

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida  
Faculté des Sciences  
Département de Chimie



# MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de  
Master en Chimie  
Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

**Thème :**

**Organo-modification d'une bentonite par des  
liquides ioniques, étude par spectroscopie  
infrarouge et diélectrique**

Présenté par

**Hachelafi Safia.**

**Abbou wassila.**

Soutenu le : 02 /07 /2017 devant le jury composé de :

<b>Mr: BRAHIM</b>	<b>Houari</b>	<b>Maître de conférences classe A</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>me</sup>: RAMDANI</b>	<b>Amina</b>	<b>Maître de conférences classe A</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>elle</sup>: MOSTEFAI</b>	<b>Asmâa</b>	<b>Maître de conférences classe A</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr: HADDAD</b>	<b>Boumediene</b>	<b>Maître de conférences classe A</b>	<b>Encadreur</b>

# Remerciement

*Nous remercierons tout d'abord Allah pour nous avoir données la force, le courage, la patience et la volonté d'élaborer ce travail.*

*Ce travail a été réalisé à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida au département de chimie de l'université.*

*Nous avons l'honneur d'exprimer ici nos respectueuses gratitudees à notre encadreur Monsieur Haddad Boumediene pour ses conseils durant tout la période de préparation de ce modeste travail.*

*Nous sincères remerciements s'adressent à Monsieur BRAHIM Houari Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Nous adressons notre profonde reconnaissance à Mademoiselle MOSTEFAI Asma, Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Tous nos remerciements également à Madame REMDANI AMINA, Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, pour le temps consacré à la participation à ce jury.*

*Nous tenons également à remercier Monsieur H. BELARBI, Maître de conférence à l'université de Tiaret et son équipe, qui grâce à sa collaboration, nous avons permis de réaliser les mesures diélectrique.*

*Un grand merci à madame G. MIMANE Maître de conférence à l'université de Sidi Belabbes, qui grâce à son aide nous avons permis de réaliser les mesures infrarouge.*

*Nous terminerons en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisés sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours.*

# Dédicace

*A mes parents*

*Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.*

*C'est à travers vos encouragements et vos critiques que je me suis réalisée ce travail .*

*J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondé en moi.*

*Que Dieu tout puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie.*

*A mes chers soeurs et frères qui n'ont jammais cessé d'aider et encourager.*

*A tous ma promotion et spécialement mon binom Wassila.*

*A tout ma famille.*

*A tous ceux qui me sont chers .*

***Safia.***

# *Dédicace*

*Je tiens a dédié ce modeste travail à mes chers parents,  
pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,  
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*A mes chères sœurs : Adjila , Zohra et Aicha pour  
leurs encouragements permanents, et leur soutien moral*

*A mes chers frères : Kamel et sa femme Aicha et  
Mohamed Lazreg pour leur appui et leur encouragement*

*A toute la famille Abbou et Boussmaha pour leurs  
soutien tout durant mon long parcours universitaire*

*A mes anges : Youcef , Nour El Djinan , Israa ,  
Ayoub et Said.*

*A mon binôme : Safia*

*A mes chers amis : Hanane et Fadila*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant  
allégués, et le fruit de votre soutien infailible,*

*Merci d'être toujours là pour moi*

*Wassila*

# ***Sommaire***

**Sommaire**

<b>Introduction générale</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I : Généralité sur les argiles</b>	
1. Introduction	04
2. Définition	04
3. Structure des argiles	04
3.1. La maille (motif cristallin)	05
3.2. Feuillet	06
3.3. Espaces interfoliaires	07
4. Classification	08
4.1. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates	08
i. Minéraux à 7 Å	08
ii. Minéraux à 10 Å	09
iii. Minéraux à 14 Å	11
4.2. Les minéraux interstatifiés	12
i. Structure ordonnée ou régulière	12
ii. Structure irrégulière	12
iii. Structure à couche ségrégé	12
4.3. Les minéraux fibreux	12
5. Charge des argiles	13
6. Espace basale et espace inter foliaire	14
7. Notions de cations échangeables	15
8. Phénomène de gonflement	15
9. Les propriétés physico – chimiques des argiles	16
10. Origine de la bentonite	17
11. La bentonite	18
12. Propriétés des bentonites	19
12.1. Dispersion	19
12.2. Flocculation	19
12.3. Plasticité	19
12.4. Gonflement	19
12.5. Capacité d'échange	19
12.6. La surface spécifique	19
13. Types de bentonites	20
13.1. Bentonites naturelles	20
13.2. Bentonites activées	21
14. Utilisation de bentonite	21
<b>Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques</b>	
1. Introduction	24
2. Définition	24
3. Historique des liquides ioniques	26
4. Purification et pureté des LIs	26

5. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques	27
5.1. Viscosité	27
5.2. Densité	27
5.3. Température de fusion	28
5.4. Solubilité	28
5.5. Stabilité thermique	29
5.6. Toxicité et dangerosité	29
6. Propriétés électrochimiques des liquides ioniques	29
6.1. Conductivité	29
6.2. Stabilité électrochimique	30
7. Propriétés de certains liquides ioniques principaux	30
7.1. imidazolium	30
7.2. 1methyl imidazolium	31
7.3. Bromure de 1-pentyl 3-methyl imidazolium et Bromure de 1-heptyl 3-imidazolium	31
8. Les applications	32
8.1. Applications en électrochimie	32
8.2. Applications dans le domaine des procédés de séparation	32
8.3. Application en synthèse organique	32
9. Avantages des liquides ioniques	33
10. Défauts des liquides ioniques	34
11. Conclusion	34

### **Chapitre III : Partie expérimental**

1. Introduction	40
2. Traitement d'argile brute	40
2.1. Purification par sédimentation	40
2.2. Préparation à l'échantillonnage	41
2.3. Traitement chimique de l'argile	42
3. Modification de bentonite par les liquides ioniques	43
4. Techniques de caractérisation	45
4.1. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	45
4.1.1. Principe et appareillage	45
5. Mesure par spectroscopie diélectrique	47
5.1. Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique	47
6 Conclusion	40

### **Chapitre IV : Résultats et discussion**

#### **Partie 1 : Interprétations des résultats IR**

1. Introduction	51
2. Interprétations des spectres	51
3. Etude comparative	56

4. Conclusion	58
---------------	----

### **Partie 2 : Interprétations des résultats diélectriques**

1. Introduction	60
2. variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température a différents fréquences	60
3. L'évolution de la conductivité en fonction de température à différents fréquences	66
<b>Conclusion générale</b>	71
<b>Annexe</b>	72



## Liste des figures

### **Chapitre I :**

**Figure (I.1) :** Schéma représentative de structure des feuillets [07].

**Figure (I.2)** Schéma représentative d'éléments constituant un feuillet [03].

**Figure (I.3) :** Constitution de la couche tétraédrique [6].

**Figure (I.4) :** Constitution de la couche octaédrique [04].

**Figure (I.5) :** Schéma représentative de kaolinite.

**Figure (I.6) :** Montmorillonite

**Figure (I.7) :** Schéma représentative d'espace interfoliaire [6].

**Figure (I.8) :** Schéma représentative des cristaux de kaolinite vus au microscope électronique à balayage. [8]

**Figure (I.9) :** schéma représentative Structure de minérale argileuse (Illite) [9].

**Figure (I.10) :** Représentation d'une Smectite [9].

**Figure (I.11) :** schéma représentative structure de Chlorite [9].

**Figure (I.12) :** Schéma représentative d'espace inter foliaires et l'espace basale dans les smectites.

**Figure (I.13) :** schéma représentative d'argile gonflante.

**Figure (I.14) :** Structure de la bentonite [7].

### **Chapitre II :**

**Figure (II.1) :** schéma représentatif des cations des liquides ioniques.

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

**Figure (II.3) :** Structure Bromure de 1-pentyl-3-méthyl imidazolium.

**Figure (II.4) :** Structure de Bromure de 1-heptyl-3- méthyl imidazolium.

**Figure (II.5) :** Schéma représentatif divers applications des liquides ionique.

### **Chapitre III :**

**Figure (III.1) :** Mode de purification de la bentonite naturelle.

**Figure (III.2) :** Représentation de la Bentonite en suspension.

**Figure (III.3) :** Traitement chimique de la bentonite purifiée.

**Figure (III.4) :** Mode de l'organo-modification de la bentonite.

**Figure (III.5) :** Mode de filtration des mélanges (bentonite +LIs).

**Figure (III. 6) :** Le principe de fonctionnement d'un appareil FTIR..

**Figure (III.7) :** Appareil de spectromètre I.R.

**Figure (III.8) :** Montage de l'échantillon entre les électrodes.

**Figure (III.9) :** Régulateur thermique relié avec l'impédance mètre GWINSTEK, LCR-821.

## Chapitre IV :

### Partie 01 :

**Figure (IV.1) :** Spectre infrarouge de la bentonite naturelle.

**Figure (IV.2) :** Spectre infrarouge de la bentonite naturelle, purifiée, bentonite-imidazole et la bentonite-1-méthylimidazole.

**Figure (IV-3) :** Structures des ILs ; (a) imidazole, (b) : 1-méthylimidazole.

**Figure (IV.4) :** Spectre infrarouge de la bentonite modifié par le du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].

**Figure (IV.5) :** Spectre infrarouge de la bentonite modifié par le bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].

**Figure (IV-6) :** Superposition des différents spectres IR.

**Figure (IV-7) :** Structures des ILs ; (a) 1-bentyl-3-méthylimidazolium [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>], (b) : le bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].

### Partie 02 :

**Figure (IV.1) :** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour la bentonite.

**Figure (IV.2) :** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour la bentonite purifier.

**Figure (IV.3):** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [IM]).

**Figure (IV.4):** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [MIM]).

**Figure (IV.5):** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]).

**Figure (IV.6):** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]).

**Figure (IV.7) :** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour bentonite naturelle (a) et purifiée (b).

**Figure (IV.8):** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [IM]) (c) et ([B] + [1MIM]) (d).

**Figure (IV.9) :** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]) (e) et ([B] + [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]) (f).

## Liste des tableaux

**Tableau (I-1) :** Classification des principaux groupes de minéraux argileux.

**Tableau (II-1) :** Propriétés du liquide ionique imidazolium.

**Tableau (II-2) :** Propriétés du liquide ionique 1-méthylimidazolium.

**Tableau (II-3) :** Propriétés des liquides ioniques  $[C_5MIM^+][Br^-]$  et  $[C_7MIM^+][Br^-]$ .

**Tableau (III.1) :** Composition chimique de la bentonite d'après la référence [02].

**Tableau (III.2) :** mode de l'organo-modification de la bentonite.

**Tableau (IV.1) :** Détails du de spectre IR de la bentonite naturelle.

**Tableau (IV.2) :** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) pour  $f= 500\text{Hz}$  et pour deux températures  $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$  et  $T= 103\text{ }^\circ\text{C}$  pour tous les liquides ioniques.

## Liste des abréviations

**ILs** : Liquides ioniques.

**RTILs**: Room temperatures ionic liquids.

**[IM]**: Imidazolium.

**[MIM]**: 1-méthylimidazolium.

**[C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]**: Bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium.

**[C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]** : Bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium.

**FTIR/ATR**: Fourier Transform Infrared /Attenuated Total Reflectance.

**DRS** : Spectroscopie de relaxation diélectrique.

# *Introduction Générale*

### Introduction générale

La chimie des matériaux inorganique est un domaine de recherche très actif et possède des applications dans la plupart des aspects de l'industrie. Par exemple ; les minéraux argileux sont répandus dans le monde entier et utilisés au quotidien du fait de leur importante capacité d'adsorption et d'échange ionique. En plus, l'avantage que ces matériaux ne sont pas toxiques pour l'homme, efficaces et peu coûteuse. Cette famille argileuse attire de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de ses applications dans les domaines industriels, pétrochimiques, céramiques, cosmétiques, pharmacie, pétrochimie, traitement des eaux.....etc.

En raison de ces propriétés très remarquables, les composés d'intercalation de substances organiques dans des minéraux argileux inorganiques ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs décennies. Ces composés donnent lieu à des propriétés spécifiques, comme la force mécanique, la stabilité thermique, la photoluminescence et les propriétés catalytiques, ont été étudiés par de nombreux chercheurs [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 l'objectif.

D'autre part, les liquides ioniques sont considérés comme des alternatives prometteuses aux solvants volatils conventionnels qui présentent des risques pour la santé [6]. Ces composés possèdent un caractère respectueux de l'environnement et leurs propriétés physico chimiques remarquables.

Ces composés sont devenus un sujet d'études intensives ces dernières années. De nombreuses recherches ont vu le jour sur la séparation de polluants par l'utilisation de liquides ioniques non volatils en remplacement des solvants volatils conventionnels [7], et par l'utilisation de liquides ioniques sur des supports argileux [8].

Le but de notre travail est d'élaborer un support argileux modifié par des liquides ioniques. Cette élaboration consiste à modifier la surface de l'argile par l'intermédiaire de

liquides ioniques choisis afin d'espacer le plus possible l'espace interlamellaire des feuillets du minéral argileux et lui donner un caractère hydrophobe et organophile.

Comme technique préliminaire, la spectroscopie infrarouge (FTIR) permettra de valider l'intercalation du liquide ionique dans l'espace interlamellaire.

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

Afin de répondre à la question de la faisabilité de mesures diélectriques, nous avons confirmé des mesures sur la conductivité électrique ( $\sigma$ ), constante diélectrique ou la permittivité (réelle ( $\epsilon'$ ) et imaginaire ( $\epsilon''$ )).

Ce mémoire est constitué de quatre parties :

La première est une partie bibliographique qui traitera en premier lieu des informations d'ordre général sur les argiles.

Une deuxième partie comporte une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques.

Le chapitre III est réservé aux modes opératoires et aux techniques expérimentales utilisées tout au cours de ce travail.

Le chapitre IV rassemble l'ensemble des résultats et discussions relatifs aux manipulations réalisées.

Enfin, la conclusion résume l'essentiel de notre travail.



### Références bibliographiques

- [1]Roelofs, J. C. A. A., & Berben, P. H. (2006). Preparation and performance of synthetic organoclays. *Applied clay science*, 33(1), 13-20.
- [2]De Paiva, L. B., Morales, A. R., & Díaz, F. R. V. (2008). Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied clay science*, 42(1), 8-24.
- [3]Normand, G., Mija, A., Pagnotta, S., Peuvrel-Disdier, E., & Vergnes, B. (2017). Preparation of polypropylene nanocomposites by melt-mixing: Comparison between three organoclays. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(28).
- [4]Calabrese, I., Cavallaro, G., Lazzara, G., Merli, M., Sciascia, L., & Liveri, M. L. T. (2016). Preparation and characterization of bio-organoclays using nonionic surfactant. *Adsorption*, 22(2), 105-116.
- [5]Merino, D., Ollier, R., Lanfranconi, M., & Alvarez, V. (2016). Preparation and characterization of soy lecithin-modified bentonites. *Applied Clay Science*, 127, 17-22.
- [6]Salar-García, M. J., Ortiz-Martínez, V. M., Hernández-Fernández, F. J., de Los Ríos, A. P., & Quesada-Medina, J. (2017). Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs). *Journal of hazardous materials*, 321, 484-499.
- [7]Kong, Y., Choy, K. L., & Hu, B. (2016). The role of room temperature ionic liquids in miniemulsion stabilized by silica nanoparticles. *Chemeca 2016: Chemical Engineering-Regeneration, Recovery and Reinvention*, 1116.
- [8]Thomas, E., Thomas, D., Vijayalakshmi, K. P., & George, B. K. (2016). Mechanistic outlook on thermal degradation of 1, 3-dialkyl imidazolium ionic liquids and organoclays. *RSC Advances*, 6(12), 9421-9428.

# ***Chapitre I : argiles***

## I. Généralités sur les argiles

### 1. Introduction

Le terme roche argileuse, désigne des roches sédimentaires (ou détritiques) à grain très fin contenant au moins 50 % de minéraux argileux auxquels peuvent s'ajouter d'autres minéraux très divers, détritiques ou non (quartz, minéraux carbonatés, silice colloïdale, etc...). Les roches argileuses se présentent macroscopiquement comme des roches tendres (rayables à l'ongle), fragiles à l'état sec et qui se brisent avec une cassure conchoïdale. Elles sont douées alors d'un grand pouvoir absorbant, gonflent à l'eau et deviennent plastiques avant de perdre leur cohésion, elles se dispersent alors dans l'eau et forment une solution colloïdale dont la stabilité dépend à la fois de la nature de l'argile et des caractéristiques physico-chimiques du liquide.

### 2. Définition

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante " [1].

