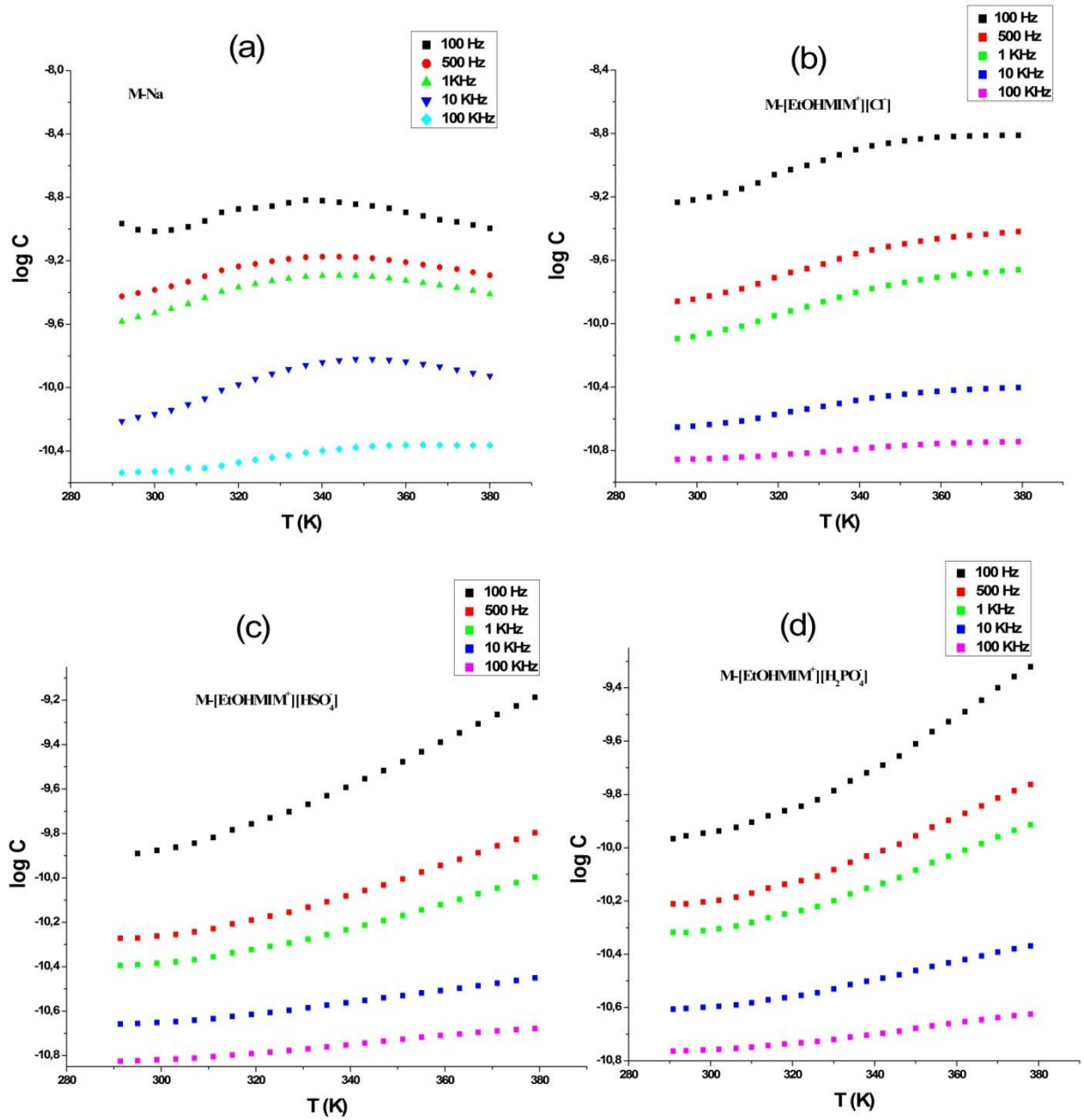


Figure IV.7 : Variation de la capacité en fonction de la température à fréquences différentes.

Fréquences	100HZ	500HZ	1KHZ	10KHZ	100KHZ
M-Na	9,64651E-10	4,13542E-10	2,95583E-10	6,80801E-11	2,96012E-11
M-[EtOHMIM ⁺][Cl ⁻]	6,29318E-10	1,49231E-10	8,67002E-11	2,30898E-11	1,41081E-11
M-[EtOHMIM ⁺][HSO ₄ ⁻]	1,37341E-10	5,56199E-11	4,18398E-11	2,25299E-11	1,52511E-11
M-[EtOHMIM ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	1,15441E-10	6,34995E-11	4,95895E-11	2,53799E-11	1,75021E-11
Valeurs de la capacité à T=300K					
Fréquences	100HZ	500HZ	1KHZ	10KHZ	100KHZ
M-Na	1,5082E-09	6,69607E-10	5,06547E-10	1,44241E-10	3,99503E-11
M-[EtOHMIM ⁺][Cl ⁻]	1,25161E-09	2,75537E-10	1,5721E-10	3,27899E-11	1,62091E-11
M-[EtOHMIM ⁺][HSO ₄ ⁻]	2,55811E-10	8,28304E-11	5,83203E-11	2,74E-11	1,76722E-11
M-[EtOHMIM ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	2,04221E-10	9,74092E-11	7,34193E-11	3,23698E-11	2,01081E-11
Valeurs de la capacité à T=340K					

Tableau IV.1 : Variations de la capacité en fonction de la température à fréquences variées (entre T=300K et T=340K).

Dans la figure IV.7 (a), on constate pour la montmorillonite sodique que la capacité augmente avec la variation de la température et que cette valeur varie en fonction de la fréquence.

Pour la figure (b) concernant la montmorillonite modifiée par [EtOHMIM⁺][Cl⁻], la même constatation au fur et à mesure que la fréquence varie il y'a diminution de la capacité mais qui augmente avec la température jusqu'à atteindre une valeur presque permanente.

De même pour les figures (c) et (d).

Ce qu'on peut retenir c'est que la valeur de la capacité à la fréquence de 100HZ est la plus importante vis-à-vis des autres valeurs attribuées aux différentes fréquences.

IV-5-1-Variation de la dissipation en fonction de la température :

La figure IV.8 (a, b, c, d) représente la variation de la dissipation en fonction de la température et à des fréquences variées.

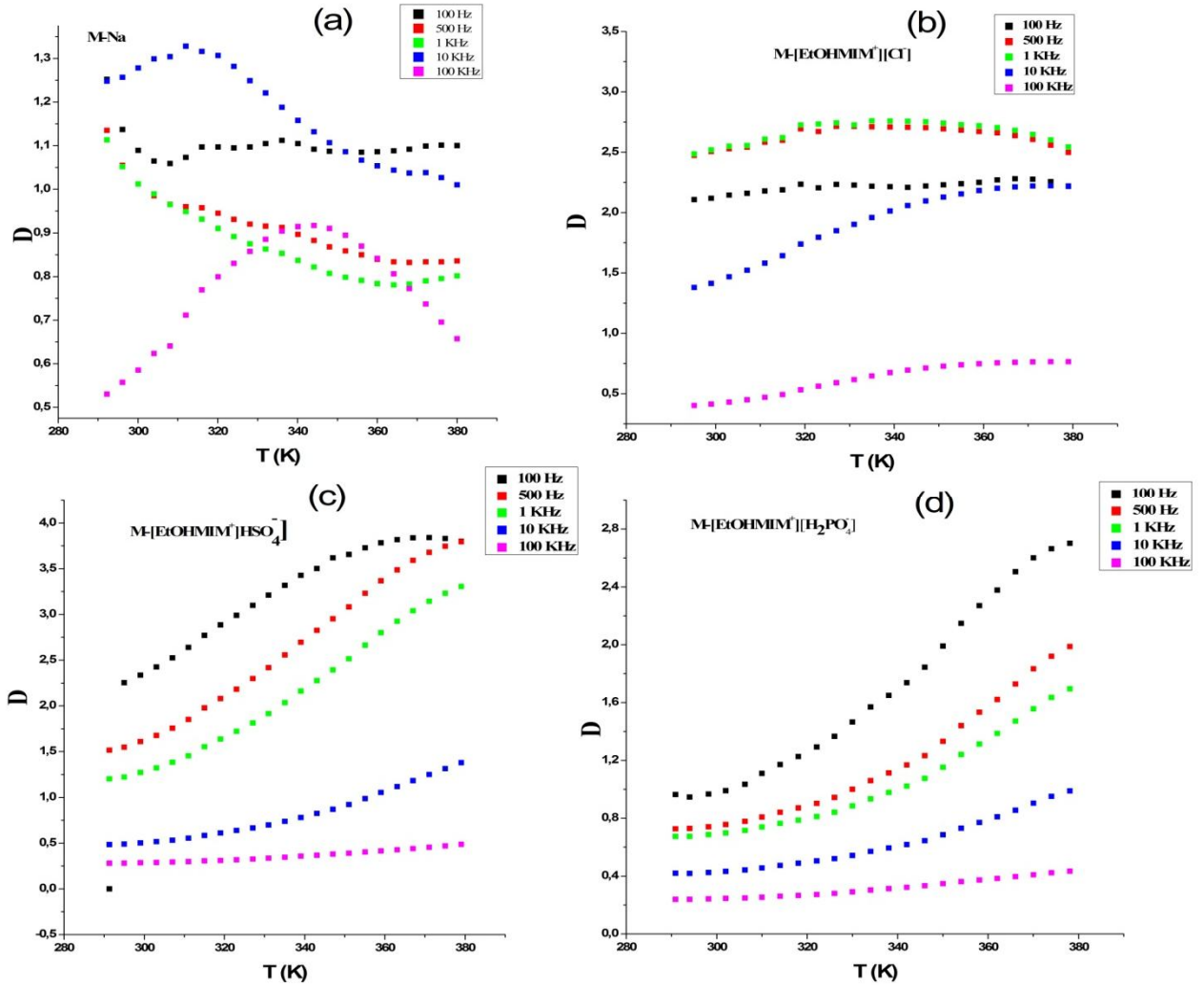


Figure IV.8 : Variation de la dissipation en fonction de la température à fréquences variées.

Fréquences	100HZ	500HZ	1KHZ	10KHZ	100KHZ
M-Na	1,089	1,012	1,012	1,278	0,5851
M--[EtOHMIM+][Cl-]	2,145	2,529	2,548	1,468	0,4307
M-[EtOHMIM+][HSO4-]	2,426	1,678	1,323	0,5155	0,2888
M-[EtOHMIM+][H2PO4-]	0,9909	0,7559	0,6985	0,4319	0,2451
Valeurs de D à T=300K					
Fréquences	100HZ	500HZ	1KHZ	10KHZ	100KHZ
M-Na	1,105	0,8968	0,8367	1,158	0,9143
M--[EtOHMIM+][Cl-]	2,214	2,708	2,758	2,013	0,6739
M-[EtOHMIM+][HSO4-]	3,427	2,697	2,161	0,7802	0,3569
M-[EtOHMIM+][H2PO4-]	1,738	1,168	1,022	0,6175	0,3231
Valeurs de D à T=340K					

Tableau IV.2 : Variations de la Dissipation en fonction de la température à fréquences variées (entre T=300K et T=340K).

Pour la montmorillonite sodique figure IV.8 (a), la plus grande valeur de dissipation est celle obtenue à 10KHZ ensuite cette valeur chute en fonction de la température.

Pour la fréquence de 100HZ, cette dissipation varie légèrement en fonction de la température (une valeur présumée invariante) qui est supérieure à celle attribuée à la fréquence de 10KHZ.

A 500HZ et 1KHZ, on remarque qu'elle baisse en valeur en fonction de la température jusqu'à une valeur constante dont la valeur attribuée à la fréquence de 1KHZ.

On constate aussi à la fréquence de 100KHZ une augmentation, au fur et à mesure que la température augmente, maximale de la dissipation puis une décroissance vers les hautes températures.

Il est à noter que la valeur de la dissipation à la fréquence de 100HZ reste la plus à considérer.

Pour la dissipation représentée dans la figure IV.8 (b), de la montmorillonite modifiée M-[EtOHMIM⁺][Cl⁻], aux fréquences 1KHZ et 500HZ, la valeur de la dissipation coïncide presque et présente la valeur maximale comparée aux autres fréquences. A 100HZ et 10KHZ, elle converge pratiquement vers la même valeur et enfin à 100KHZ, une croissance en fonction de la température.

Pour la montmorillonite modifiée M-[EtOHMIM⁺][HSO₄⁻], figure IV.8 (c), est en augmentation selon l'ordre croissant des fréquences telle que à 100HZ, elle présente une valeur maximale, qui coïncide avec celle à 500HZ mais à haute température.

A 100KHZ, cette dissipation est pratiquement constante vu l'aspect linéaire de cette dernière.

L'argile modifiée M-[EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻], figure IV.8 (d), a la même allure que précédemment, sauf qu'il y'a un décalage des spectres de dissipation, mais la valeur est toujours en croissance en fonction des fréquences et l'augmentation de la température.

IV-6-Variation de la permittivité relative (ϵ') réelle et imaginaire (ϵ'') en fonction de la température à fréquences variées:

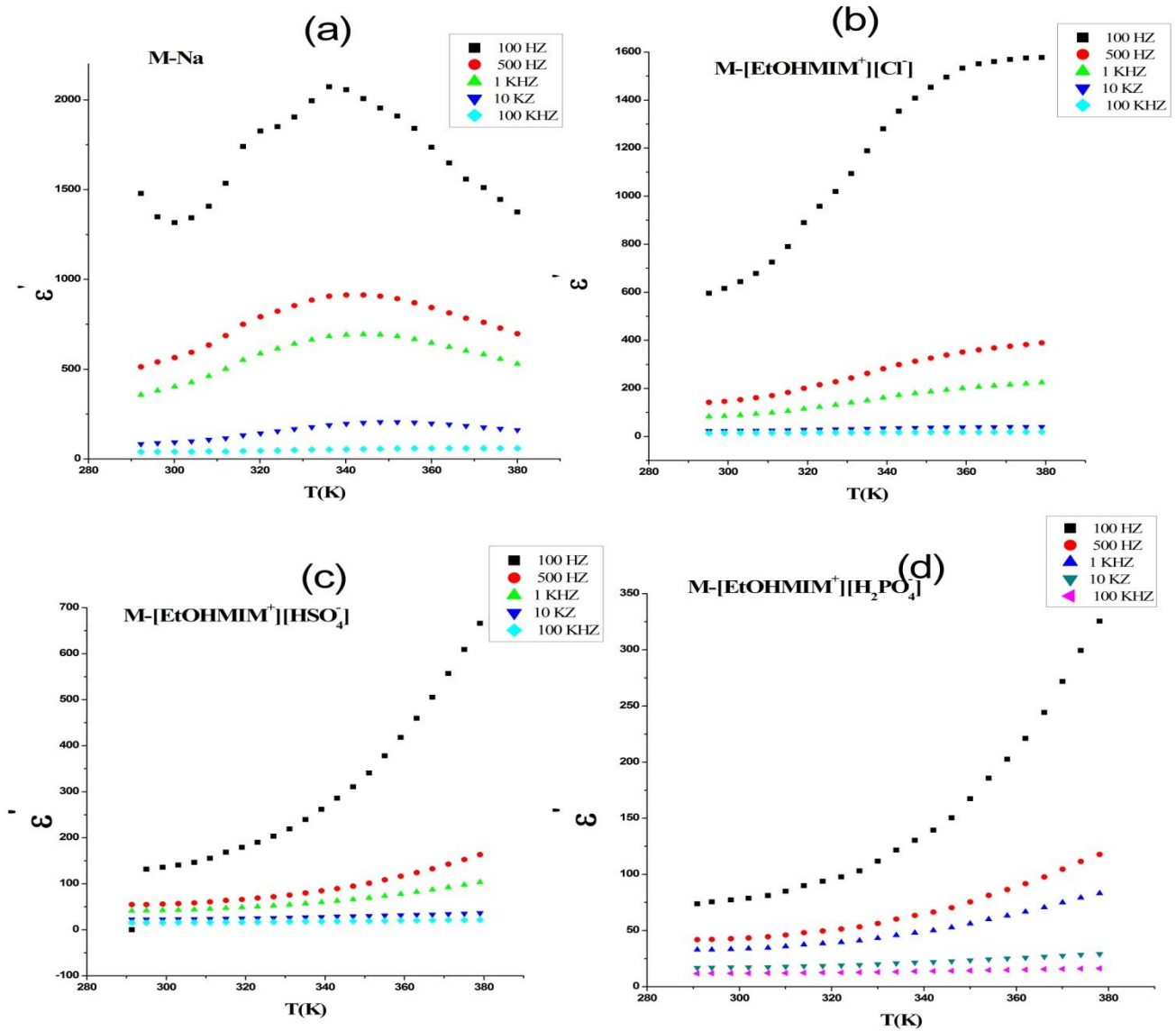


Figure IV.9 : Variations de la permittivité réelle en fonction de la température.

D'après la figure IV.9 (a), on constate que la permittivité atteint sa valeur maximale puis à une certaine température (340°C) diminue brusquement à une fréquence de 100HZ, pour M-Na, puis en considérant les fréquences à 500HZ, 1KHZ,10KHZ et 100KHZ, on remarque la même tendance de la permittivité exceptée à 100KHZ où elle apparait invariante. Dans la même figure et en (b), l'argile M-[EtOHMIM⁺][Cl⁻], à 100HZ, la permittivité est plus importante par rapport aux autres jusqu'à atteindre une valeur permanente.

A 500HZ elle représente une légère augmentation en fonction de la température qui reste supérieure à 1KHZ, par contre à 10KHZ et 100KHZ, elle semble la même et très faible en valeur. En (c) et (d) la dispersion de la permittivité est pratiquement semblable, avec une valeur considérable pour la permittivité à 100HZ, par rapport aux autres fréquences.

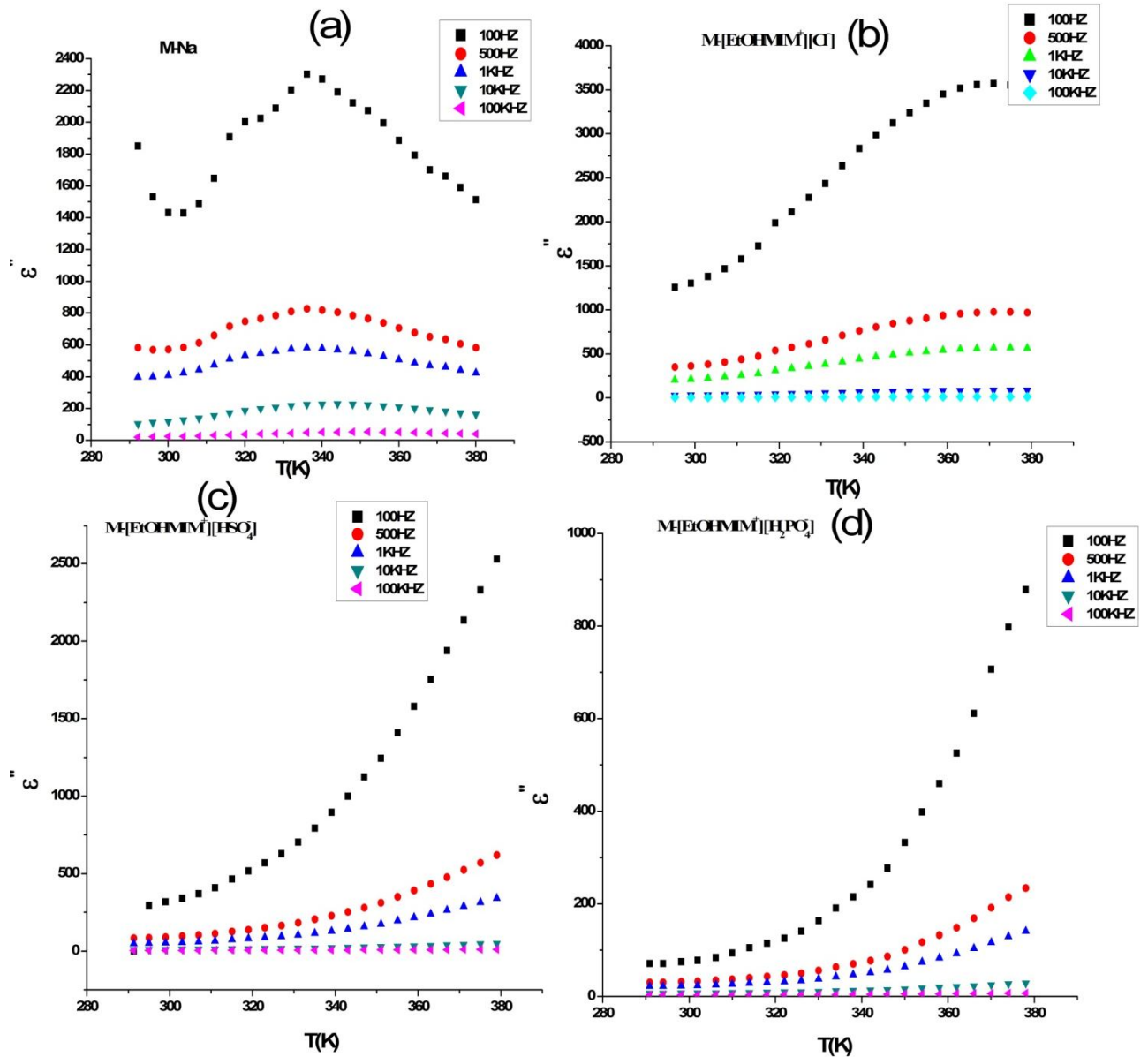


Figure IV.10 : Variations de la permittivité imaginaire (ϵ'') en fonction de la température à fréquences différentes.

D'après la figure IV.10, on a les mêmes constatations faites pour la permittivité réelle de la figure IV.9

IV-7-Variation de la conductivité réelle en fonction de la température à fréquences variées:

La figure IV.11 (a, b, c, d), représente la variation de la conductivité réelle en fonction de la température, à 100HZ, 500HZ, 1KHZ, 10KHZ et 100KHZ.