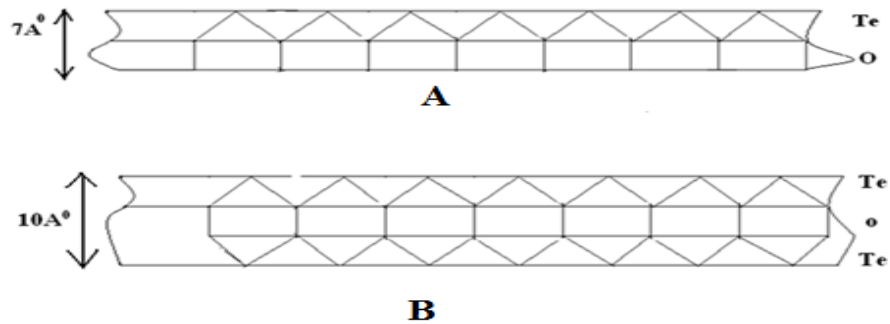
La première définition des argiles est granulométrique, c'est à dire les argiles correspondent à la fraction inférieure à  $2\mu m$  d'un sol ou d'une formation géologique, et Minéralogiquement. C'est à dire les argiles correspondent à des minéraux aluminosilicates le plus souvent de la famille des phyllosilicates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

Les deux définitions (granulométrique et minéralogique) se recoupent mais ne sont pas équivalentes. En effet si les minéraux argileux sont le plus souvent constitués de particules inférieures à  $2\mu m$ , la fraction granulométrique inférieure à  $2\mu m$  d'un sol ou d'une formation géologique comprend très souvent d'autres minéraux que les seuls minéraux argileux (quartz, silice colloïdale, carbonates, etc.). Compte tenu de la granulométrie des particules et de leur structure (association de feuillets de très faible épaisseur). Les matériaux argileux développent des surfaces spécifiques très élevées, comprises entre 5 et  $800\text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui leur confère des propriétés d'adsorption très importantes [2].

### 3. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillet séparé par des

intervalles qu'on appelle espace interfoliaire. L'association du feuillet et de l'espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux, (voir figure I-1) :



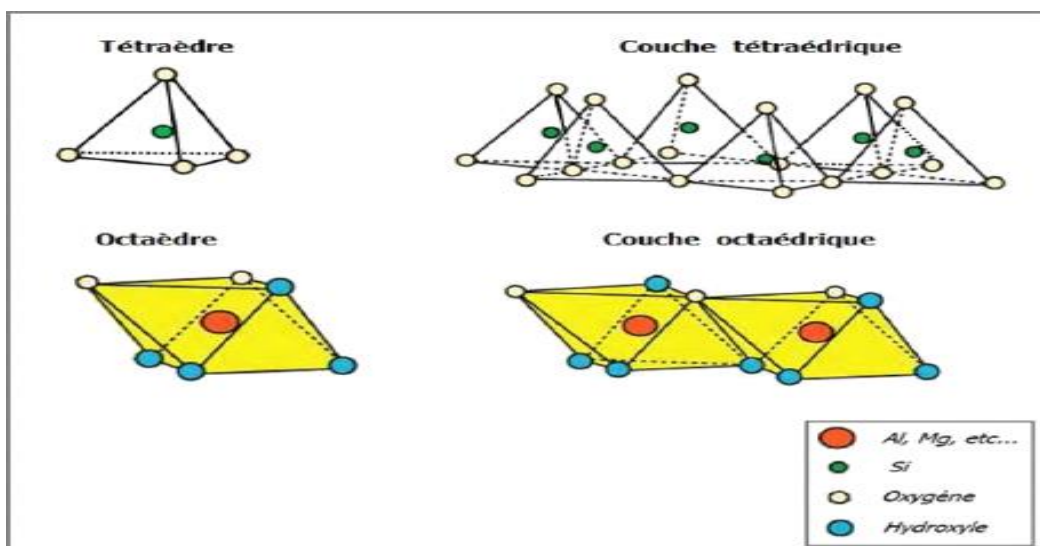
**Figure (I.1) :** Schéma représentative de structure des feuillets [7].

**A :** Feuillet de Kaolinite à deux couches,

**B :** Feuillet de montmorillonite à trois couches.

### 3.1. La maille (motif cristallin)

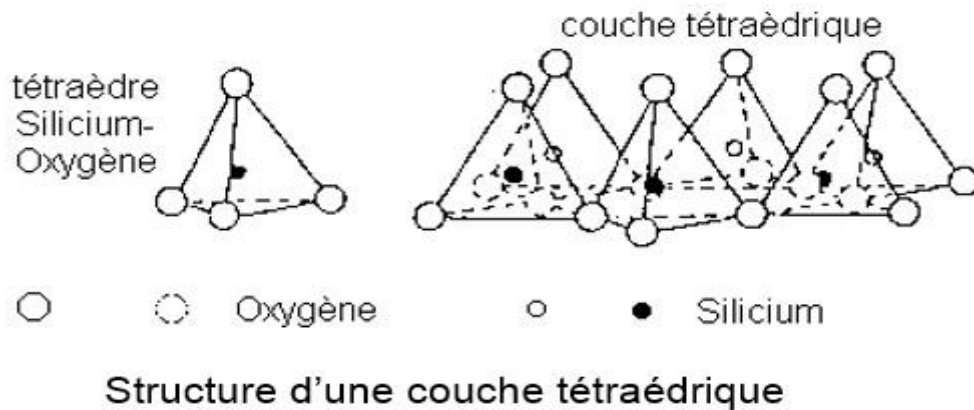
C'est la structure élémentaire du cristal. Le feuillet est constitué de deux types de motifs cristallins : type octaédrique et type tétraédrique. (Voir figure I-2) :



**Figure (I.2) :** Schéma représentative d'éléments constituant un feuillet [3].

### a. Type tétraédrique

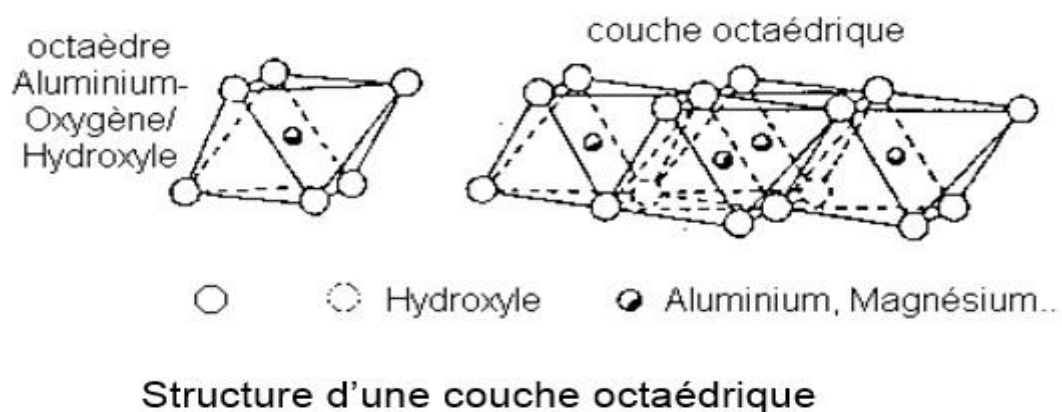
Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre dont les 4 sommets sont occupés par 4 oxygènes. Les 4 charges positives du "Si" sont neutralisées par les 4 charges négatives de l'oxygène.



**Figure (I.3) :** La Constitution de la couche tétraédrique [6].

### b. Type octaédrique

Un atome aluminium ou magnésium s'insère au centre d'un octaèdre dont les 6 sommets sont occupés par les ions  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  [4].

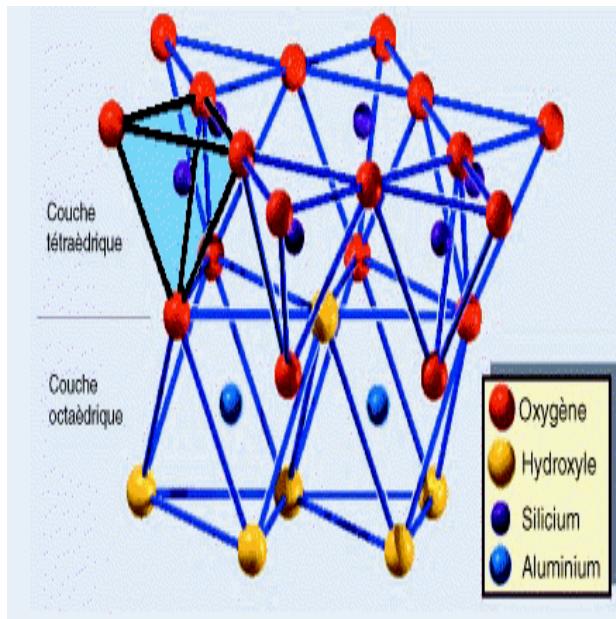


**Figure (I.4) :** La Constitution de la couche octaédrique [4].

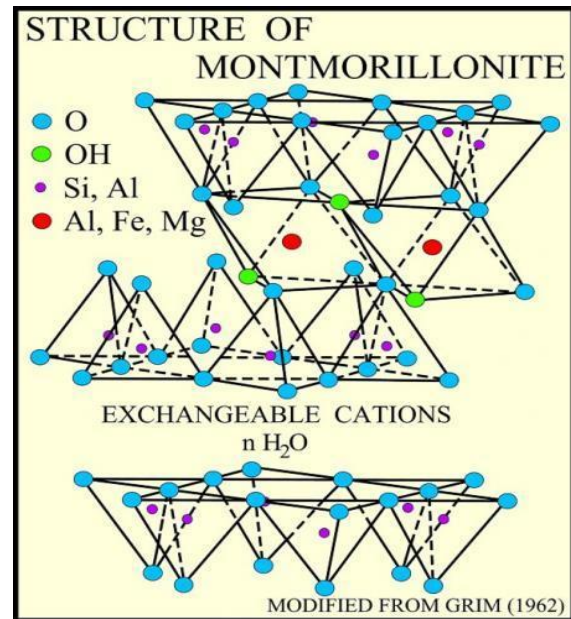
### 3.2. Feuillet

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

Il y a deux types de feuillet : type 1/1 (T/O) tel que kaolinite et type 2/1 (T/O/T) comme la montmorillonite [5].



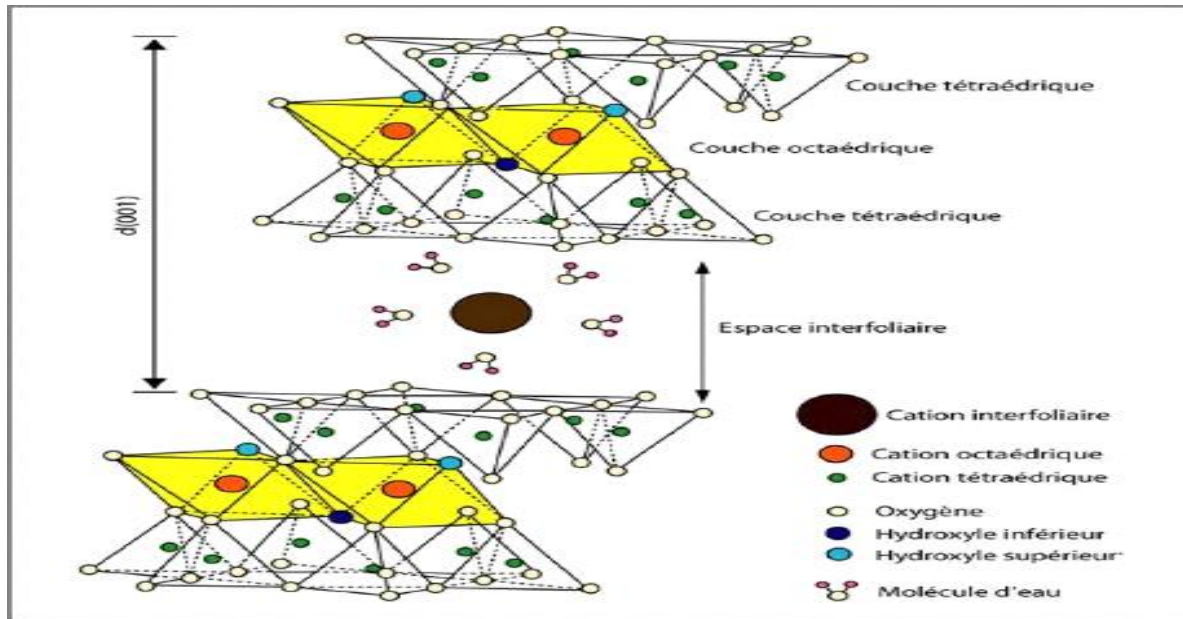
**Figure(I.5)** : Schéma représentative de de Kaolinite.



**Figure (I.6)** : Schéma représentative Montmorillonite

### 3.3. Espace interfoliaire

Les feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires. Ces espaces sont de l'ordre de quelques angströms. On trouve dans cet espace divers cations tel que :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , .....etc. [6].



**Figure (I.7) :** Schéma représentative de l'espace interfoliaire [6].

#### 4. Classification

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques.

Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet, on distingue ainsi 3 groupes [7] :

##### 4.1. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates

###### i. Minéraux à 7 Å

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





**Figure (I.8) :** Schéma représentative des cristaux de kaolinite vus au microscope électronique à balayage [8].

## ii. Minéraux à 10 Å

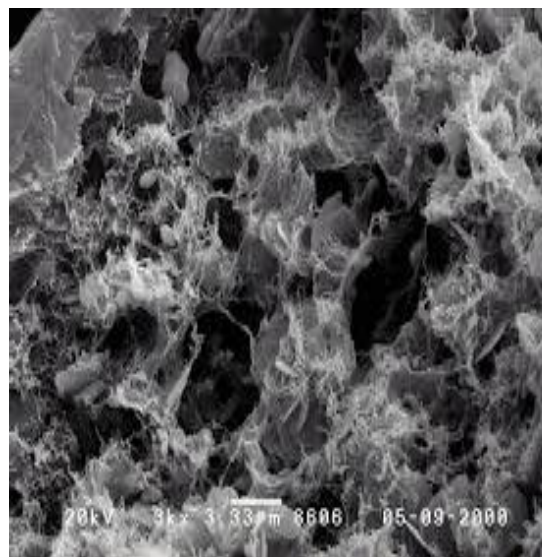
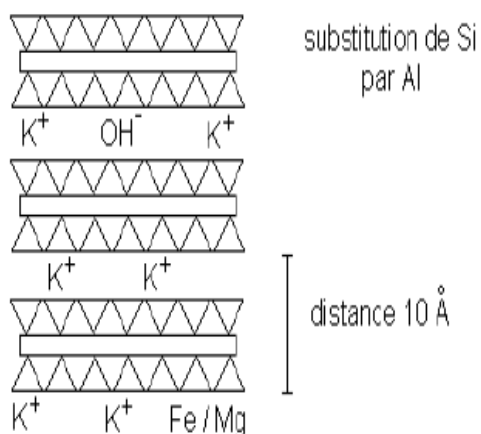
Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, il est qualifié de T/O/T ou de type (2/1), son épaisseur est d'environ 10Å. Par exemple les smectites et Illite.

### a. Illite

Les feuillets est de type (2/1) Dans les couches tétraédriques existe un cation  $\text{Si}^{4+}$  sur quatre est remplacé par un cation  $\text{Al}^{3+}$ . La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs sont (potassium) c'est pour cela l'illite a une capacité d'échange cationique très faible. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute les Hydratation car le potassium possède un rayon ionique très grand c'est pour cela il pouvait diminuer le gonflement interfoliaire Figure (I.9).



**ILLITE**  $K Al_2(OH)_2(AlSi_3(O, OH)_{10})$



**Figure (I.9) :** Schéma représentative de la structure de minérale argileuse (Illite) [9].

## b. Smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués des deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique figure 8. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, l'hectorite et la saponite la charge élevée de ces argiles est due essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente et négative. Des cations compensateurs se placent dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de la charge. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel (principalement  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Mg^{2+}$ ) sont généralement échangeables et plus ou moins hydratés. Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet.

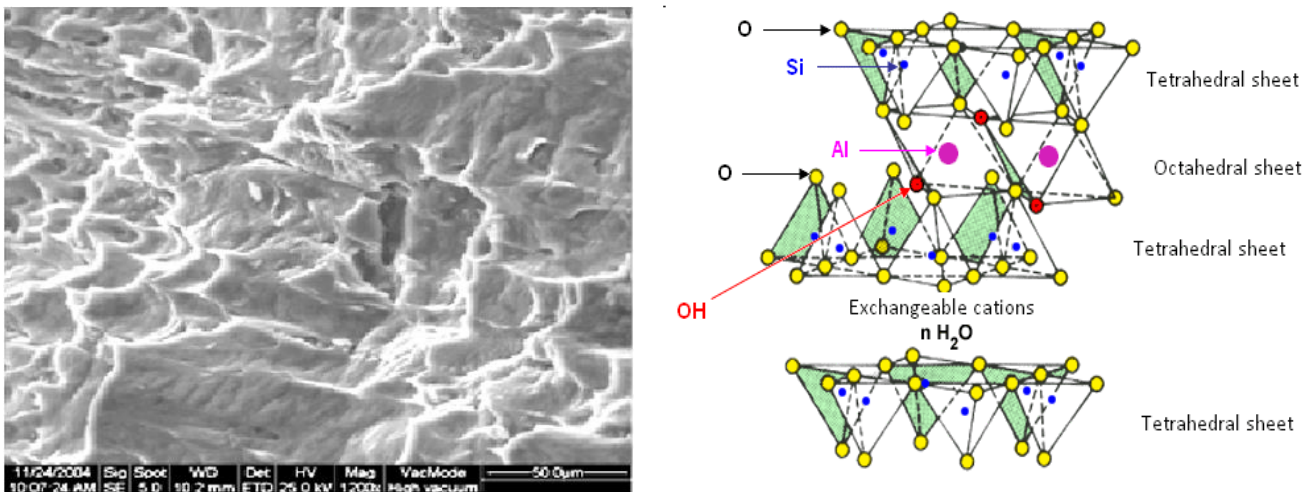
Les interactions cation-surface sont différentes en fonction de la nature du cation tel que les petits cations ( $Li^+$  et  $Na^+$  pour les alcalins) peuvent facilement s'insérer dans la cavité Hexagonale, tandis que les cations plus gros ( $Rb^+$  et  $Cs^+$  pour les cations compensateurs Alcalins)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

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

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

On peut désigner deux types de smectites :

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

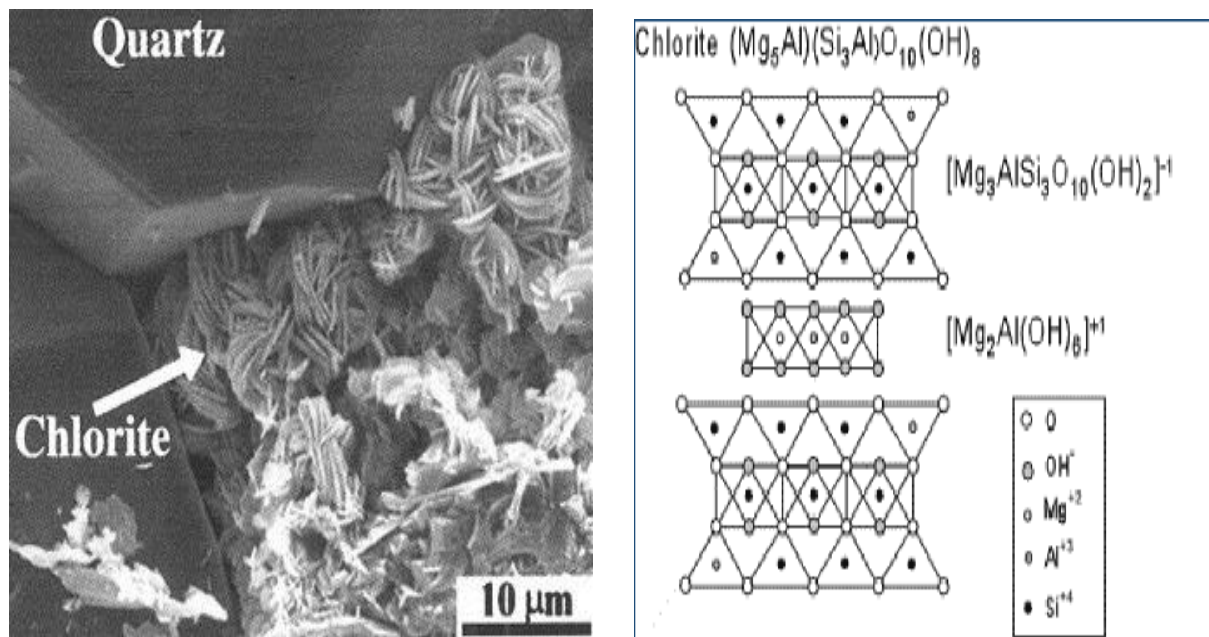


**Figure (I.10) :** Représentation de la Smectite [9].

### iii. Minéraux à 14 Å

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

Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflant [10].



**Figure (I.11) :** Représentation de la structure du Chlorite [9].

#### 4.2. Les minéraux interstratifiés

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

##### i. Structure ordonnée ou régulière

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

##### ii. Structure irrégulière

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

##### iii. Structure à couche ségrégé

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

#### 4.3. Les minéraux fibreux

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

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

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

Cette classification faite par McKenzie et Brindley [11], parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau 1, le plus important pour notre étude est le groupe des smectites, ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2/1).

Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des structure isomorphiques, cette charge est donc permanente, négative et indépendante du pH.

Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge, ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative.

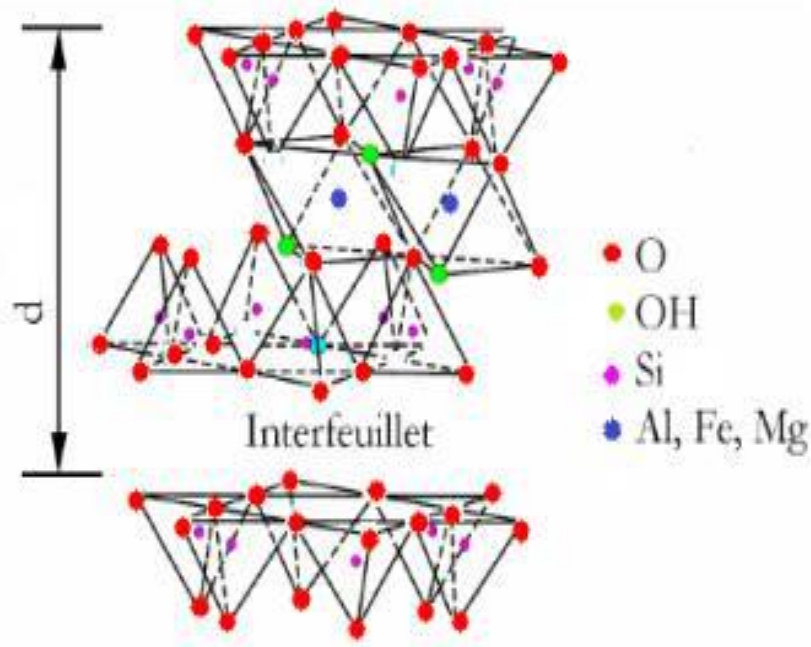
## 5. Charge des argiles

Due à la substitution partielle de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup> dans les tétraèdres et de Al<sup>3+</sup> par Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>, dans les octaèdres, il peut apparaître des déficits de charges positives, déficits qui sont alors compensés par l'insertion de cations ou d'eau dans les espaces inter foliaires ou même due aux valences non satisfaites à la périphérie des micelles, soit aux extrémités des

feuillet (atomes d'oxygène), soit sur les surfaces extérieures plates (groupements OH des feuillets de kaolinite).

## 6. Espace basale et espace inter foliaire

L'espace inter foliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ...). L'ensemble de feuillet espace inter foliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.



**Figure (I.12)** : Schéma représentative d'espace inter foliaires et l'espace basale dans les smectites.

**d** : l'espace basale.

## 7. Notions de cations échangeables

La neutralité électrique des charges doit être respectée, et cela à l'échelle du motif unitaire ou de la maille constituant le feuillet argileux, elle peut être obtenue par simple combinaison des couches tétraédriques de silice (Si) et des couches octaédriques d'alumine (Al) comme dans le cas de la kaolinite. Plus généralement, en raison de ce que les cations constitutifs de certains sites du réseau sont souvent substitués par d'autres, de valence plus faible, l'équilibre électrique ne peut être rétabli que par l'apport de charges de compensation. On signale que toutes les cavités ne sont pas nécessairement des sites disponibles pour l'occupation par des cations.

Les possibilités de fixation des charges de compensation à l'intérieur du feuillet sont donc limitées.

En général, quand il y a substitution avec déficit de charges dans la couche tétraédrique, la compensation peut se faire par l'introduction de cations dans les cavités hexagonales de sa couche élémentaire d'oxygènes, donc sur l'une des faces basales du feuillet. Dans ce cas les cations sont énergiquement liés et peuvent être communs à deux feuillets successifs, ils donnent une grande stabilité aux empilements de feuillets comme pour le cas des illites. Quand la substitution a lieu dans une couche octaédrique enfermée entre deux couches tétraédriques, les charges d'appoint se placent également dans les cavités hexagonales de l'une des couches tétraédrique. Ainsi les cations étant éloignés de la couche déficitaire, seront très faiblement liés, c'est le cas de la montmorillonite.

Comme il n'y a pratiquement plus d'attraction entre les feuillets successifs ils sont alors facilement accessibles par le milieu environnant et peuvent être échangés avec d'autres ions. Les cations échangeables sont donc constitués principalement par les porteurs de charges de compensation faiblement fixés sur les plans basaux des feuillets et aussi, dans une certaine mesure, par ceux retenus latéralement dont les charges satisfont les valences rompues aux limites du cristal.

## 8. Phénomène de gonflement

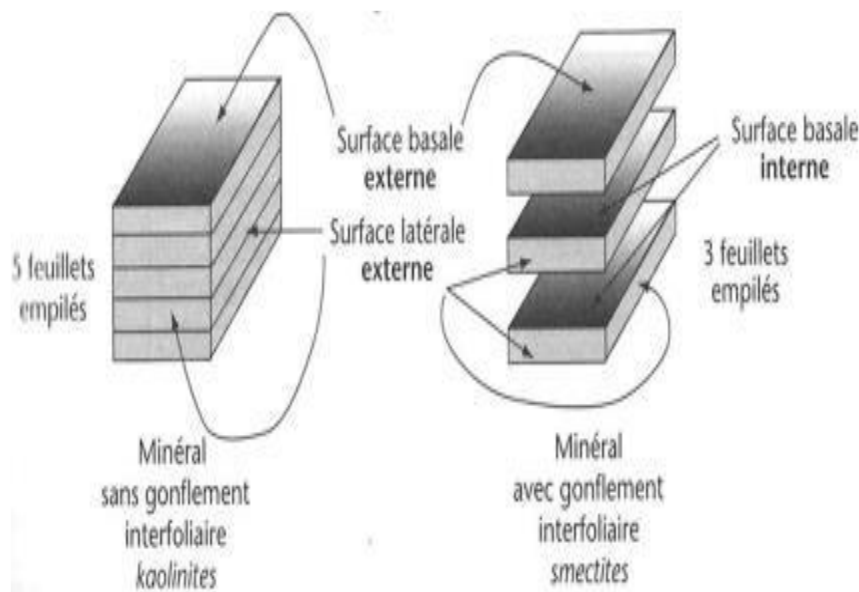
Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes :

**Eau libre** : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.



**Eau liée :** Elle comprend l'eau d'imbibition (eau d'humidité), et l'eau inter feuillet. Concernant la première, le grain présente une surface chargée électriquement, autour de laquelle s'orientent les dipôles d'eau.

**Par chauffage,** cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quand la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire [12].



**Figure (I.13) :** représentation le l'argile gonflante.

## 9. Les propriétés physico-chimiques des argiles

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes :

1. Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
2. Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
3. Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
4. Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.

Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes.

Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs.

Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé (ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace). Elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent en captant les virus, les bactéries et les pesticides et autres molécules indésirables.

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.

## 10. Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite ; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis).

La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. En France. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune.

Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc. [13] [14].



## 11. La bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

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

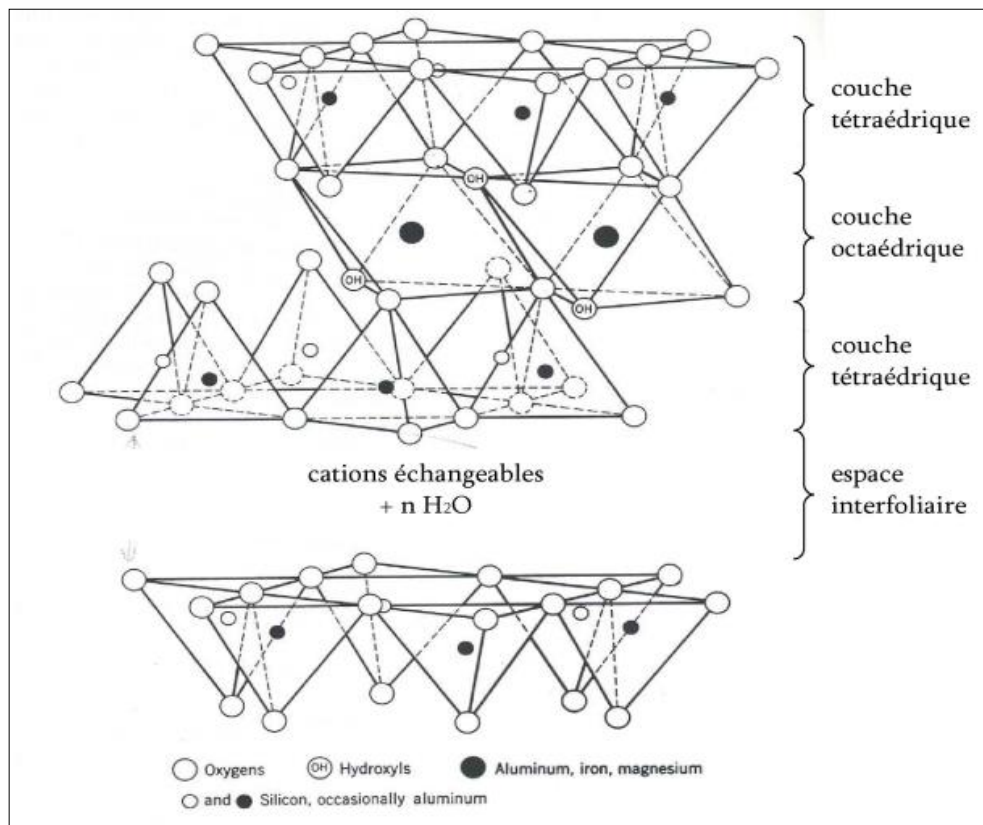
**R** = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

Ce (cations échangeables) =  $Ca^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ .

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiants de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al, 1988) [15].



**Figure (I.14) :** Représentation de la structure de la bentonite [16].

## 12. Propriétés des bentonites

### 12.1. Dispersion

La dispersion est le résultat de l'interaction entre l'eau et le cation échangeable, particulièrement le sodium [17].

### 12.2. Flocculation

La flocculation est le contraire de la dispersion, c'est le phénomène où l'ensemble des particules se rassemblent au fond du récipient, suite à l'addition d'un agent flocculateur [18].

### 12.3. Plasticité

Une argile est dite plastique si avec un peu d'eau, elle forme une pâte normale, adhérente aux doigts et conservant une aptitude au façonnage et au modelage. Ce processus est réversible en déshydratant l'argile.

### 12.4. Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

### 12.5. Capacité d'échange

Le nombre de sites d'échange disponibles sur une argile définit, la quantité maximale d'ions positifs susceptibles de participer au phénomène d'échange de cations. Elle est exprimée en milliéquivalent gramme d'ions échangeables par 100g de sorbant. La somme de tous les cations susceptibles d'être échangés est appelée capacité d'échange cationique ou C.E.C. [19].

Les ions les plus mobiles selon un ordre décroissant sont :

$\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{H}^+ > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Ba} > \text{métaux lourds}$ .

### 12.6. La surface spécifique

La surface spécifique est une des caractéristiques les plus importantes des sols et des sédiments. Elle a été liée au type et à la quantité d'argile, à la teneur en eau, à la minéralogie des argiles et à la capacité d'échange cationique [20].

La surface spécifique est déterminée à partir de méthodes d'adsorption peut aussi être utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols et la capacité de rétention d'eau.

Les méthodes de mesure de la surface spécifique peuvent être groupées dans deux catégories principales [21] [22], à savoir :

1. **L'adsorption de gaz**, qui mesure la surface spécifique externe des particules par l'adsorption des molécules simples, telles que l'azote ( $N_2$ ) à basse température ou la vapeur d'eau.
2. **L'adsorption de liquide**, qui mesure la surface spécifique totale des particules par l'adsorption des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol (EG), l'éthylène glycol mono éthylique éther (EGME), le bleu de méthylène, et plusieurs autres.

**a. Adsorption de l'eau :** La fixation de la vapeur d'eau est possible aux pressions variables. Les isothermes d'adsorption d'eau ressemblent à toutes les isothermes d'adsorption sur un corps poreux [23].

### 13. Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- Bentonite naturelle.
- Bentonite activée.

#### 13.1. Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- **Les bentonites sodiques**, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- **Les bentonites calciques**, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

### 13.2. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées ; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

### 14- Domaine d'utilisation :

La structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines.

On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, entant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.

Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile, et du cuir, comme sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, et dans les produits cosmétiques [24].

Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau dans les laitiers de ciment.

Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organo argileuses par procédé d'intercalation des différentes substances organiques parmi eux le monomère d'acide acrylique.

## Références bibliographiques

- [1] Momot, J. (1963). Historique et évolution du terme même d'argile. *Bulletin mensuel de la Société linnéenne de Lyon*, 32(6), 174-176.
- [2] Benchabane, A. (2006). *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères : Effets de l'ajout de polymères* (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).
- [3] Gautier, M. (2008). *Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes* (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
- [4] Bouchet, A., Meunier, A., & Sardini, P. (2000). *Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X* (Vol. 23). Editions Elf Exploration.
- [5] Boghici, R., & Van Broekhoven, N. G. (2001). Hydrogeology of the Rustler Aquifer, Trans-Pecos Texas. *Aquifers of West Texas, Texas Water Development Board Report*, 356, 207-225.
- [6] Saada, A., Breeze, D., Crouzet, C., Cornu, S., & Baranger, P. (2003). Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes: role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere*, 51(8), 757-763.
- [7] Decarreau, A. (1990). *Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications*(pp. 586-p). Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles.
- [8] Tucker, M. E. (Ed.). (2009). *Sedimentary petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks*. John Wiley & Sons..
- [9] Brindley, G. W. (1951). The crystal structure of some chamosite minerals. *Mineralogical Magazine*, 29(212), 502-525.
- [10] Montes-Hernandez, G. (2002). *Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images* (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).
- [11] Belhalfaoui, B, F, Etude de l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par une bentonite et une cellulose modifiées, thèse doctorat 2010.
- [12] Fripiat, J., Chaussidon, J., & Jelli, A. (1971). *Chimie-physique des phénomènes de surface: Applications aux oxydes et aux silicates*.