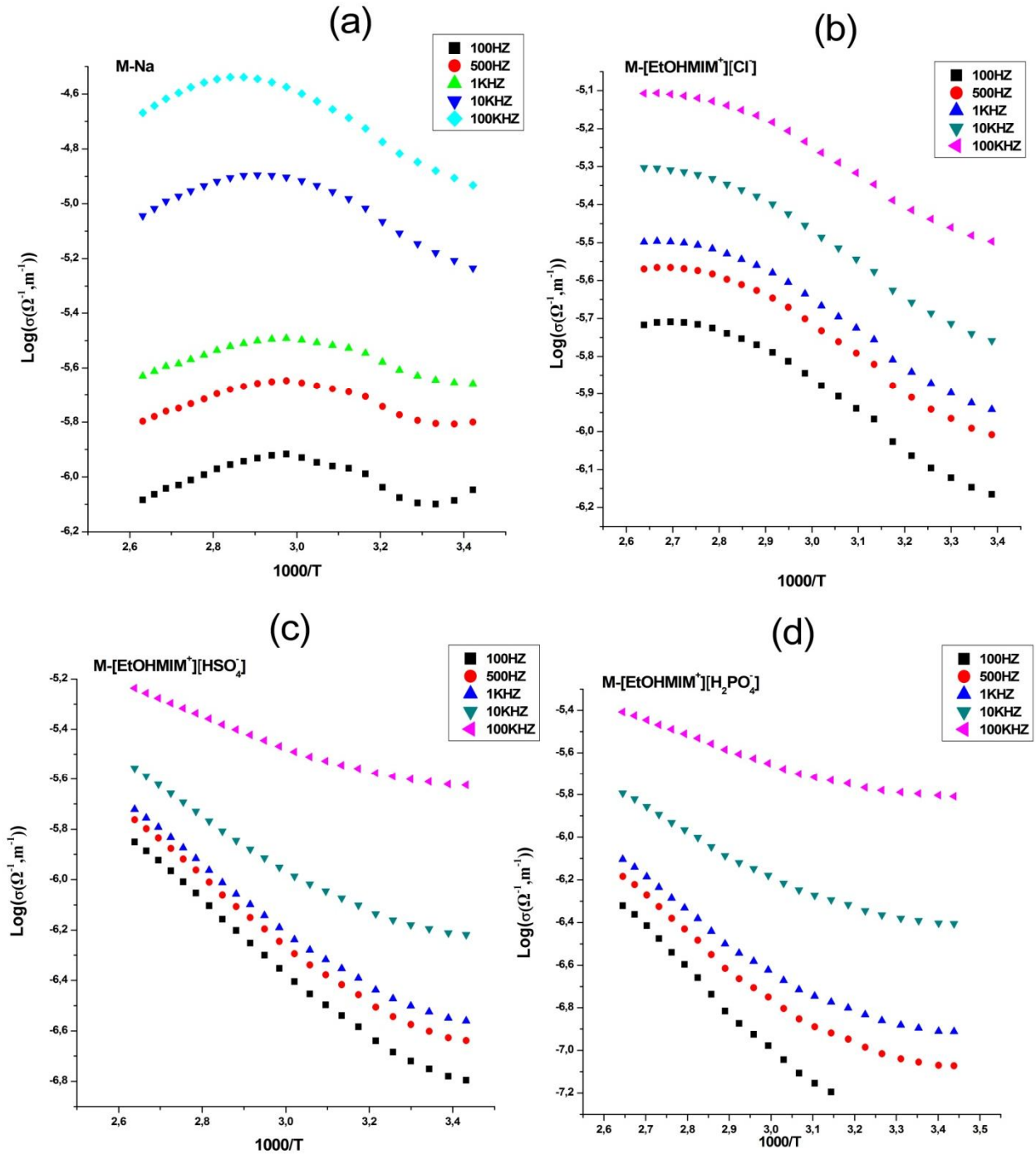


Figure IV.11: Variation de la conductivité réelle en fonction de la température à fréquences différentes.

L'énergie d'activation est donc calculée et représentée dans le tableau IV.3 suivant :

Fréquences	E_a (eV)				
	100HZ	500HZ	1KHZ	10KHZ	100KHZ
M-Na	0.005	0.005	0.006	0.025	0.036
M-[EtOHMIM ⁺][Cl ⁻]	0.057	0.056	0.056	0.056	0.049
M-[EtOHMIM ⁺][HSO ₄ ⁻]	0.105	0.097	0.093	0.073	0.043
M-[EtOHMIM ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	0.153	0.098	0.089	0.067	0.045

Tableau IV.3 : Energie d'activation pour différentes argiles modifiées à fréquences variées.

Aux fréquences 100HZ, 500Hz et 1KHZ, on observe, pour l'argile M-Na, que son énergie d'activation est approximativement la même, elle est de 0.005eV et pour les fréquences de 10KHZ et 100KHZ elle est de 0.025eV et 0.036eV respectivement.

Pour l'argile M-[EtOHMIM⁺][Cl⁻] elle est de 0.05eV, approximativement sur toute la gamme de fréquences, sauf la valeur de 0.049eV à 100KHZ.

De 100HZ, 500HZ et 1KHZ, pour l'argile M-[EtOHMIM⁺][HSO₄⁻], l'énergie d'activation est de l'ordre de 0.1eV et pour les fréquences de 10KHZ et 100KHZ elle est de 0.073eV et 0.043eV respectivement.

Enfin, pour M-[EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻], à 100HZ on a une valeur de 0.153eV, à 500HZ et 1KHZ elle est entre 0.098eV et 0.089eV et pour 10KHZ et 100KHZ elle est de 0.067eV et 0.045eV respectivement.

D'après ces valeurs d'énergie d'activation E_a , on en conclue que celle de l'argile M-[EtOHMIM⁺][Cl⁻] est plus à considérer, puisque la conduction atteint une valeur plus importante vis-à-vis des autres échantillons. Donc le choix de l'anion a un effet très important dans la modification de l'argile.

IV-8-Variation de la permittivité réelle en fonction de la fréquence à température variées :