- [13] Guesmia, S. (2015). L'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome III) sur la bentonite B (Master's thesis).
- [14] Mouaziz, S. (2012). Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium–Application à l'adsorption du bleu Telon.
- [15] Abdelouahab, C., Ait Amar, H., & GAÏD, A. (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Rev. Int. Sci. de l'eau*, 3, 33-40.
- [16] Ottmann, F. (1965). *Introduction à la géologie marine et littorale*. Masson et Cie.
- [17] Velde, B. (1992). *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance*. Chapman and Hall Ltd.
- [18] Holtzapffel, T. (1985). *Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination* (Vol. 12). Société géologique du Nord.
- [19] Carty, W. M. (1998). The colloidal nature of kaolinite. *Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 22, Issue 2*, 31-31.
- [20] Parker, L. M., Ross, P. M., O'Connor, W. A., Pörtner, H. O., Scanes, E., & Wright, J. M. (2013). Predicting the response of molluscs to the impact of ocean acidification. *Biology*, 2(2), 651-692.
- [21] Tombacz, E., Libor, Z., Illes, E., Majzik, A., & Klumpp, E. (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 35(3), 257-267.
- [22] Yukselen, Y., & Kaya, A. (2006). Comparison of methods for determining specific surface area of soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 132(7), 931-936.
- [23] El-Dib, M. A., Moursy, A. S., & Badawy, M. I. (1978). Role of adsorbents in the removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters. *Water Research*, 12(12), 1131-1137.

**Chapitre II :**  
***généralité sur***  
***liquides ioniques***  
***liquides ioniques***

## II. Généralités sur les liquides ioniques :

### 1. Introduction :

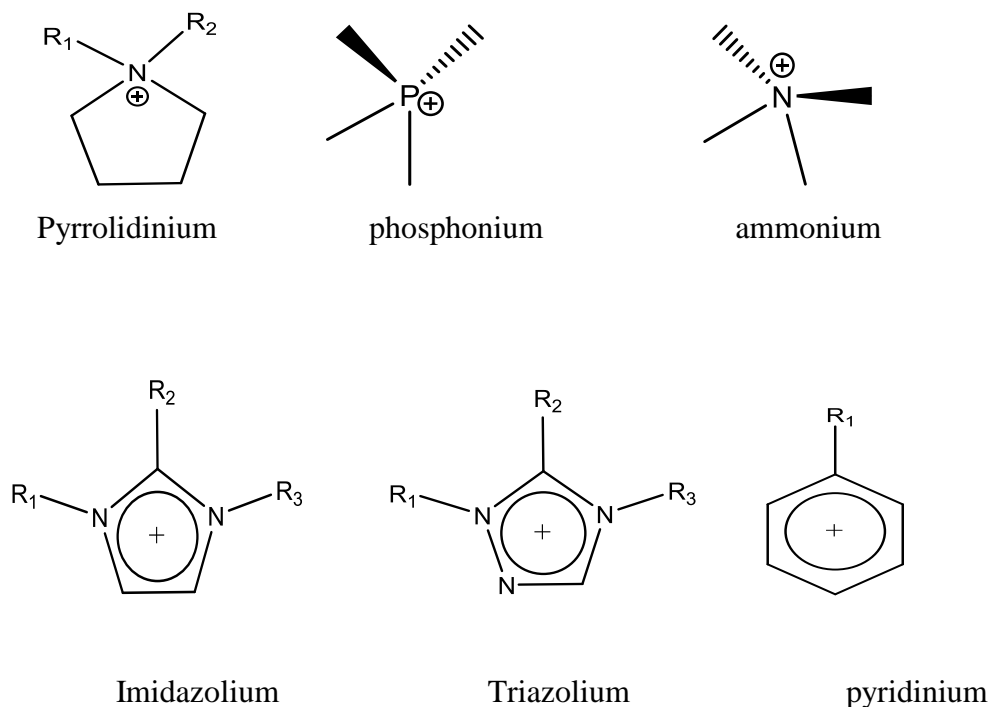
Les liquides ioniques à une température ambiante (RTILs) ont plusieurs propriétés très intéressantes aussi bien dans le domaine académique qu'industriel. Parmi ces propriétés nous pouvons citer leurs très faibles tensions de vaporisation (faiblement inflammable), leurs stabilités thermiques et chimiques et leurs grandes solubilités [01,02]. C'est pour cela, les LIs ont été classés comme des solvants organiques et analytiques dans les procédés de réaction et de séparation [03,04], et sont considérés potentiellement non dangereux pour l'environnement [05]. Les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux basés sur un cation alkyl-méthylimidazolium jumelé avec une grande variété d'anions organiques ou inorganiques. Un avantage principal des liquides ioniques est que la sélection des cations et des anions peut être adapté pour atteindre les propriétés physiques et chimiques désirées.

### 2. Définition :

Les liquides ioniques (ILs) sont connus sous différentes appellations, « sels fondus », « sels liquides organiques » ou « Liquides ioniques à température ambiante » [06] et sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau), mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique [07].

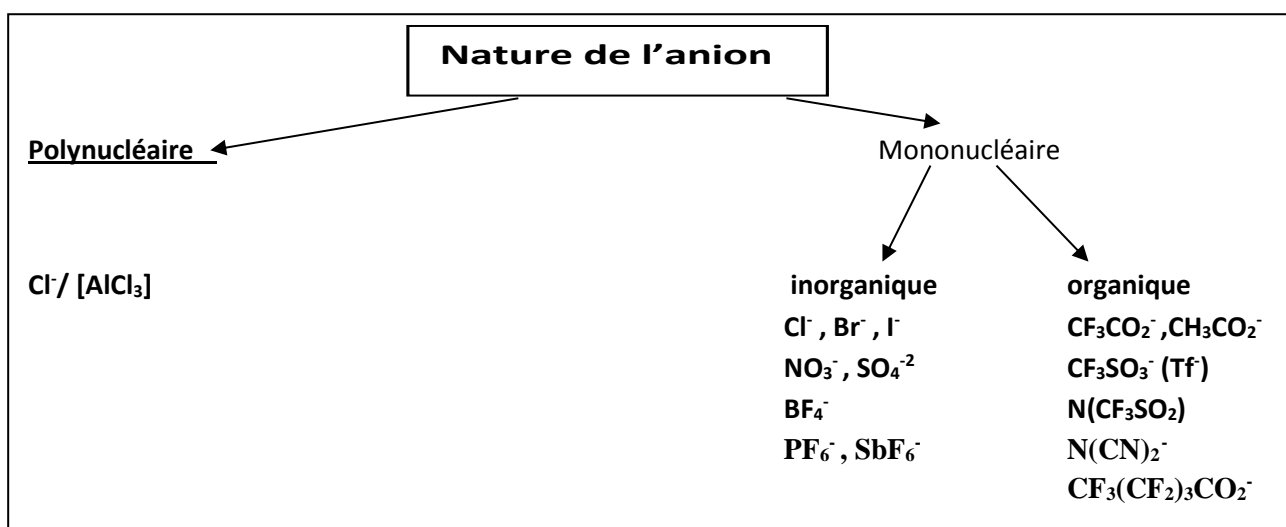
Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LIs sont à base de systèmes hétéro-aromatiques comme les alkylpyridiniums [08], des alkylpyrrolidiniums [09]. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums [10] diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone (figureII-1).





**Figure (II.1)** : schéma représentatif des cations des liquides ioniques.

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent  $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$ ) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), l'anion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), l'anion Hexafluorophosphates ( $\text{PF}_6^-$ ) et l'anion tétrafluoroborates ( $\text{BF}_4^-$ ) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluoromethanesulfonate (Tf) (ou Triflate), l'anion bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ( $\text{NTf}_2^-$ ) et l'anion di cyanamide ( $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ) [11][12].



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

### 3. Historique :

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium  $[C_2H_5NH_3][NO_3]$ , fut synthétisé par **Walden et al.** en 1914 [13] durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs.

Dans le domaine de l'électrochimie, la première synthèse de LIs à base d'anions chloroaluminates permettant l'électro-dépôt à basse température de l'aluminium est mise au point par **Hurley et al.** en 1951 [14].

Ces découvertes furent le début de l'ère des LIs tels qu'ils sont connus à ce jour. Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [15].

En 1982, les premiers liquides ioniques à cation imidazolium sont synthétisés par mélange du chlorure de 1-éthyle-3-méthylimidazolium avec  $AlCl_3$ . Le tétrachloroaluminate de 1-éthyle-3-méthylimidazolium est alors obtenu.

Parmi les problèmes qui ont apparus sont la grande sensibilité à l'eau et à l'air, et l'incompatibilité avec de nombreux produits organiques (solvants). Ces problèmes ont été résolus en 1992 grâce à **Wilkes et al** [16], donc il apparaît le premier liquide ionique stable à l'air et à l'eau qui s'appelle : N, N'-dialkyl imidazolium.

Jusqu'à maintenant, les liquides ioniques ont connu un réel engouement de la part de nombreux chercheurs, dans les domaines de l'électrochimie, de la synthèse organique et de la catalyse et plus récemment, dans le domaine des sciences séparatives : l'extraction liquide – liquide, la chromatographie en phase gazeuse et en phase liquide et l'électrophorèse capillaire [17].

A ce jour, il existe à peu près cinq cent liquides ioniques, mais **Seddon et coll.** On estime que le nombre total de ces nouveaux solvants pourrait atteindre un million [18].

### 4. Purification et pureté des LIs :

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs [19] [20] et la réactivité des systèmes catalytiques [21][22].

Comme les LIs sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères [23].

La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LIs ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires [24]. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LIs afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ [25].

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl-Fischer. [20]. par spectroscopie infra-rouge, [26]. Par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [27]. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique, [28] ou par électrophorèse capillaire [29]. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II). [30]

## 5. Propriétés générales des liquides ioniques :

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physico-chimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée : leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique (qui les placent avantageusement en solvant de choix pour les réactions à haute température) ainsi qu'une pression de vapeur saturante négligeable qui les rend non inflammables [31].

Les propriétés des LIs sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène [32]. Les interactions de Van Der Waals sont un des paramètres importants qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu. Nous allons détailler les propriétés qui précèdent en suit :

### 5.1. Viscosité :

Les liquides ioniques sont généralement des liquides incolores avec une grande viscosité [33]. Cette dernière est déterminée par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par leur force d'interaction de Van der Waals. La viscosité des liquides ioniques est plus élevée que celle des solvants moléculaires. Elle augmente avec la longueur des chaînes des cations, et peut être diminuée en augmentant légèrement la température ou bien en ajoutant de faibles quantités de co-solvant organiques [34].

### 5.2. Densité :

La densité à température ambiante des liquides ioniques de la classe 1,3-dialkylimidazolium est en général plus grande que celle de l'eau (0,9 à 1,6 g.cm<sup>-3</sup>). Aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes, elle diminue presque linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation [35]. De plus, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité [36].

### 5.3. Température de fusion :

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corrélérer avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Un succès modeste a été obtenu en utilisant des descripteurs moléculaires modélisés par ordinateur pour prévoir le point de fusion des bromures d'imidazolium [37].

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. **Holbrey et al. [38]**, **Visser et al. [39]** et **Chun et al. [40]** ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle. Il est à noter que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques.

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium combinés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, les faibles valeurs de points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction de liaison hydrogène [41].

### 5.4. Solubilité :

Les cations ou les anions dictent les propriétés de solubilité des liquides ioniques qui peuvent être totalement différentes en variant l'un ou l'autre des cations ou les anions [42]. Les liquides ioniques se comportent comme un solvant non polaire avec les solutés non polaires et de façon polaire avec les solutés polaires [43,44]. Ils constituent de bons solvants pour une grande quantité de composés organiques, inorganiques et polymériques et sont non miscibles avec les solvants organiques. Les liquides ioniques interagissent principalement avec les solutés via des forces de dispersion et des forces dipolaires. Les forces de dispersion sont constantes pour tous les liquides ioniques mais ce n'est pas le cas des forces dipolaires.

La miscibilité de liquides ioniques avec de l'eau est très intéressante car tous les liquides ioniques décrits à ce jour sont hygroscopiques. Si certains se mélangent avec de l'eau dans toutes les proportions, d'autres se saturent et forment ensuite deux couches. Ce problème est principalement contrôlé par l'anion du liquide ionique et avec le cation il joue un effet secondaire. La raison est que de fortes liaisons hydrogène peuvent se former entre l'eau et l'anion du liquide ionique [45].

### 5.5. Stabilité thermique :

Un grand nombre de ces sels, ayant un anion faiblement nucléophile, montre une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C dans l'air ou dans une atmosphère [46]. Pour des températures supérieures à 400 °C, par analyse calorimétrique différentielle, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée. La nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. Il apparaît que la température de décomposition diminue ( $\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- \approx \text{BF}_4^- >$  ions halogénure) [47] quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente.

La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

### 5.6. Toxicité et dangerosité :

Jusqu'à aujourd'hui la toxicité des LIs est mal connue ; ainsi certaines études ont été entreprises pour évaluer quelques propriétés toxicologiques. Des études systématiques, s'intéressant principalement aux LIs à base imidazolium, ont été entreprises assez récemment. **Ranke et coll** [48], démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du LI est grande. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. En revanche, aucune tendance n'a pu être dégagée quant à l'influence de la nature du cation : imidazolium, pyridinium, ou ammonium quaternaire, même si les cations non-aromatiques paraissent moins toxiques que les cations aromatiques [49].

## 6. Propriété électrochimique des liquides ioniques :

### 6.1. Conductivité :

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de  $10^{-1} \cdot \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  [50]. 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 [51] :

Imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium.

## 6.2. Stabilité électrochimique :

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3V et 5,4V et peuvent atteindre 6V pour des tétraalkylammoniums, qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazolium [52].

Comme cela est bien connu, les valeurs limites, tant anodiques que cathodiques, dépendent fortement du type d'électrode employé [53]. La limite cathodique est due à la réduction du cation organique et la limite anodique à l'oxydation du contre-anion [54].

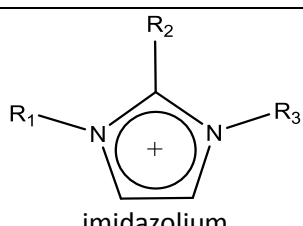
Cependant, **Bonhôte** en 1996 ainsi que **MacFarlane et al.** en 1998 [55,56] montrent également que cette limite correspond à la réduction des protons de l'hétérocycle dans la famille des imidazolium, le proton en position 2 étant le plus facilement réductible selon Dias. [56] Selon cette interprétation, lorsque cette position est substituée par un groupement alkyle non réductible, la limite cathodique est considérablement reculée, ce qui est vérifié expérimentalement : [EMIM<sup>+</sup>] [NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] : 4,1V et [EMMIM<sup>+</sup>] [NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] : 4,7V. La limite anodique, quant à elle, évolue dans le sens correspondant à une oxydation de plus en plus difficile : halogénures < BF<sub>4</sub><sup>-</sup> < PF<sub>6</sub><sup>-</sup> < CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, 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 [56].

## 7. Propriétés de certains liquides ioniques principaux :

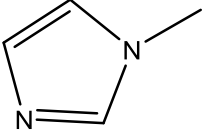
### 7.1. Imidazolium :

**Tableau (II.1) :** Propriétés du liquide ionique imidazolium.

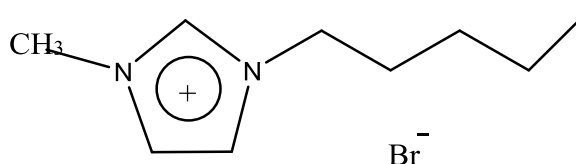
structure	formule	densité	Point d'ébullition	Masse molaire
	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	1,23 g/cm <sup>3</sup>	492,8 °F (256 °C)	68,077 g/mol

## 7.2. 1methyl imidazolium :

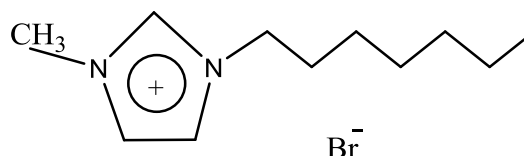
**Tableau (II.2) :** Propriétés du liquide ionique 1methylimidazolium.

structure	formule	densité	Point d'ébullition	Masse molaire
 1-methyl imidazolium	$C_4H_6N_2$	1.03 g/ cm <sup>3</sup>	388,4 °F (198 °C)	82,1 g/mol

## 7.3. Liquide ionique Bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium et Bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium :



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



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

**Tableau (II.3) :** Propriétés des liquides ioniques [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] et [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].

formule	EP à 25 °C	T <sub>f</sub> °C	T <sub>d</sub>	η mPa.s	d g/cm <sup>3</sup>	Rd %
[C <sub>5</sub> MIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	Liquide	-78	275	-	-	90
[C <sub>7</sub> MIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	Liquide	-73	-	-	-	95

## 8. Les applications des liquides ioniques :

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

Quelques exemples d'applications des liquides ioniques dans les domaines de l'électrochimie, la synthèse organique et la catalyse vont être développés.

### 8.1. Applications en électrochimie :

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électro-activité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie...) [57,58].

Pour exemple, **Caja et coll. [59]**, ont montré, dans la recherche des batteries aux ions  $\text{Li}^+$  qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, que les liquides ioniques, utilisés comme électrolyte, permettaient d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel [60]. De plus, leurs domaines d'électro activité peuvent atteindre 4,5 V comparé à 1,2 V pour les électrolytes aqueux et ils offrent une très bonne stabilité thermique et une meilleure solubilité que les composés usuels à base d'ammonium quaternaire.

### 8.2. Applications dans le domaine des procédés de séparation :

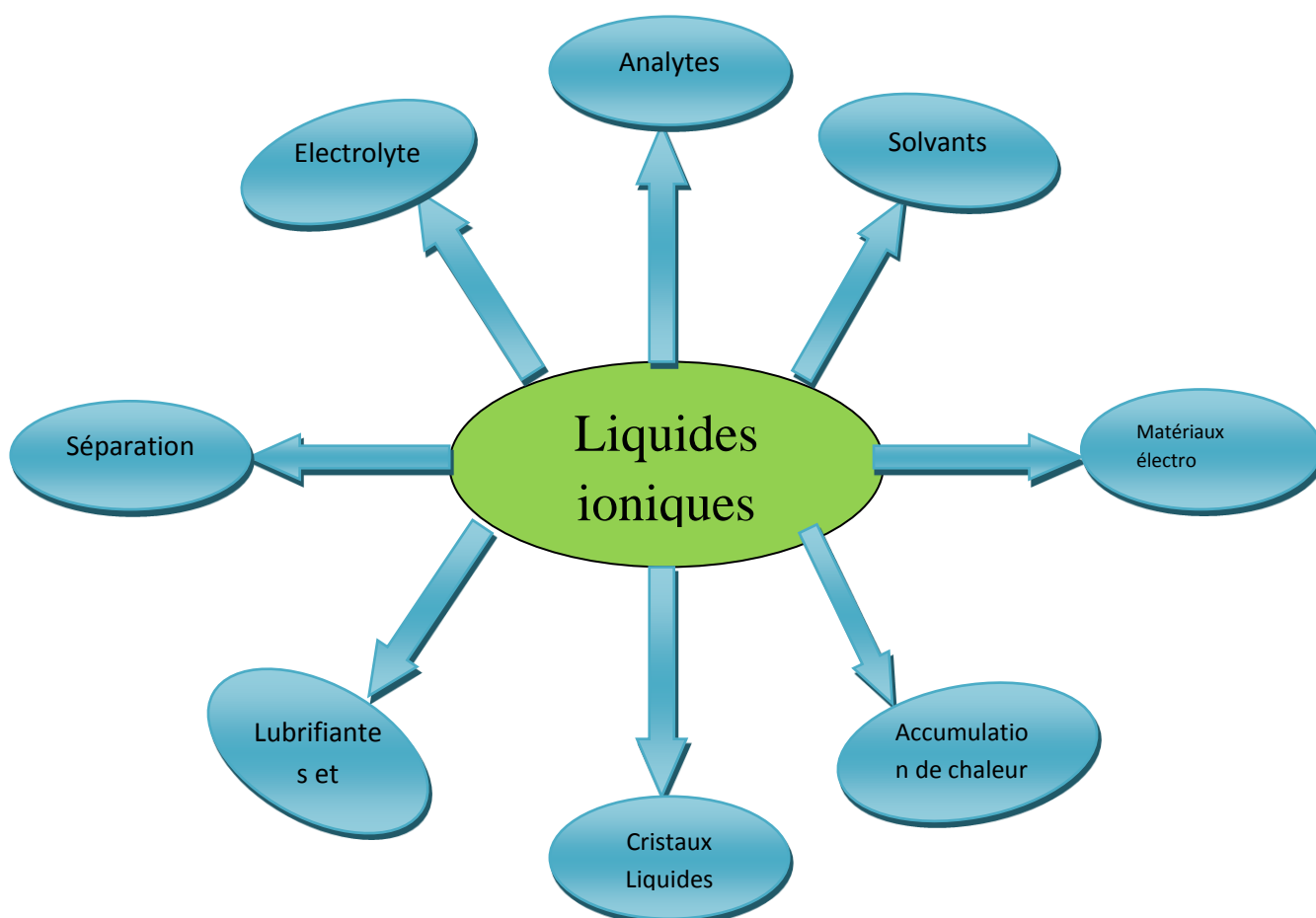
Les propriétés physico – chimiques des liquides ioniques telles que la pression de vapeur négligeable, la non-miscibilité avec d'autres solvants, et la bonne solubilité des composés organiques et inorganiques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique et en font un milieu de choix pour les sciences séparatives (extraction liquide-liquide...) [61,62,63].

### 8.2. Applications en synthèse organique et en catalyse :

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [64,65]. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la régio-sélectivité



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



**Figure (II.5) :** Schéma représentatif de divers applications des liquides ioniques.

### 9. Avantages des liquides ioniques :

-On peut optimiser les caractéristiques des liquides ioniques pour une application donnée avec la modification de la nature du couple anion/cation de ces mêmes liquides ioniques.

-La sélectivité, la vitesse des réactions et le rendement sont souvent meilleurs dans les liquides ioniques.

-On met à profit le non volatilité des liquides ioniques dans de nombreux processus chimiques, car elle garantit notamment une non-exposition des opérateurs aux vapeurs de solvant.

-Les liquides ioniques sont des bons solvants pour les sels et sont immiscible dans d'autres solvants. Ils possèdent une pression de vapeur nulle aux conditions ambiantes et sont donc non-volatiles et permettent d'éviter les problèmes de sécurité et de pollution lié à l'évaporation du solvant.

Le produit organique de la réaction peut être extrait des liquides ioniques dans lesquels sont présent les catalyseurs. Ces derniers peuvent être ainsi séparés des produits et réutilisés. Le procédé de réutilisation du catalyseur et du solvant reste bénéfique pour l'environnement bien que l'extraction nécessite l'utilisation d'un solvant organique. Les liquides ioniques peuvent être fonctionnalisés par l'ajout d'un groupement qui peut augmenter le caractère recyclable d'un liquide ionique.

### **10. Défauts :**

-Les liquides ioniques sont hautement toxiques pour le corps humain [66].

N'étant pas volatiles [67] l'élimination totale d'un nombre de ces composés est très difficile notamment lors du séchage de composés pharmaceutiquement actifs et ceci à cause d'une certaine toxicité cachée.

-Les solvants sont souvent utilisés comme volant thermiques pour sécuriser des procédés industriels, la température du milieu ne dépassant pas le point d'ébullition du solvant. Avec les liquides ioniques, cette barrière n'existe plus et un emballement de réaction est ainsi susceptible d'atteindre une éventuelle température de décomposition des produits formés

De même, en cas de surchauffe, des dégradations du solvant peuvent survenir à la place de son évaporation, pouvant mener à d'autres sous-produits toxiques.

Le prix de revient élevé de ces solvants par rapport aux solvants classiques limite grandement leur utilisation, malgré les possibilités avancées de recyclage.

### **11. Conclusion :**

Cette étude bibliographique a souligné les avantages des liquides ioniques, ses applications dans les différents domaines et leurs propriétés (physiques, chimiques et électrochimiques),

Ces propriétés font que ces milieux commencent à être reconnus comme des solvants à part entière et non plus seulement comme des curiosités de laboratoire. De fait, de très nombreux travaux sont actuellement en cours, ce qui est avéré par le nombre croissant de publications les concernant paraissant dans les revues scientifiques.

## Références bibliographiques

- [01] T. Welton, (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- [02] S. Mallakpour, & M. Dinari, (2012). Ionic liquids as green solvents: progress and prospects. In *Green Solvents II* (pp. 1-32). Springer Netherlands.
- [03] K. R. Seddon, & R. D. Rogers, (2005). *Ionic liquids III: fundamentals, progress, challenges, and opportunities*. American Chemical Society.
- [04] X. Han & D. W. Armstrong, (2007). Ionic liquids in separations. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1079-1086.
- [05] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, & B. Jastorff, (2007). Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chemical Reviews*, 107(6), 2183-2206.
- [06] Y. Traore, (2012). Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodeposition dans les liquides ioniques à température ambiante (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [07] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, second ed., Wiley-VCH, 2008.
- [08] K. M. Docherty, & Jr, C. F. Kulpa, (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.
- [09] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, & G. B. Deacon, (2002). Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444-448.
- [10] K. Fukumoto, & H. Ohno, (2006). Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids. *Chemical communications*, (29), 3081-3083.
- [11] J. Kiefer, J. Fries, et A. Leipertz, (2007), Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids: Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate », *Applied spectroscopy*, vol. 61, no 12, p. 1306–1311.
- [12] W. K. Kwong, & N. A. Moran, (2015). Evolution of host specialization in gut microbes: the bee gut as a model. *Gut microbes*, 6(3), 214-220.
- [13] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salt. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* 1914, 405.
- [14] F. H. Hurley & T. P. Wier, (1951). The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 98(5), 207-212.
- [15] J. S. Wilkes, *Green Chem.* 2002, 4, 73-80.

- [16] J. S. Wilkes, & M. J. Zaworotko, (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965-967.
- [17] A. Berthod, S. Carda-Broch, *l'actualité chimique* 2004, 24.
- [18] K.R. Seddon, A. Stark, A-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 2275.
- [19] A. Noda, K. Hayamizu, M. J. Watanabe, *Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4603-4610.
- [20] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275-2287.
- [21] C. Daguinet, P. J. Dyson, *Organometallics* **2004**, 23, 6080-6083.
- [22] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *Organometallics* **2003**, 22, 4418-4425.
- [23] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P.N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, 439, 831-834.
- [24] P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mroziak, Buszewski, B. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 1483-1491.
- [25] H. Olivier-Bourbigou, C. Vallee, In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005; Vol. 2, pp 413-431.
- [26] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5192-5200.
- [27] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, P. Neta, In *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003; Vol. 377, pp 159-164.
- [28] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Luetzenkirchen, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1726-1733.
- [29] D. Berthier, A. Varenne, P. Gareil, M. Digne, C.-P. Lienemann, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, *Analyst* **2004**, 129, 1257-1261.
- [30] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, R. Wareing, *Green Chem.* **2001**, 3, 33-36.
- [31] L. Jing-fu, J. A. Jonsson, J. Gui-Bin, *Application of ionic liquids in analytical chemistry, Trends in Analytical chemistry*, 24(1), (2005), 1-74.
- [32] T. Welton, *Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chemical Reviews*, 99, (1999), 2071-2083.
- [33] F. Kenta. S. Shiro, I. Shin-ichi, *Liquid structure and conformation of a low viscosity ionic liquid, N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) imide studied by high-energy X-ray scattering. Journal of Molecular Liquids* 143 (2008) 64-69.
- [34] T. Wu, H. Wang, S. Su, C. Lin, *Characterization of ionic conductivity, viscosity, density, and self-diffusion coefficient for binary mixtures of polyethyleneglycol (or polyethyleneimine) organic solvent with room temperature ionic liquid BMIBF4 (or BMIPF6). Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010) 315-325.

- [35] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lictenthaler, *Fluid Phase Equilibria* 2004, 219, 93
- [36] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.* 2001, 3, 156.
- [37] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, & G. B. Deacon, (2002). Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444-448.
- [38] S. Vyazovkin, (1996). A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(2), 95-101.
- [39] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, & R. Wareing, (2001). A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors. *Green Chemistry*, 3(1), 33-36.
- [40] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, & R. D. Rogers, (2000). Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(10), 3596-3604.
- [41] S. Chun, S. V. Dzyuba, & R. A. Bartsch, (2001). Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether. *Analytical Chemistry*, 73(15), 3737-3741.
- [42] G. Li a,b, Qing Zhoub, S. Zhangb, Jianwei Li, Solubilities of ammonia in basic imidazolium ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 297 (2010) 34–39.
- [43] M. Jacob Crosthwaite, F. Joan Brennecke. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions. *Fluid Phase Equilibria* 228–229 (2005) 303–309.
- [44] Z. Jun-Ling, Z. Xiao-gang, X. H. Feng-Ping. Effect of polar solvent acetonitrile on the electrochemical behavior of polyaniline in ionic liquid electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005) 67–71.
- [45] S. Wang, J. Jacquemin, Liquid–liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009) 1206–1214
- [46] P. Bonhote, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168.
- [47] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochim. Acta.* 2000, 357-358, 97.
- [48] J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 58, (2004), 396-404.

- [49] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Boschen, W. R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 9, (2007), 1170-1179.
- [50] R. Hagiwara, Y. Ito, *Journal of Fluorine Chemistry* 2000, 105, 221.
- [51] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, & S. M. S. Chauhan, (2005). Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61(5), 1015-1060.
- [52] C. Chiappe, & D. Pieraccini, (2004). Kinetic study of the addition of trihalides to unsaturated compounds in ionic liquids. Evidence of a remarkable solvent effect in the reaction of  $ICl_2$ . *The Journal of organic chemistry*, 69(18), 6059-6064.
- [53] Z. Cao, & G. Shen, (2007). Theoretical study on ionic liquid based on 1-ethyl-3-methylimidazolium cation and hexafluorophosphate or tetrafluoroborate. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16(4), 428-436.
- [54] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, & Y. Miyazaki, (2000). Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide. *Chemistry Letters*, 29(8), 922-923.
- [55] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, & M. Grätzel, (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [56] J. J. Golding, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B. W. Skelton, & A. H. White, (1998). Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: structure of 1-ethyl-2-methyl-3-benzylimidazolium bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] amide. *Chemical communications*, (15), 1593-1594.
- [57] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002, 182-183, 419.
- [58] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *ChemPhysChem* 2004, 5, 1106.
- [59] J. Caja, T. D. J. Dunstan, D. M. Ryan, V. Katovic, *Proc. Electrochem. Soc.* 2000, 99-41, 150.
- [60] J. Caja, T. D. J. Dunstan, V. Katovic, D. M. Ryan, in : *Proceedings of the 39th Power Sources Conference 2000*, 124.
- [61] A. Berthod, & S. Carda-Broch, (2004). Utilisation des liquides ioniques en analyse. *ACTUALITE CHIMIQUE*, (1), 24-30.
- [62] J. Liu., G. Jiang. J. Åke Jönsson. (2005) Application of ionic liquids in analytical chemistry », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 24, no 1, p. 20-27.
- [63] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, G. T. Wei. (2006), Ionic liquids in analytical chemistry *Analytical Chemistry*, vol. 78, no 9, p. 2892-2902.
- [64] H. Olivier-Bourbigou, & L. Magna, (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182, 419-437.

- [65] M. J. Earle, P. B. McCormac, & K. R. Seddon, (1999). Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures. *Green Chemistry*, 1(1), 23–25.
- [66] S. José. F, RojoRodr. Estimation of toxicity of ionic liquids in Leukemia Rat Cell Line and Acetylcholinesterase enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple lineal regressions. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 182–194.
- [67] X. He, T. Chan, New non-volatile and odorless organosulfur compounds anchored on ionic liquids. Recyclable reagents for Swern oxidation. *Tetrahedron* 62 (2006) 3389–3394.

# **Chapitre III**

## **techniques**

### **expérimentales**



## 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes de préparation et de purification de l'argile brute, ainsi que la méthode de l'organo-modification de bentonite par l'insertion d'espèces chimique organiques (liquides ioniques) entre les feuillets ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

## 2. Traitement d'argile brute

L'argile utilisée est une Bentonite extraite des gisements de Maghnia, le nom commercial de cette argile est « Bentonite de forage » ce matériau présente plusieurs impuretés tels que le quartz, les carbonates, la matière organique...

L'élimination de ces impuretés est difficile du fait de leur étroite association aux argiles, de l'instabilité structurale des smectites sensibles, notamment aux traitements acides et de la mauvaise dispersion des feuillets.

Deux approches ont été expérimentées pour recueillir et épurer les fractions argileuses :

### 2.1. Purification par sédimentation :

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

$$V = \frac{2}{9} \frac{g r^2 (\varphi - \delta)}{\eta} \quad \dots \text{(III.1)}$$

Avec :

$r$  : rayon de la particule supposée sphérique

$\varphi$  : Masse volumique de la particule

$\delta$  : Viscosité de l'eau

$\eta$  : 10 poises à  $T = 20^\circ\text{C}$

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

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

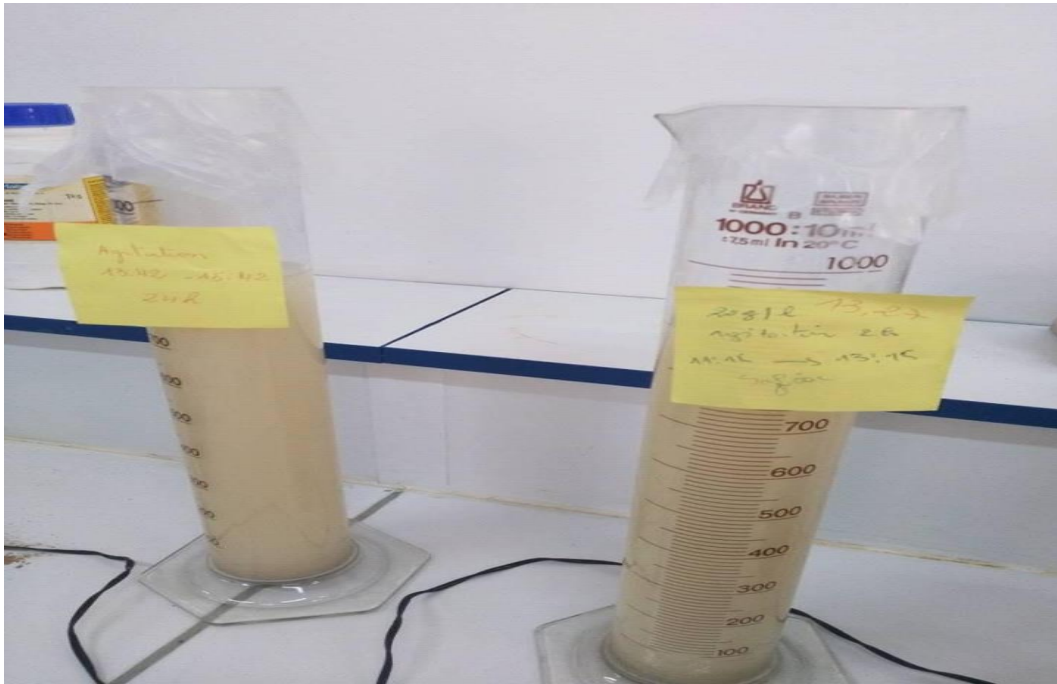
- 1-Concassage des roches de bentonite en morceaux par un mortier.
- 2-Broyage des morceaux de bentonite dans un broyeur.
- 3-Tamissage de la poudre de bentonite.