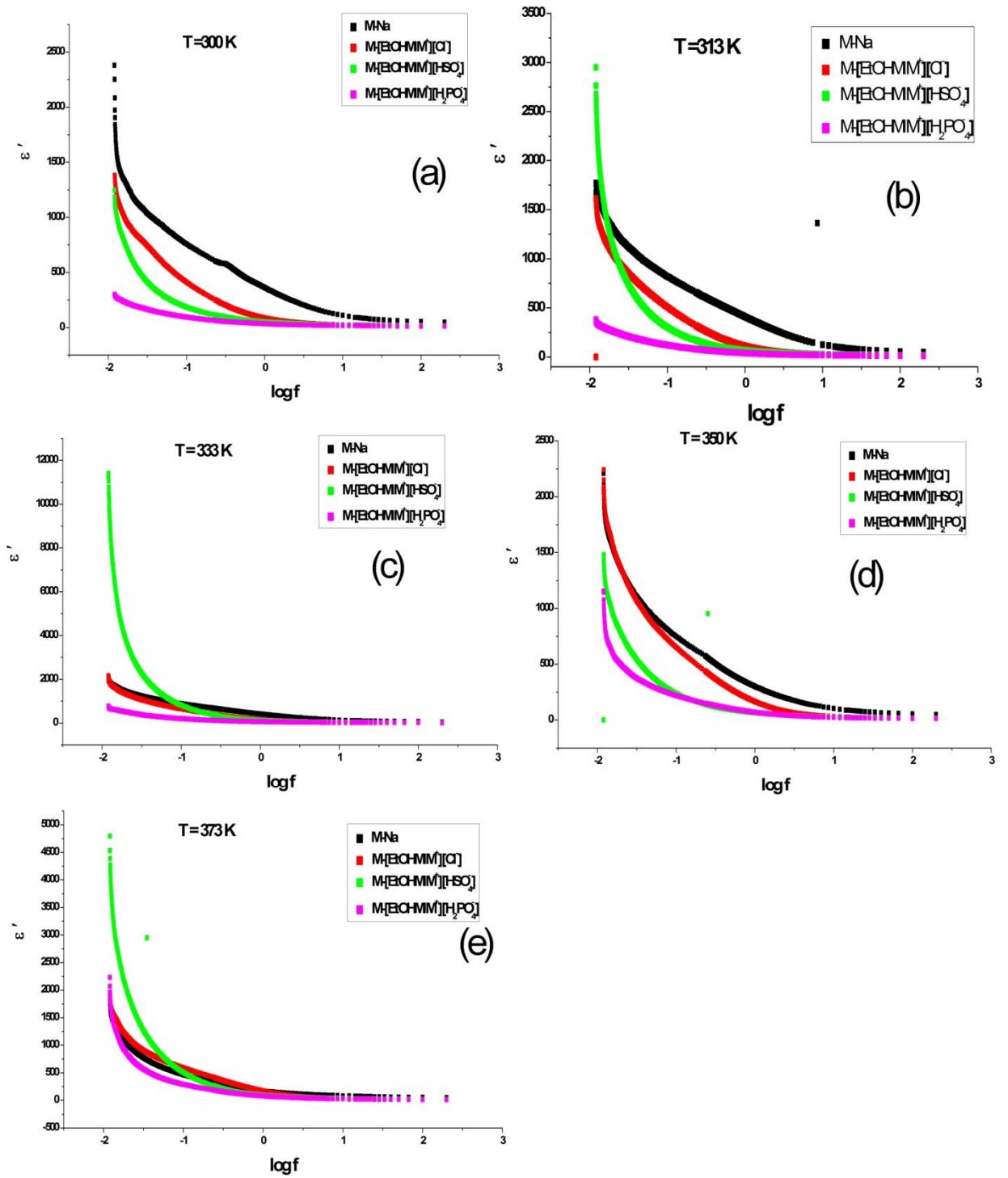


Figure IV.12 : Variation de la permittivité réelle en fonction de la fréquence à température variées. (a) :300K, (b) : 313K, (c) : 333K, (d) : 350K, (e) : 373K.

Dans cette figure IV.12 (a) on constate qu'à la température $T=300K$, la permittivité de l'argile sodique M-Na est la plus grande en valeur, à fréquences basses, puis l'argile modifiée $M-[EtOHMIM^+][Cl^-]$, $M-[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$ et $M-[EtOHMIM^+][H_2PO_4^-]$ ensuite elles décroissent vers une valeur minimale, selon les hautes fréquences.

Dans le cas (b), l'argile modifiée $M-[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$ présente une valeur supérieure, à $T=313K$ en basses fréquences, mais décroît et tend vers une valeur minimale, même pour les autres argiles modifiées, en gardant le même ordre que précédemment.

En (c) et à température $T=333K$, la permittivité de l'argile $M-[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$ est toujours grande, or que la permittivité des autres argiles modifiées a diminuer, gardant le même ordre. En (d) et à température $T=350K$, la permittivité des argiles M-Na et $M-[EtOHMIM^+][Cl^-]$, présente une grande valeur à basses fréquences, mais décroît au sens des hautes fréquences à une valeur minimale respectivement, dans le même ordre. A $T=373K$ en (e), la permittivité de l'argile modifiée $M-[EtOHMIM^+][HSO_4^-]$ est en décroissance ainsi que celle de $M-[EtOHMIM^+][Cl^-]$, M-Na, $M-[EtOHMIM^+][H_2PO_4^-]$, sauf que l'ordre a changé.

IV-9-Variation de la permittivité imaginaire en fonction de la fréquence à température variées :

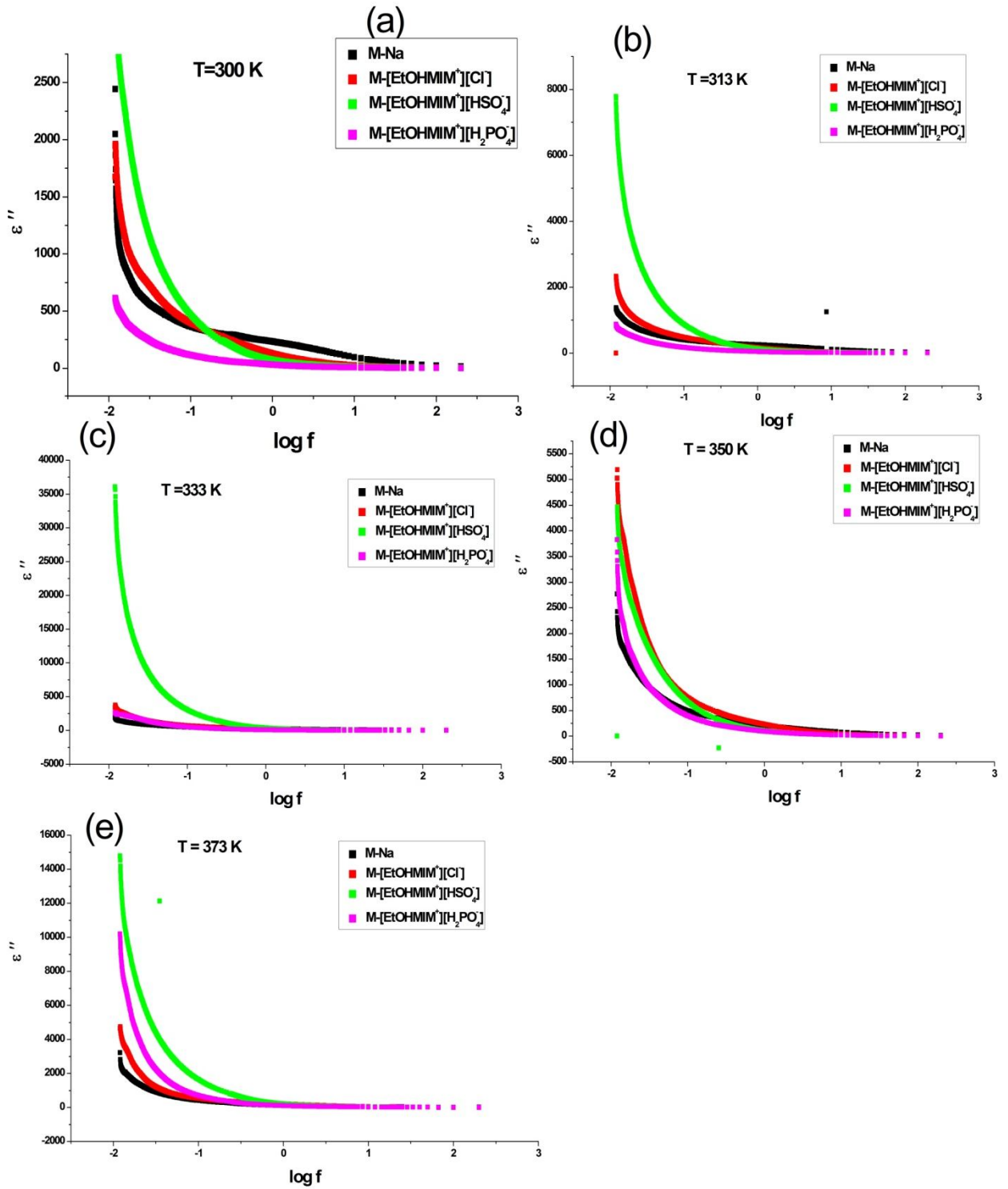


Figure IV.13 : Variation de la permittivité imaginaire en fonction de la fréquence à température variées. (a) : 300K, (b) : 313K, (c) : 333K, (d) : 350K, (e) : 373K.