## 2.2. Préparation à l'échantillonnage

La méthode consiste à prendre 20g d'argile brute dans 1 litre d'eau distillée et agiter la suspension pendant 2 heures, le pH de la suspension est ajusté à 8 par ajout de quelques gouttes de NaOH. La solution est versée ensuite dans une éprouvette de 1 litre et laissée au repos pendant 24 heures, on récupère après la fraction argileuse inférieure à  $2\ \mu\text{m}$  qui se trouve dans la partie supérieure de l'éprouvette [01], (voir le figure III.1). Finalement, la fraction argileuse obtenue est broyée au mortier et tamisée.



**Figure (III.1)** : la mode de purification de la bentonite naturelle.

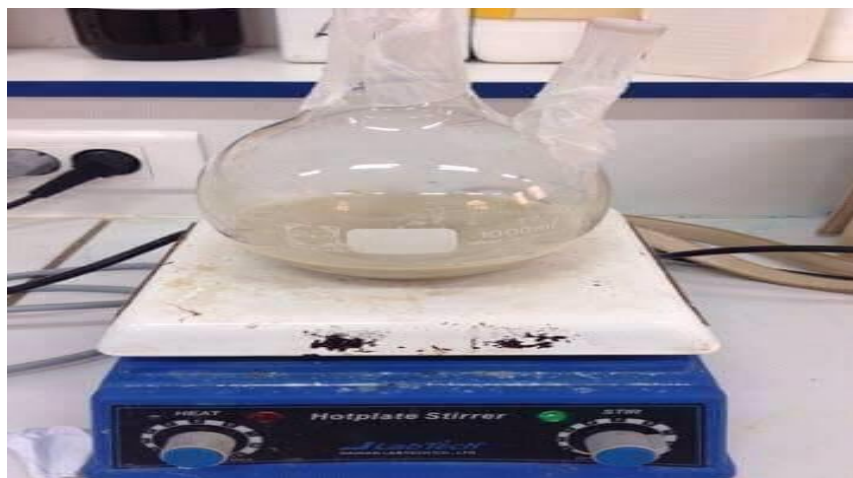


**Figure (III.2) :** Représentation de la Bentonite en suspension.

### 2.3. Traitement chimique de l'argile

Le but du traitement chimique est l'élimination des sulfures de fer, des matières organiques, des hydroxydes et des oxydes d'aluminium.

La quantité récupérée de la partie précédente est dispersée dans 250 ml de l'eau oxygéné ( $H_2O_2$ ) sous agitation magnétique (250tr/min) pendant 2 heures pour éliminer la matière organique. Le mélange est filtré par centrifugation à 3000 tr/min (voir la figure III.3) :



**Figure (III.3) :** Traitement chimique de la bentonite purifiée.

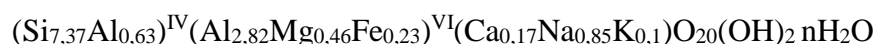
L'argile est activé par une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration est de 0.1M (M=36.46 g/mol, d=1.12kg, p=25%) pendant 3 heures.

Le mélange argile/acide est ensuite séparé par centrifugation. La phase solide est lavée plusieurs fois avec l'eau distillé pour éliminer l'excès du chlore, après ce traitement, la bentonite est séchée à l'étuve à 70°C broyée puis conservée à l'abri de humidité jusqu'à moment de l'utilisation.

**Tableau (III.1) :** Composition chimique de la bentonite d'après la référence [02].

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Perte au feu
65,2	17,25	2,10	3,10	1,20	2,15	0,20	0,20	8,20

### Formule structurale



## 3. Modification de bentonite par les liquides ioniques

### 3.1. Préparation du Complexe bentonite - liquides ioniques

Il y a plusieurs études récentes publiées concernant l'organo-modification des argiles par des liquides ioniques, ces travaux ont été introduits ces liquides dans les galeries interfoliaires pour obtenir des propriétés voisines de celles des charbons actifs [03-06]. Le matériau modifié présente des propriétés importantes telles qu'une grande capacité d'échange cationique et une remarquable adsorption [07].

La modification de l'argile par un liquide ionique se fait par addition d'une quantité précise de l'argile avec le liquide ionique dans un 1 litre d'eau distillée, le mélange est placé sur une table d'agitation avec une oscillation horizontale pendant un temps de contact de 24h, pour l'équilibre entre différentes phases ensuite le mélange est centrifugé puis filtré. suivie par un lavage répété sous vide, pour le but d'éliminer l'excès du liquide ionique sous forme une mousse.

Cette modification a été effectuée avec quatre liquides ioniques, ci-après un tableau qui montre les quantités utilisées.

**Tableau (III.2) :** Mode d'organo-modification de la bentonite.

Liquide ionique	Masse de Liquide ionique	Masse de bentonite	Volume d'eau distillé
[IM]	0.6 g	1.8g	15 ml
[MIM]	2.77g	8.31g	15 ml
[C <sub>5</sub> MIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	1.28g	3.84g	15 ml
[C <sub>7</sub> MIM <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	2.11g	6.33 g	15 ml

[IM] : Imidazole.

[MIM] : 1-méthylimidazole.

[C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] : le bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium.

[C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] : le bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium.

**Figure (III.4) :** Mode de l'organo-modification de la bentonite.**Figure (III.5) :** Mode de filtration des mélanges (bentonite +ILs).

### 3. Techniques de caractérisation

La caractérisation de l'argile modifiée par ces quatre liquides ioniques a été effectuée en se basant sur les méthodes deux méthodes spectroscopiques suivantes :

#### 3.1. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre électromagnétique est généralement divisé en diverses régions où l'on trouve les rayons  $\gamma$ , les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radiofréquences.

La bande spectrale d'infrarouge IR est subdivisée en trois régions :

- **Proche IR** :  $12500 \text{ cm}^{-1}$  -  $4000 \text{ cm}^{-1}$
- **IR moyen** :  $4000 \text{ cm}^{-1}$  -  $400 \text{ cm}^{-1}$
- **IR lointain** : inférieur à  $400 \text{ cm}^{-1}$

Une investigation spectroscopique d'infrarouge est choisie pour l'estimation des interactions des groupes fonctionnels de la bentonite avec les liquides ioniques pour plusieurs raisons [1,2] :

- La technique est très sensible à la dynamique de la molécule, elle permet néanmoins de suivre très facilement les modifications apportées sur la structure de cette argile.
- Elle est capable d'étudier l'influence du changement cristallin à travers les fréquences vibrationnelles des fonctions mises en jeu.
- C'est une technique d'utilisation abordable, rapide, non destructive pour l'échantillon.

#### a. Principe et appareillage

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR a pour avantage une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition des données particulièrement élevées.

Ces avantages sont compensés par la complexité des appareils et leur coût élevé.

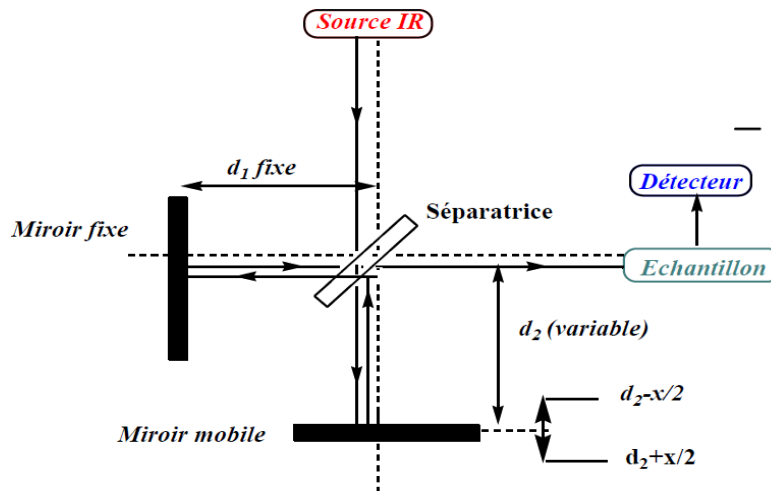
La partie la plus importante d'un spectromètre FTIR est l'interféromètre, basé sur le modèle réalisé par Michelson en 1891, il est constitué par [3,4] :

- Une source IR.
- Deux miroirs l'un fixe, et l'autre mobile.
- Une lame séparatrice placée au centre du montage.
- Un indicateur.

La figure (III-6) présente l'appareil FTIR, le faisceau IR provenant de la source frappe une lame séparatrice semi-réfléchissante. Il est divisé en deux, une moitié est déviée sur un miroir



fixe, l'autre sur miroir mobile. Ces deux faisceaux sont réunis sur la séparatrice, impose au faisceau une différence de marche  $x$  connue, puis ils entrent en interférences. Après avoir traversé l'échantillon, le signal optique est recueilli sur le détecteur, son intensité est fonction de la différence de marche  $x$ , l'interféro gramme est à nouveau traduit en un spectre par une opération dite transformation de Fourier [3,5]



**Figure (III. 6) :** Le principe de fonctionnement d'un appareil FTIR.

Les mesures FTIR ont été réalisées à l'Université de Djilali Liabes (Sidi Belabbes) à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de Fourier modèle SHIMADZU fonctionnant dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines, ces pastilles sont obtenues par pression de 10 tonnes/ $\text{cm}^2$  sur l'échantillon pendant deux minutes.



**Figure (III.7) :** Appareil de spectromètre I.R.

### 3.2. Mesure par spectroscopie diélectrique

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

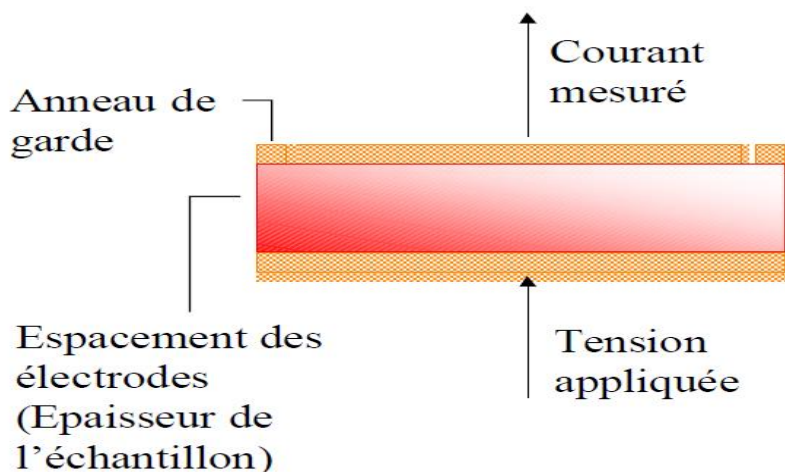
#### b. Principe de la mesure par spectroscopie diélectrique

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 [6], le courant de diffusion est négligeable devant les autres courants

$$J(t) = \sigma_0 E(t) + \frac{dD(t)}{dt} \dots \text{(III.2)}$$

$\sigma_0$ : Représente la conductivité qui correspond au courant de conduction.

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



**Figure (III.8)** : Montage de l'échantillon entre les électrodes.



Les mesures diélectriques sont réalisées à L'université Ibn Khladoun de Tiaret à l'aide d'une impédance mètre de type GWINSTEK, LCR-821 sur les six échantillons :

- Argile naturel.
- Argile purifiée.
- Argile+ Imidazole [IM].
- Argile+1-méthylimidazole [MIM].
- Argile + bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [ $C_5MIM^+$ ] [ $Br^-$ ].
- Argile+ bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [ $C_7MIM^+$ ] [ $Br^-$ ].

L'échantillon a un aspect solide sous formes des pastilles, il doit être mis entre deux électrodes.

On fait varier la température de 260 à 380 K ; par un pas de mesure égale 5 K, la programmation en température est assurée par un régulateur. vitesse de rampe : 5 K/min.



**Figure (III.9) :** Régulateur thermique relié avec l'impédance mètre GWINSTEK, LCR-821.

#### **4. Conclusion**

Dans cette partie, nous présentons la méthode de préparation des bentonites modifiées par le procédé d'organo-modification, puis les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation.

Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le chapitre qui suit.

**Références bibliographiques**

- [1] H. Belarbi. thèse de doctorat (étude par relaxation diélectrique du système eau-montmorillonite) 1997 .p11
- [2] H. Khalaf, O. Bouras, et V. Perrichon, « Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite », *Microporous Materials*, vol. 8, n° 3, p. 141–150, 1997.
- [3] G. Lagaly, M. Ogawab, I. Dékány, « Clay mineral–organic interactions », *Developments in Clay Science*, vol5, p. 435-505, 2013.
- [4] A. Zazoua, I. Kazane, N. Khedimallah, C. Dernane, A. Errachid, et N. Jaffrezic-Renault, « Evidence of ammonium ion-exchange properties of natural bentonite and application to ammonium detection », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, n° 8, p. 5084–5089, 2013.
- [5] L. I. Min, W. Li, J. CHEN, Y. JIANG, et W. WANG, « Adsorption performance and mechanism of bentonite modified by ammonium bromide for gas-phase elemental mercury removal », *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 42, n° 10, p. 1266–1272, 2014.
- [6] Z. Li, W.-T. Jiang, P.-H. Chang, G. Lv, et S. Xu, « Modification of a Ca-montmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal », *Journal of hazardous materials*, vol. 270, p. 169–175, 2014.
- [7] Z. Luo, M. Gao, Y. Ye, et S. Yang, « Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of Gemini surfactants: Characterization and application in methyl orange removal », *Applied Surface Science*, vol. 324, p. 807–816, 2015.
- [8] A. Piccolo, F. J. STEVENSON, (1982) Infrared spectra of  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  complexes of soil humic substances. *Geoderma*, 27, 195-208.
- [9] F. Rouessac, C. Rouessac, (1996) Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes. Ed. DUNOD.
- [10] R. Silverstein, F. Webster, (1998) Spectrometric identification of organic compounds. 6ème éd. John Wiley.
- [11] H. H. Willard, L. L. Jr. Merritt, J. A. Dean, F. A. Jr. Settle, (1981) Instrumental Methods of Analysis. 6th Ed, Belmont, CA: Wadworth Publishing.
- [7] M. Dalibant, L. Servant, (2000) Spectroscopie dans l'infrarouge. Technique de l'ingénieur, P2845.
- [8] R. FOURNIE et R. COELHO, “Diélectriques Bases théoriques”, Techniques de l'ingénieur, D 2300, 2001.

# Résultats et discussions

# Partie 01

## IV. Interprétation des résultats IR

### 1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les principales caractéristiques des spectres infrarouges avant et après la modification de la bentonite par les liquides ioniques, et nous avons souhaité de confirmer l'intercalation de ces liquides ioniques dans la distance réticulaire.

Les mesures IRTF ont été réalisés à l'Université de Djilali Liabes à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de Fourier modèle SHIMADZU fonctionnant dans un domaine de nombre d'onde allant de 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines, ces pastilles sont obtenues par pression de 10 tonnes/ $\text{cm}^2$  sur l'échantillon pendant deux minutes.

Les spectres sont représentés sur les figures (IV.1, 2, 4, 5 et 6), on remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines ainsi que celle de la matière organique.

### 2. Interprétations des spectres :

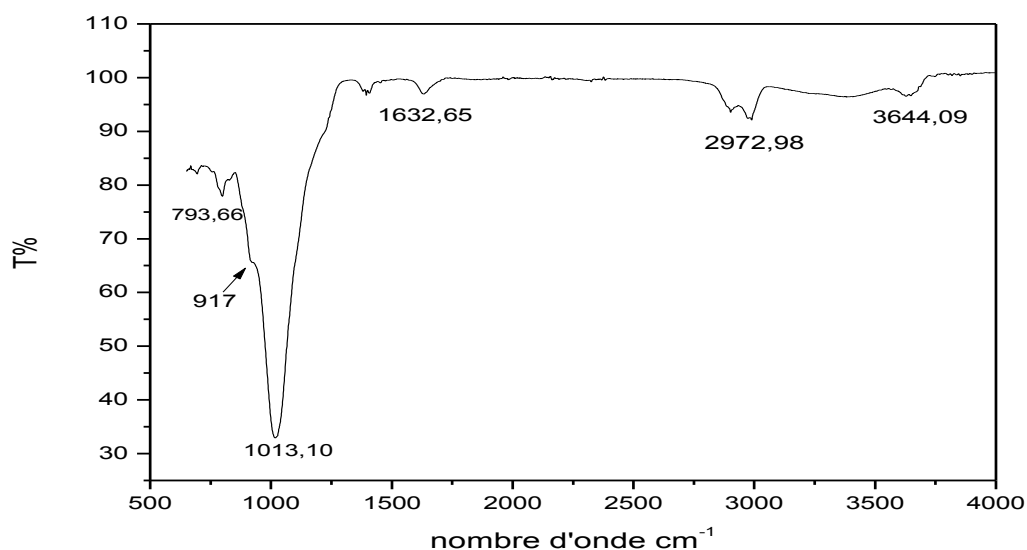
#### 2.1. Interprétation du spectre de la bentonite naturelle :

La figure (IV-1) montre le spectre infrarouge dans la région spectrale 600- 4000  $\text{cm}^{-1}$  de la bentonite naturelle. L'examen de ce spectre montre la présence de trois régions :

##### Région OH

-Nous observons une bande dans le domaine situé entre 3200  $\text{cm}^{-1}$  et 3800  $\text{cm}^{-1}$ , exactement vers 3644.09  $\text{cm}^{-1}$  et une bande dans le domaine situé entre 1600  $\text{cm}^{-1}$  et 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

Ces deux bandes sont correspond à la vibration du groupement hydroxyle (OH) et au mode de vibration d'élongation de l'eau interfoliaire (l'eau de constitution).