D'après la figure IV.13, on observe des réponses diélectriques dans le domaine de fréquences 10^{-2} à 10^3 Hz pour des températures de 300K à 373K, se déplacent vers des fréquences plus élevées, alors que la température augmente. Les valeurs de la permittivité imaginaire sont élevées, en augmentant la fréquence, cette valeur décroît rapidement pour les quatre argiles jusqu'à atteindre une valeur invariante.

IV-10-Variation de la conductivité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence à température variées :

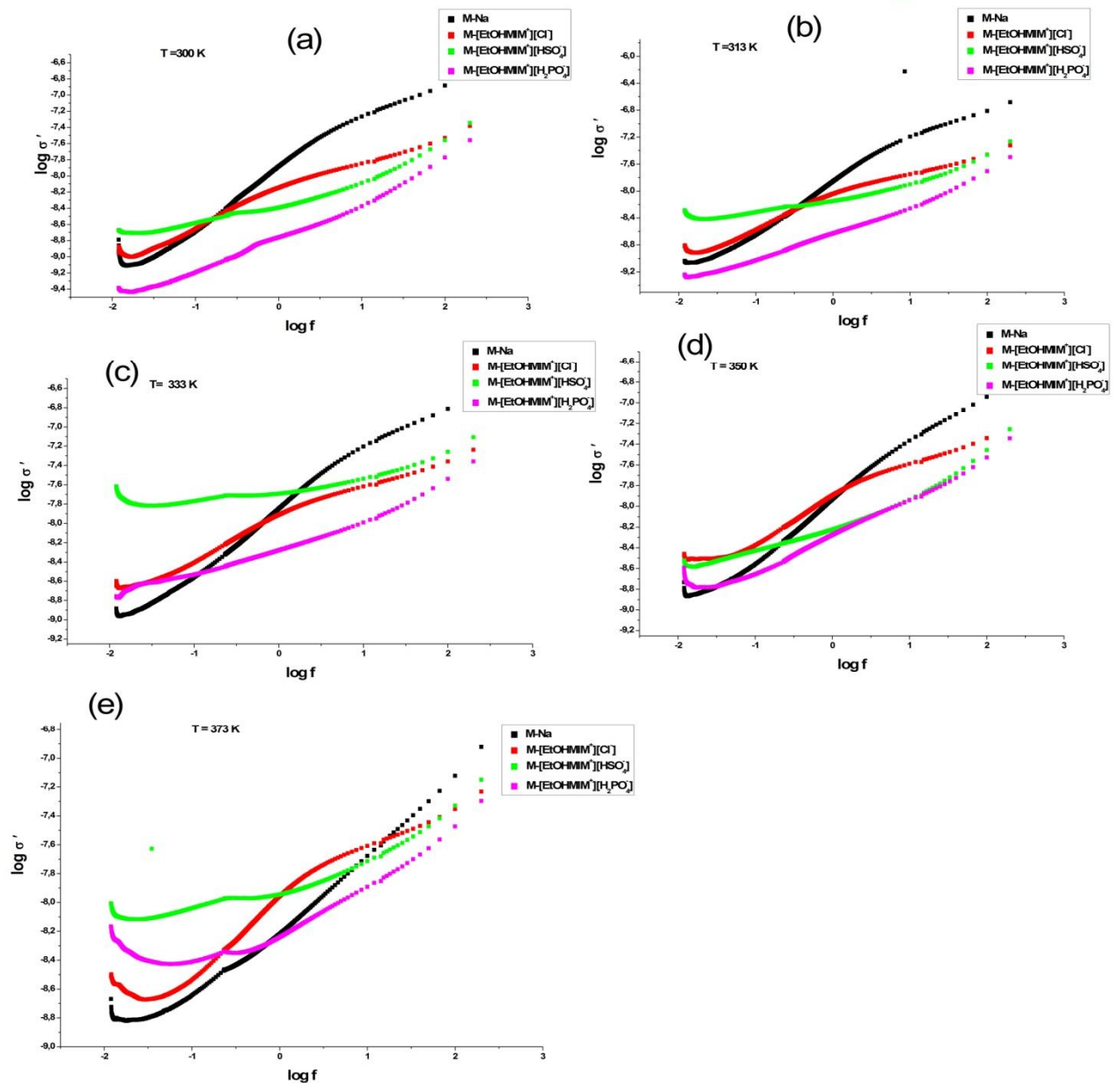


Figure IV.14 : Variation de la conductivité réelle en fonction de la fréquence à température variables. (a) :300K, (b) : 313K, (c) : 333K, (d) : 350K, (e) : 373K.

D'après la figure IV.14, on constate que la conductivité augmente avec la fréquence à atteindre une valeur maximale à différentes températures qui a beaucoup d'influence sur l'ordre du liquide ionique utilisé dans la modification de l'argile.

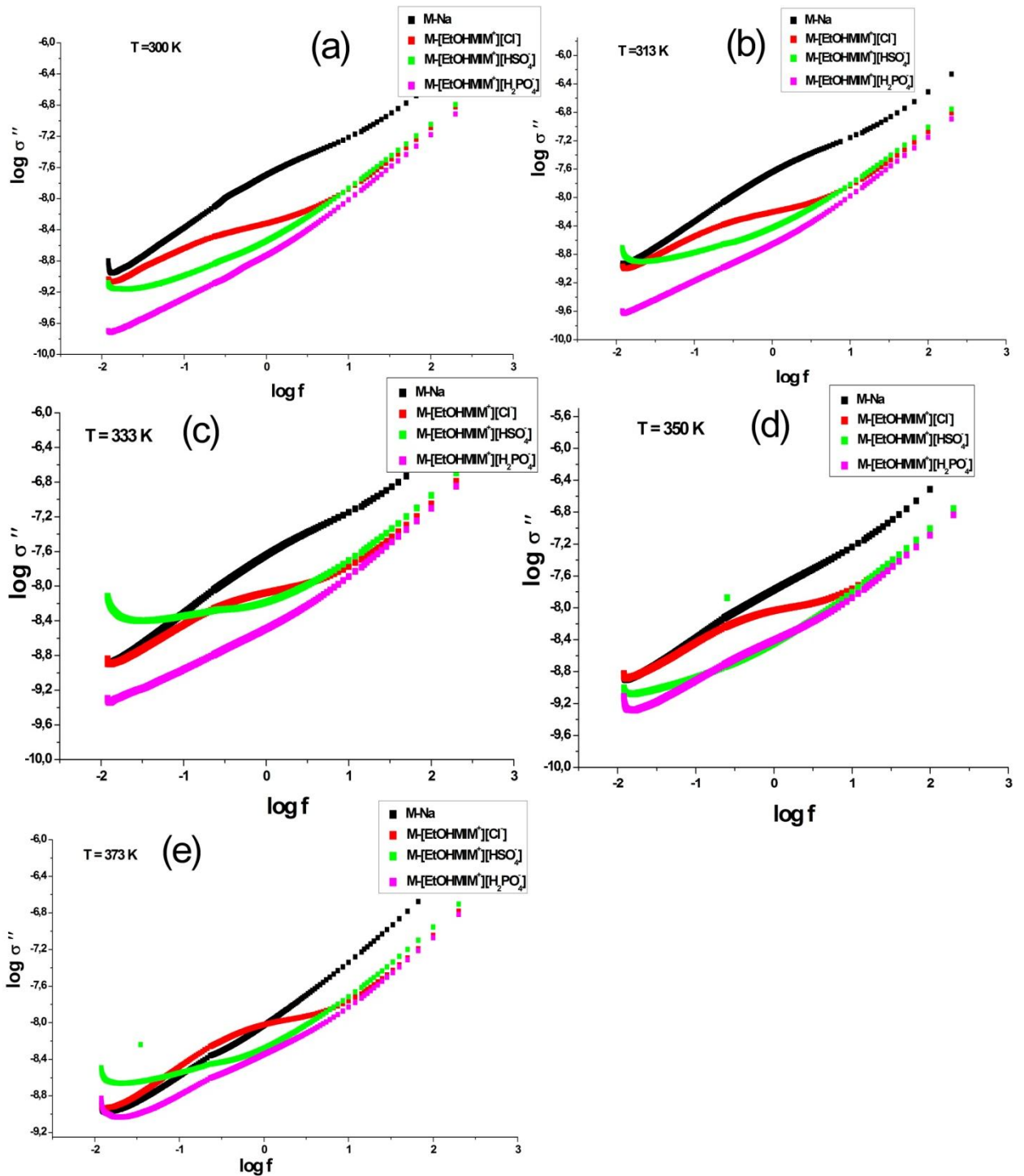


Figure IV.15 : Variation de la conductivité imaginaire en fonction de la fréquence à température variées. (a) :300K, (b) : 313K, (c) : 333K, (d) : 350K, (e) : 373K.

D'après la figure IV.15 on remarque que la conductivité imaginaire augmente avec la fréquence, et que la température influe sur la nature du liquide ionique utilisé dans la modification de l'argile car l'ordre change pratiquement selon les spectres de la figure IV.15 (a, b, c, d, e).

IV-11-Variation de la capacité en fonction de la fréquence à températures variées :

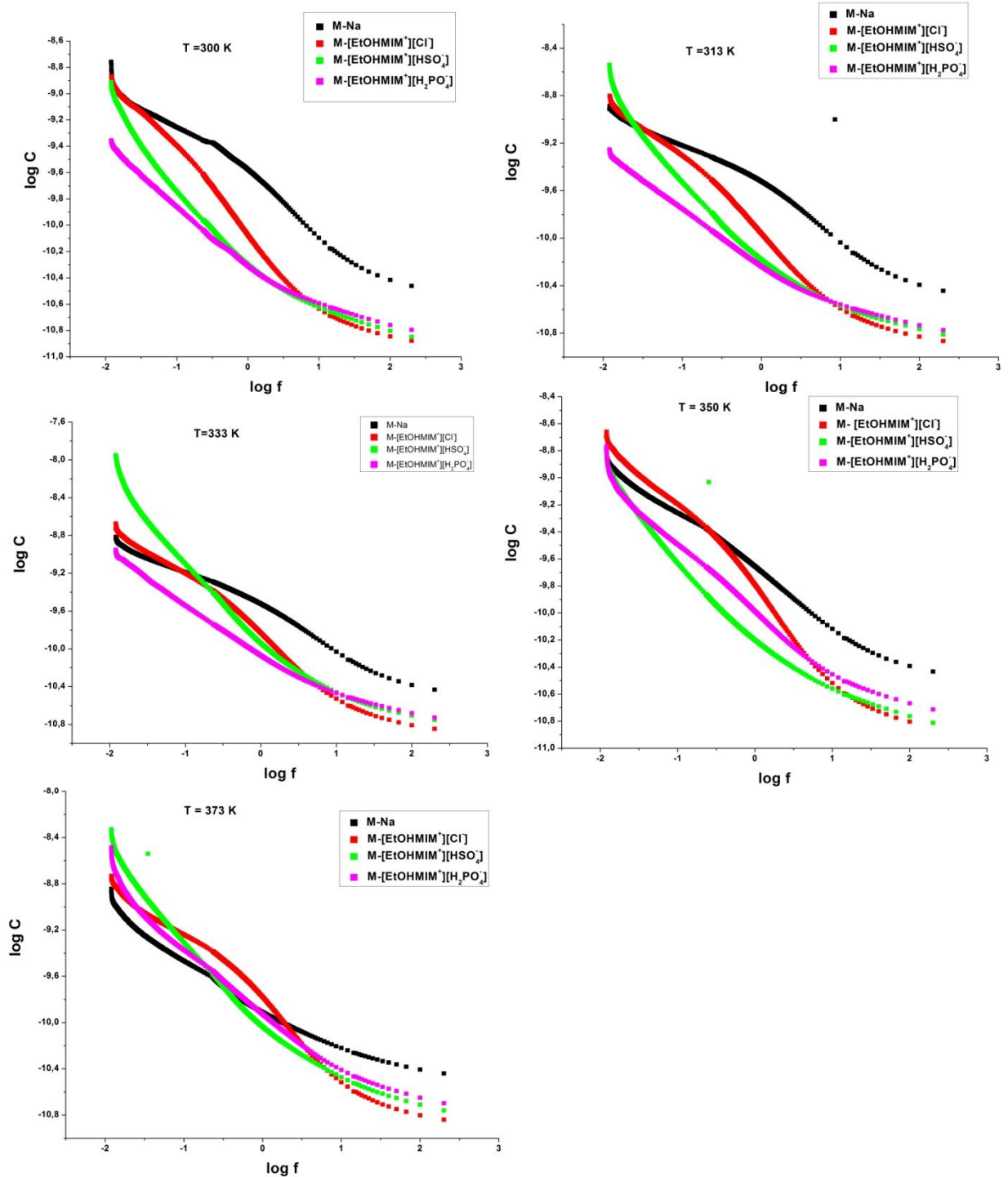


Figure IV.16 : Variation de la capacité en fonction de la fréquence à températures variées.

D'après la figure IV.16, on constate que la capacité est en décroissance en fonction de la fréquence, alors que la température croît avec influence sur la montmorillonite modifiée par les liquides ioniques que l'on distingue bien sur la figure.

IV-12-Variation de la dissipation en fonction de la fréquence à températures variées :