**Figure (IV.1) :** Spectre infrarouge de la bentonite naturelle.

### Région Si-O :

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- La bande qui s'étale entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  est centrée vers 1013.10  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation des liaisons (Si - O).
- La liaison M-OH la bande située à 917  $\text{cm}^{-1}$ , selon la littérature [2], cette bande représente la vibration de déformation du groupement (AlAlOH).

### Région Si-O-M (M=Al, Mg, Fe) :

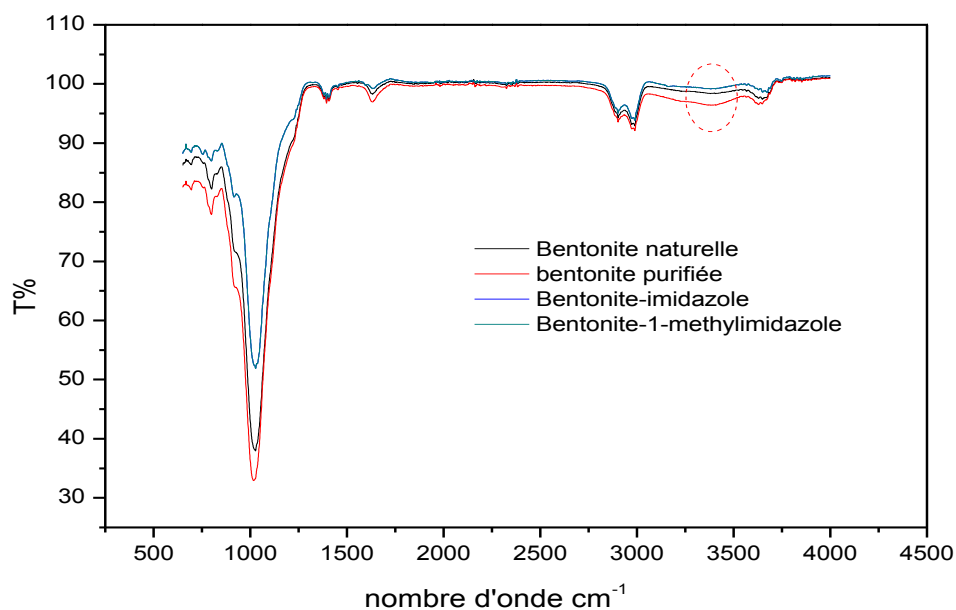
- La bande située à 793.66  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de déformation des liaisons (Si-O-Al).
- Finalement, l'allure de bande qui s'étale vers 2972.98  $\text{cm}^{-1}$ , est attribuée aux vibrations de déformation des traces de groupes  $\text{CH}_3$  de la matière organiques existe sous forme impureté.

**Tableau (IV.1) :** Détails du de spectre IR de la bentonite naturelle.

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	VIBRATION
3644.09	Mode de vibration d'élongation de OH du groupement hydroxyde et OH de l'eau
1632.65	Mode de vibration de déformation de l'eau interfoliaire
1013.10	Mode de vibration de la liaison Si-O
917.3	Mode de vibration de déformation du groupement Al-Al-OH
763.66	Mode de vibration de déformation du Si-O-Si

### 2.1. Interprétation du spectre de la bentonite de la bentonite naturelle, purifiée, bentonite-imidazole et la bentonite-1-methylimidazole :

Sur la figure (IV.2) nous avons donné le spectre IR de la bentonite naturelle avec celle de purifiée et celle modifiée par les molécules imidazole et 1-methylimidazole.



**Figure IV.2 :** Spectre infrarouge de la bentonite naturelle, purifiée, bentonite-imidazole et la bentonite-1-methylimidazole.

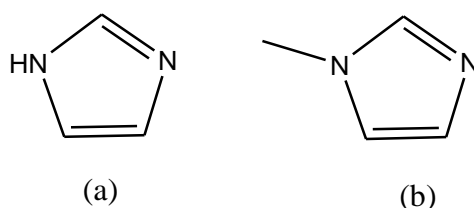
Par comparaison de ces spectres, on constate que :

-Un passage de la bentonite naturelle vers l'échantillon purifiée et celle modifiée par les molécules imidazole et le 1-methylimidazole, on observe une augmentation remarquable et



importante de l'intensité des bandes correspondant à la vibration d'élongation de OH du groupement hydroxyle (OH) située vers  $3582\text{ cm}^{-1}$  dans la bentonite purifiée, ceci s'explique par la présence des molécules d'eaux pendant le lavage.

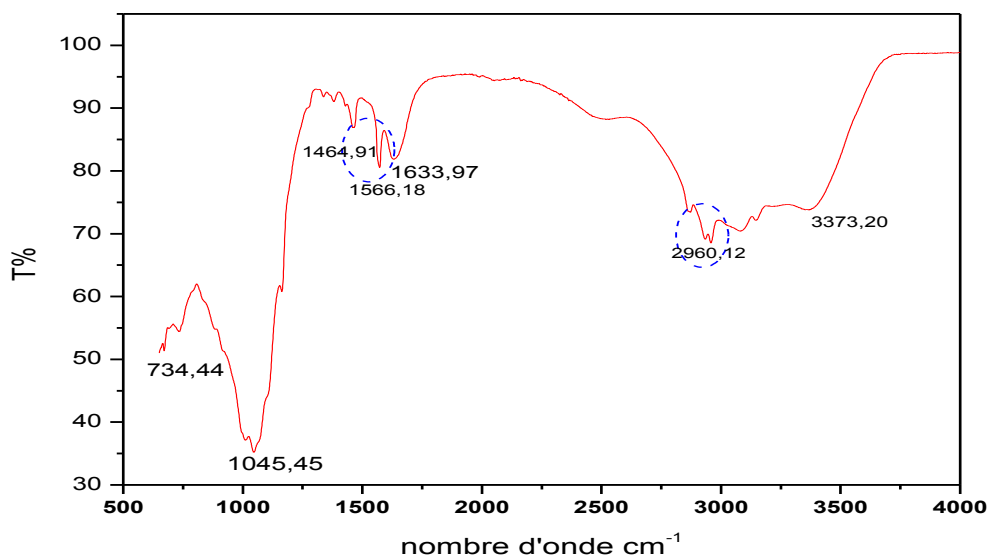
Pour toute la gamme de nombres d'onde enregistrés, aucune variation significative n'a été observée pour ces quatre spectres. Ce qui montre que ces deux liquides ioniques ne sont pas adsorbés par la bentonite. En fait, ces deux précurseurs ne présentent aucune charge (voir les structures ci-après) :



**Figure IV.3 :** Structures des ILs ; (a) imidazole, (b) : 1-méthylimidazole.

### 2.3. Interprétation du spectre de la bentonite modifié par le $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ :

Sur la figure (IV.4) nous avons donné le spectre IR de la bentonite modifié par le  $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ , l'examen de ce spectre montre les bandes d'absorptions suivantes :

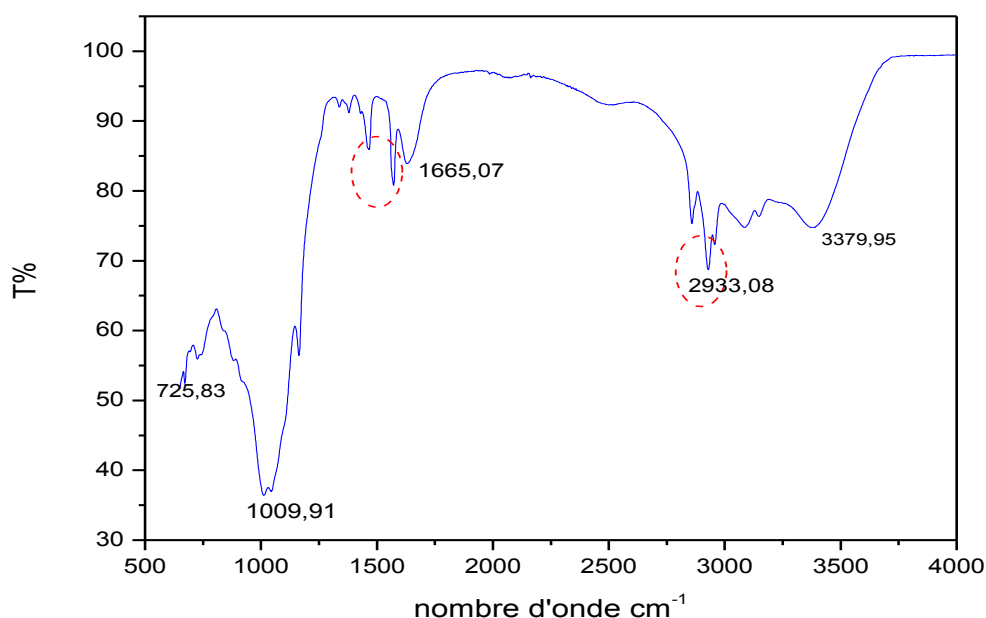


**Figure IV.4 :** Spectre infrarouge de la bentonite modifié par le du bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium  $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ .

Les bandes caractéristiques de cette bentonite modifiée par le  $[C_5MIM^+][Br^-]$  sont :

- Une bande  $734.44\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison Al-Al-OH [5].
- La bande intense située entre  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1045.45\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- La bande située à  $2960\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations d'élongations des liaisons C-H dans la chaîne hydrocarbonée de  $[C_5MIM^+][Br^-]$ .
- Les bandes situées entre  $1450\text{ à }1650\text{ cm}^{-1}$  sont attribuée aux vibrations d'élongations de liaison C=C de noyau imidazole.

#### 2-4-Interprétation du spectre de la bentonite modifiée par le $[C_7MIM^+][Br^-]$

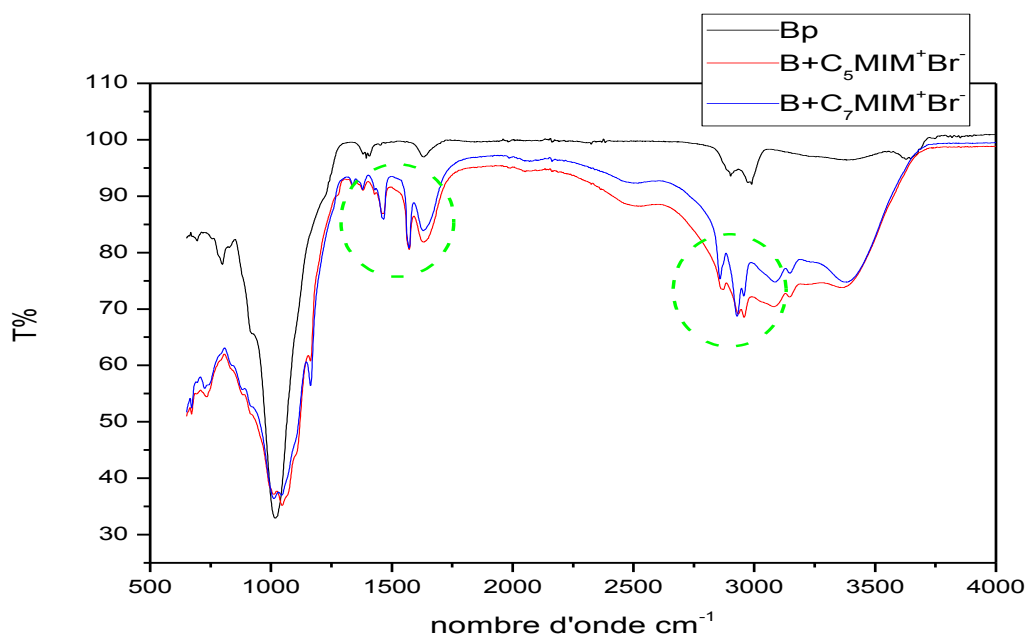


**Figure (IV.5) :** Spectre infrarouge de la bentonite modifiée par le bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium  $[C_7MIM^+][Br^-]$ .

De manière plus générale l'analyse du spectre infrarouge de la bentonite modifiée par  $[C_7MIM^+][Br^-]$  est très similaire par rapport à la bentonite modifiée par  $[C_5MIM^+][Br^-]$ .

- La bande qui s'étale environ  $1600\text{ cm}^{-1}$  due à allongements de liaison O-H de l'eau de constitution.
- La bande intense (forte) à  $3379\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique [6].
- La bande forte de liaison Si-O située à  $1009.91\text{ cm}^{-1}$  due à la déformation de liaison Si-O-Al.
- Apparition des bandes fines entre  $2850\text{ et }3000\text{ cm}^{-1}$  due à vibration d'élongation asymétrique de liaison C-H dans la chaîne hydrocarbonée de  $[C_7MIM^+][Br^-]$ .

### 3. Etude Comparative :



**Figure (IV.6) :** Superposition des différents spectres IR.

D'après la figure (IV.6), nous constatons qu'il n'y a pas juste les bandes caractéristiques de la bentonite mais également l'apparition des nouvelles bandes relatives aux liquides ioniques insérés dans la bentonite confirmant la réalité de l'intercalation de ces deux ILs dans les galeries interfoliaires.

Les bandes caractéristiques de la bentonite :

- La bande de  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $1700\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [6].
- Entre  $3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ , une bande correspond aux vibrations de valence de la liaison O–H de l'eau de constitution [7].
- Les vibrations de valence de la liaison Si-O-Si située à  $1033\text{ cm}^{-1}$  et  $1029\text{ cm}^{-1}$ .
- Les vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg de la couche octaédrique située vers  $500\text{ cm}^{-1}$ -  $468\text{ cm}^{-1}$  [6-8].

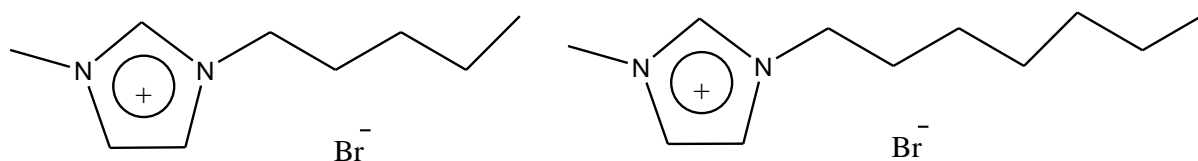
Les bandes de vibration d'intercalation des liquides ioniques :

- Allongement des liaisons C-H de la chaîne hydrocarbonée de  $2800\text{ cm}^{-1}$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$ .
- Allongement de C=C du cycle imidazole de  $1450$  à  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

Les phénomènes ainsi observés peuvent être discutés comme suivant :

Les deux liquides ioniques le bromure de 1-bentyl-3-méthylimidazolium [ $\text{C}_5\text{MIM}^+$ ] [ $\text{Br}^-$ ] et le bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [ $\text{C}_7\text{MIM}^+$ ] [ $\text{Br}^-$ ] présentent sous forme des

molécules charge positivement (groupement imidazolium) et négativement (anion bromure) (voir le figure IV.7).



**Figure IV.7 :** Structures des ILs ; (a) 1-bentyl-3-méthylimidazolium [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>], (b) : le bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].

En fait, les ions H<sup>+</sup> échangeables se trouvant déjà dans la bentonite traitée comme cations compensateurs, donc, dans le premier cas ; on constate que les deux liquides ioniques précurseurs, considérés comme des molécules neutres et pratiquement n'adsorbent pas dans les galeries interfoliaires de la bentonite, ce qui montre les observations déjà discutées précédemment (Figure IV.2).

Dans le deuxième cas, les spectres IR des deux liquides ioniques le bromure de 1-bentyl-3-méthylimidazolium [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] et le bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] montrent un changement très remarquable, en fait, on observe réellement des bandes confirment l'intercalation, ceci s'explique par l'échange entre les cations compensateurs et les cation de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] et le bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] respectivement, ces derniers sont responsables à cette échange. D'autres termes, le comportement de groupement imidazolium cationique dans ce cas développent une échangeabilité avec les cations compensateurs [7-8]. Par conséquent, La capacité d'échange interne de la bentonite vers ces deux ILs ; [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] et [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans les deux structures, la bentonite et le liquide ioniques.

**Remarque :** L'insertion de liquides ioniques entre les feuillets de la bentonite se traduit par le déplacement des distances inter lamellaires d<sub>001</sub>, normalement s'effectuée par la diffraction des rayons X, mais malheureusement, nous n'avons pas eu accès à cette technique.

**Conclusion :**

Dans cette partie de ce travail, l'analyse par spectroscopie IR dans la gamme de [600-4000  $\text{cm}^{-1}$ ], nous a permis d'expliquer l'influence des fonctions principales des quatre liquides ioniques sur la structure de la bentonite.