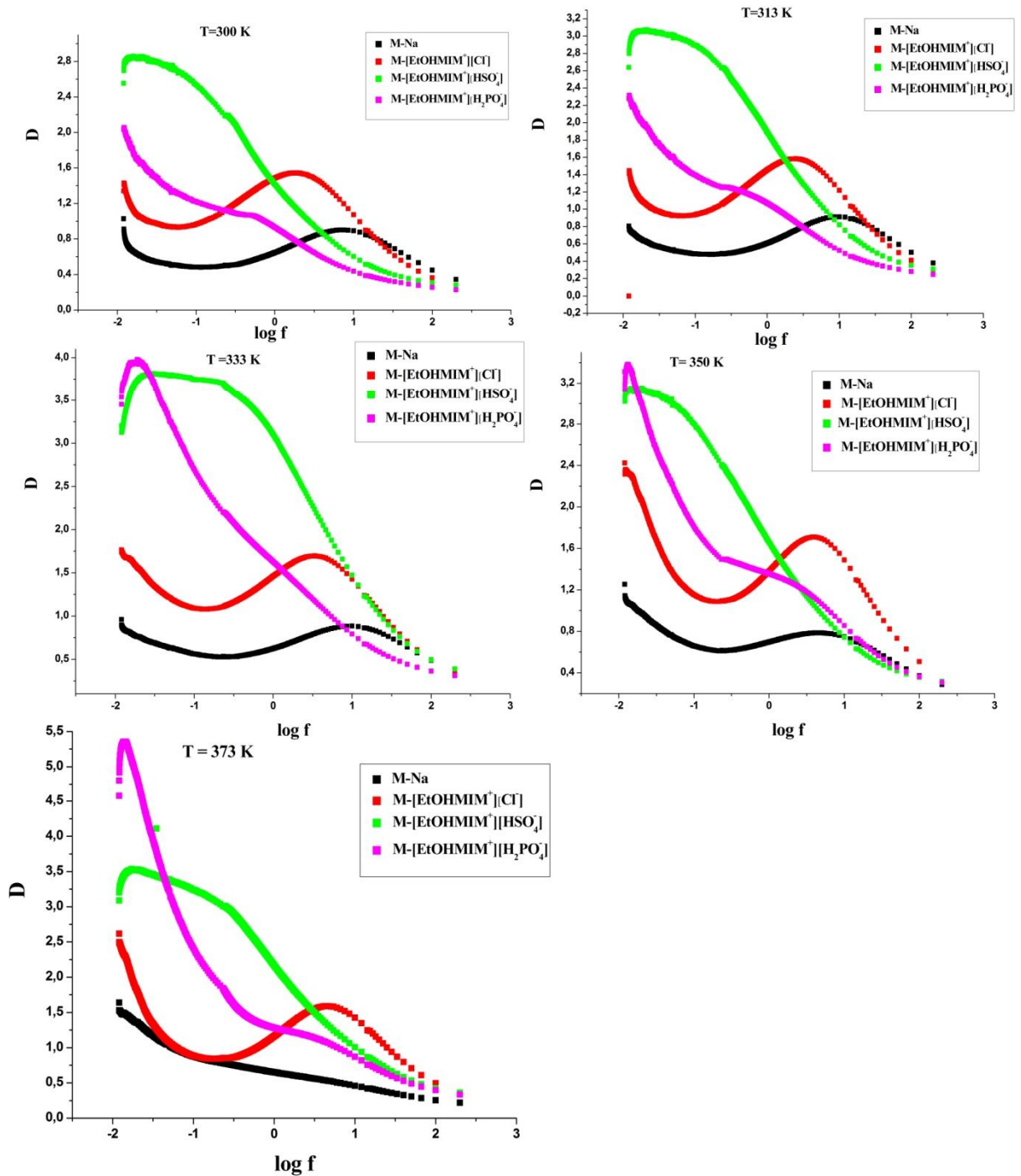


Figure IV.17 : Variation de la dissipation en fonction de la fréquence à températures variées.

Sur la figure IV.17, on constate que la dissipation présente une décroissance en fonction de la fréquence, avec la température qui varie et a une influence sur l'ordre de grandeur de cette dissipation et la nature du liquide ionique avec lequel fut modifiée l'argile.

Conclusion :

A travers ces procédés, de mesure diélectrique, suivis dans cette préparation et caractérisation sur la montmorillonite, purifiée et modifiée par les liquides ioniques, on peut conclure que la nature et l'effet de l'anion sont très importants dans la modification de cette argile, dans le but de lui associer un caractère hydrophobe et organophile.

Références bibliographiques :

- [1] cours Matériaux diélectriques 2 Master
- [2] Meredith, R. J. (1998). "Engineers' handbook of industrial microwave heating." The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom. 363 p.
- [3] Martinez-Vega, J. (2010). "Dielectric materials for electrical engineering." John Wiley & Sons, Hoboken, USA. 580 p
- [4] Bodeux, R. (2009). "Rôle des interfaces sur les propriétés diélectriques de condensateurs à base de CCTO déposé par PLD." Thèse de doctorat, Université François-Rabelais. 168p
- [5] Torgovnikov, G. I. (1993). "Dielectric Properties of Wood-Based Materials." Springer Berlin Heidelberg. 169 p.
- [6] Dubois, J. C. (1998). "Propriétés diélectriques des polymères". Techniques de l'ingénieur, E 1 850, 1 -15.
- [7] Orłowska, S. (2003). "Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale". Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon. 134 p.
- [8] Dissado, L. A. et Fothergill J.C. (1992). "Electrical Degradation and Breakdown in Polymers". Peter Peregrinus Ltd, London, United Kingdom. 605 p.
- [9] Laurent, C. (1999). "Diélectriques solides et charge d'espace." Techniques de l'Ingénieur, Génie électrique: D2305, 1-13
- [10] Melle, S. (2005). "Analyse et modélisation des phénomènes de chargement de diélectriques dans les MEMS RF : application à la fiabilité de microcommutateurs électromécaniques micro-ondes." Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse. 167 p
- [11] Debye, P. J. W. (1929). "Polar Molecules." Chemical Catalog CO, New York. 83p.
- [12] Grossin, D. (2006). "Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières." Thèse de doctorat, Université de Caen. 187 p
- [13] Sahraoui, K. (2008). "Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO₃-CaTiO₃." Maitrise en physique, Université Mentouri-Constantine. 98 p.
- Chapitre III Comportements diélectriques de PLIS 59
- [14] Filali, B., Rhazi, J. E. et Ballivy, G. (2006). "Mesure des propriétés diélectriques du béton par une large sonde coaxiale à terminaison ouverte." Canadian journal of physics, 84 (5), 365-379.
- [15] N. Zouzou, «Etude de la mobilité moléculaire du P EN destiné à la fabrication des condensateurs: influence de la microstructure», Toulouse3, 2002.
- [16] P. J. W. Debye, Polar molecules. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
- [17] Z. Li, W.-T. Jiang, P.-H. Chang, G. Lv, et S. Xu, «Modification of a Camontmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal», Journal of hazardous materials, vol. 270, p. 169–175, 2014.

[18] Courtney, W. E. (1970). Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability microwave insulators. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 18(8), 476-485.

Conclusion Générale

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

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

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

La synthèse du liquide ionique EtOHMIM-Cl a été faite au niveau du Laboratoire de même que les deux autres liquides ioniques : EtOHMIM-HSO₄; EtOHMIM- H₃PO₄ obtenus par échange anionique.

L'étude par DRX montre l'influence de l'intercalation des liquides ioniques par une augmentation de la distance basale d_{001} . L'étude par spectroscopie Infrarouge a permis aussi de confirmer cette intercalation.

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

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

Résumé :

L'objectif de cette étude est de préparer une montmorillonite modifiée en vue d'éventuelles applications. Cette argile a été intercalée par les liquides ioniques [EtOHMIM-Cl⁻], [EtOHMIM-HSO₄⁻] et [EtOHMIM-H₂PO₄⁻]. Quatre techniques de caractérisation ont été mises en œuvre: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge (IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie de relaxation diélectrique.

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

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

Abstract

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

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

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

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير وتطبيق المونتموريوناييت المعدل الجديد ، عن طريق اقحام هذه السوائل الأيونية [EtOHMIM-Cl⁻] ، [EtOHMIM-HSO₄⁻] و [EtOHMIM-H₂PO₄⁻] داخل بنية الطين. تم استخدام اربعة من تقنيات التوصيف: حيود الأشعة السينية (DRX) ، IR ، ATG والتحليل عن طريق طيفية استرخاء العازل الكهربائي.

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

الكلمات المفتاحية: المونتموريوناييت ، السائل الأيوني ، DRX ، طيفية استرخاء العازل الكهربائي ، الموصلية ، السماحية.