Les résultats obtenus dans le cas des deux précurseurs, [MIM] et [1-MIM], qui sont totalement des espèces électriquement neutres, l'absence totale de la charge montre que ces deux ILs ne sont pas adsorbés par la bentonite.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'effet de la charge cationique, les résultats obtenus nous ont permis de montrer cet effet sur le phénomène d'intercalation, en fait, l'apparition des nouvelles bandes vers 2960 et 1566  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du  $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$  et 2933 et 1541  $\text{cm}^{-1}$  dans le  $[\text{C}_7\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$  indiquent réellement l'insertion de ces deux liquides ioniques dans l'espace inter lamellaire dans notre argile.

### Références bibliographiques

- [1] Mémoire de MASTER, Houacine Mohamed Abdelbasset « Etude Spectroscopique et Dielectrique d'Une Bentonite à base Liquides Ioniques » Université Moulay Tahar de Saida Soutenu le 24 / 06/ 2015.
- [2] Kim, N. H., Malhotra, S. V., & Xanthos, M. (2006). Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. *Microporous and mesoporous materials*, 96(1), 29-35.
- [3] N.H. Kim, M.S. Thesis, Department of Chemical Engineering, New Jersey Institute of Technology, Newark, NJ, 2006.
- [4] Thèse de doctorat, Cherifa hakima MEMOU « Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux composites  $\beta$ -CD-p4VP-bentonite application à la rétention des polluants organiques » Université AboubekerBelkaid de Tlemcen, soutenu 2014.
- [5] Katsyuba, S. A., Zvereva, E. E., Vidiš, A., & Dyson, P. J. (2007). Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(2), 352-370.
- [6] Mmoire de MASTER, MOUAZIZ Soumia « Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium – Application à l'adsorption du bleu Telon.
- [7] Kim, N. H., Malhotra, S. V., & Xanthos, M. (2006). Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. *Microporous and mesoporous materials*, 96(1), 29-35.
- [8] Reinert, L., Batouche, K., Lévêque, J. M., Muller, F., Bény, J. M., Kebabi, B., & Duclaux, L. (2012). Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: characterisation and thermodynamic calculations. *Chemical engineering journal*, 209, 13-19.

# Partie 02

## 1. Introduction

Au niveau moléculaire, l'incorporation des liquides ioniques dans une argile contribue à des modifications des interactions intermoléculaires établies entre la structure du liquide ionique et la structure d'aluminosilicates de la bentonite [1-3]. A cet égard, l'investigation des supports argileux à base des liquides ioniques par la spectroscopie diélectrique est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ces propriétés diélectriques décrivent la capacité qu'ont les charges à se déplacer dans le mélange argile-liquide ionique lorsqu'une force externe est appliquée. Par conséquent, on distingue deux types de mouvement : celui des charges libres (décrit par la conductivité) et celui des charges liées (décrit par la permittivité diélectrique) [4].

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux de la dépendance des propriétés diélectriques en fonction de la température à différentes fréquences ; ces propriétés étudiées à travers des grandeurs mesurées (conductivité, constante diélectrique ou permittivité (réelle et imaginaire), nous étudierons l'évolution de ces propriétés et nous discuterons les changements observés dans le comportement diélectrique avant et après l'intercalation des liquides ioniques dans la bentonite dans la gamme de fréquence appliquée pour tirer des conclusions portées généralement sur l'effet de l'ajout de liquide ionique dans l'argile sur les paramètres cités auparavant.

## 2. Variation de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences :

La permittivité, plus précisément permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué [5]. Dans cette partie nous présentons les figures de l'évolution de la permittivité réelle et imaginaire en fonction de température à des différents fréquences des six échantillons (bentonite naturelle, purifiée et celle modifiée par les quatre liquides ioniques).

D'après ces deux figures (IV.6 - 7), nous observons d'une manière générale que la permittivité réelle augmente considérablement avec l'augmentation de la température sur tout à partir des températures égale  $T = 47 \text{ }^\circ\text{C}$ , par contre dans un échèle fréquentiel, cette permittivité diminuée lorsqu'on augmente la fréquence.



2.1. L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température de l'argile naturelle et purifiée

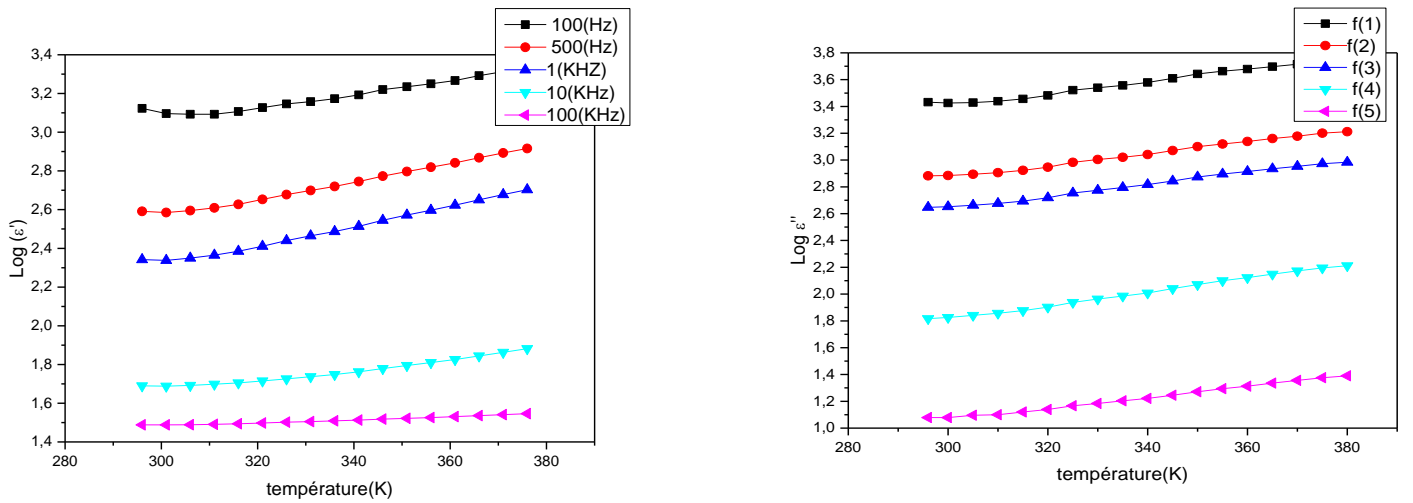


Figure (IV.1) : Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour la bentonite naturelle .

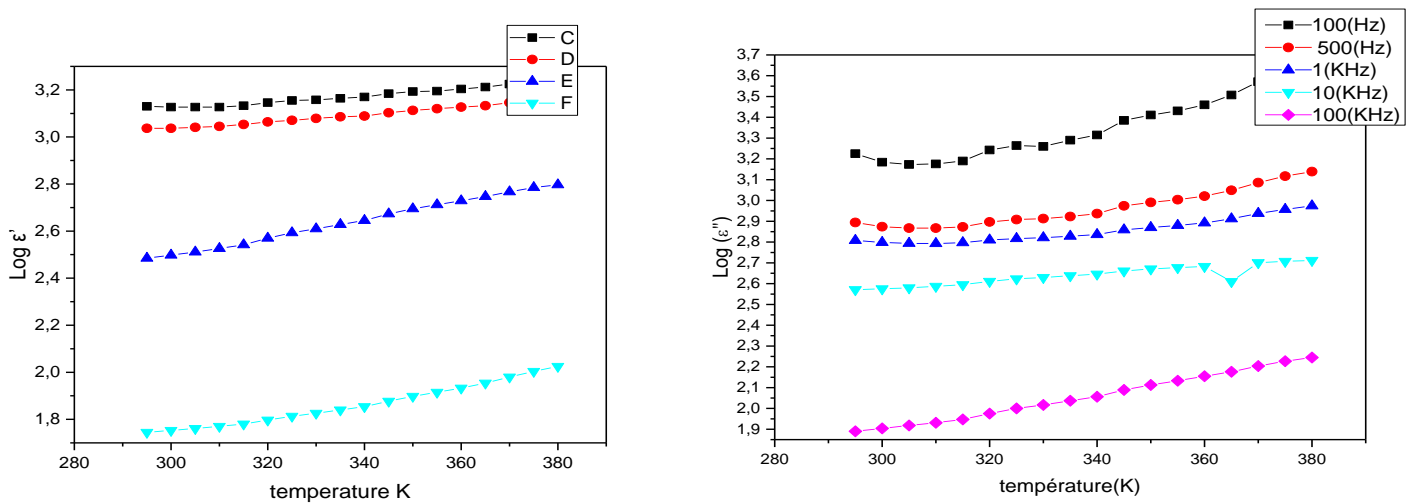


Figure (IV.2) : Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour la bentonite purifiée.

Après l'étape de purification de la bentonite, à une fréquence égale à 10 KHz, une lecture des données spectrales montre que la bentonite purifiée présente des permittivités imaginaires ( $\epsilon''$ ) supérieures par rapport à la bentonite naturelle, cette drastique augmentation est dû à l'effet des molécules d'eaux qui restent dans l'échantillon au cours du lavage [6]. Cette

remarque a été montré par plusieurs travaux dans la littérature, ces travaux montrent que les molécules d'eaux à un effet significatif sur les propriétés diélectriques [7-15].

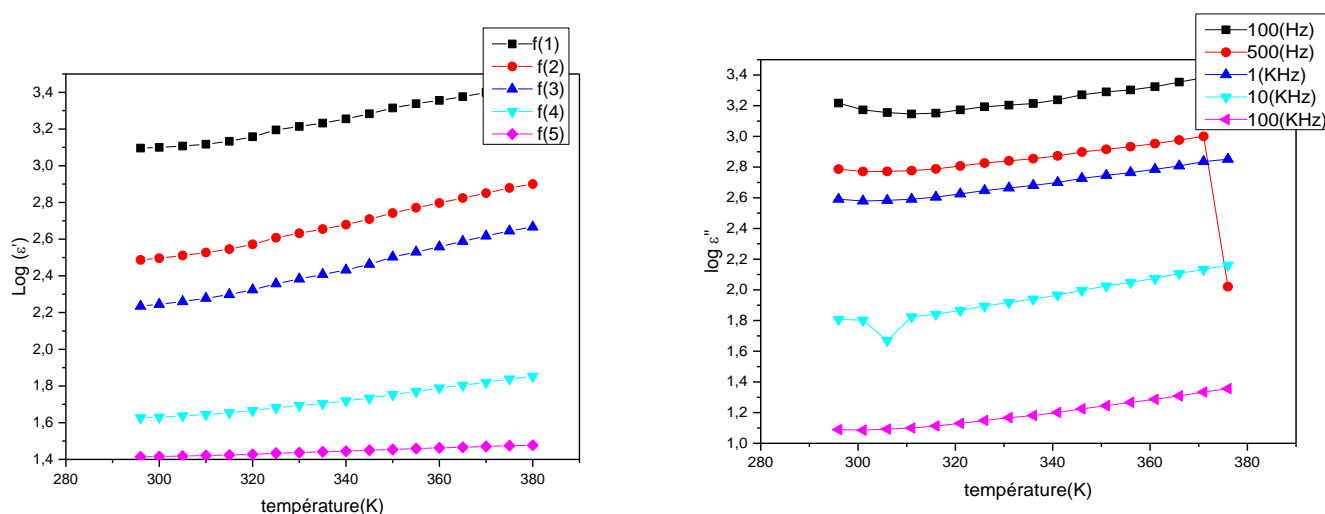
En ce qui concerne le comportement en fréquence de la permittivité imaginaire ( $\epsilon''$ ), les deux bentonites naturelle et purifiée ont la même réponse avec une augmentation sensible pour l'échantillon purifiée dans certaines fréquences ( $f=100$  kHz). À 100 Hz, la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique atteignent des valeurs élevées. À très hautes fréquences (100 KHz), la partie réelle atteint une valeur limite, tandis que la partie imaginaire continue à croître.

## 2.2. L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour ([B] + [IM]) et ([B] + [MIM])

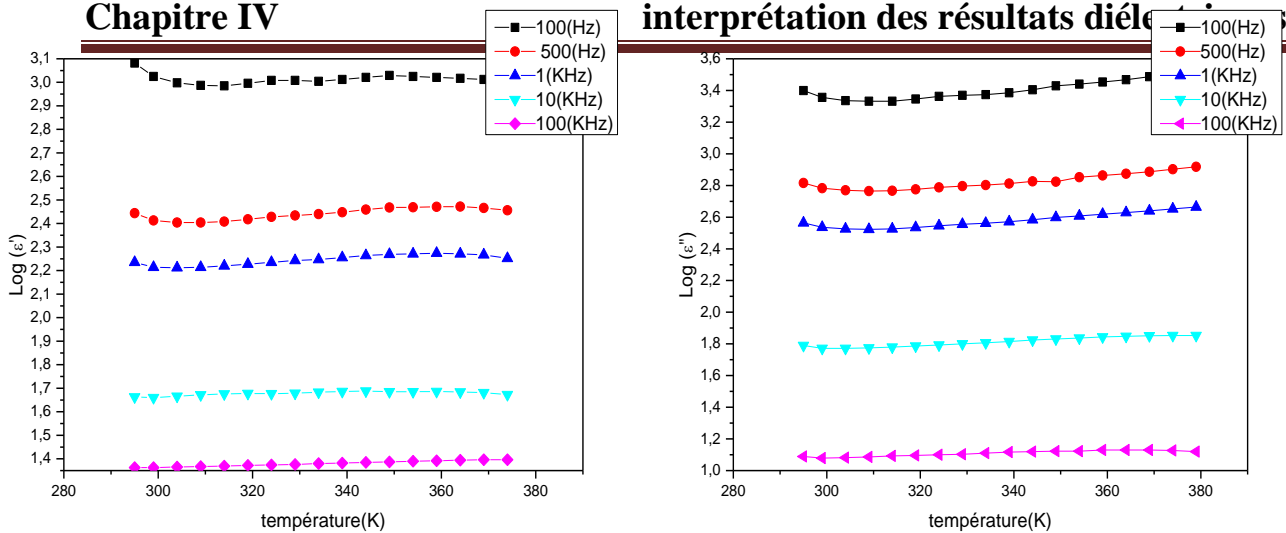
Les figures suivantes illustrent les variations des permittivités réelles ( $\epsilon'$ ) et imaginaires, ( $\epsilon''$ ) en fonction de la température à différentes fréquences pour la bentonite modifiée par les deux précurseurs imidazoles et 1-méthylimidazole.

D'après ces figures, il s'ensuit que :

La bentonite modifiée par imidazole présente les mêmes valeurs des permittivités réelles ( $\epsilon'$ ) et imaginaires, ( $\epsilon''$ ) comparant avec celles de la bentonite naturelle et purifiée. Ces effets sont visibles dans toute la gamme de fréquence. Cependant, lors de la montée en température, cette dernière reste presque constante dans la bentonite modifiée par 1-méthylimidazole. En augmentant la fréquence, on identifie clairement une diminution importante de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) et imaginaire ( $\epsilon''$ ).



**Figure (IV.3) :** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [IM]).

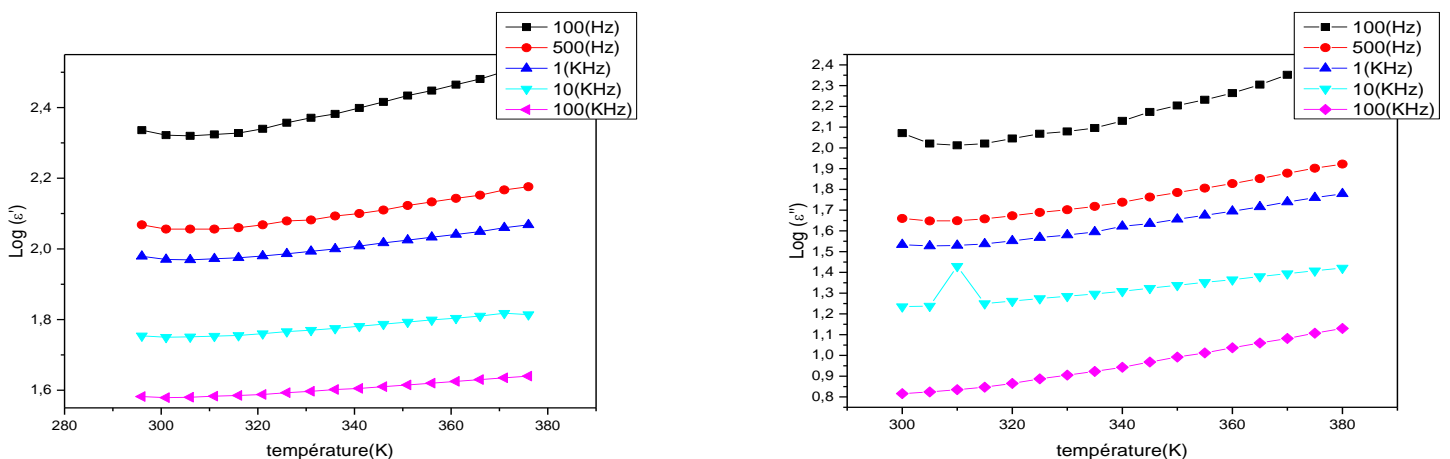


**Figure (IV.4) :** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [MIM]).

Ces résultats montrent que les deux liquides ioniques le imidazole et 1-méthylimidazole ne sont pas adsorbé par les feuillets argileux, en fait, les valeurs affichés dans les données spectrales n'indiquent pas une réelle influence de l'ajout de ces deux précurseurs dans la bentonite. Sauf, quelques variations relative et due à la présence de l'eau qui perturbe ces mesures. Les analyses IR ont également confirmé ces constats.

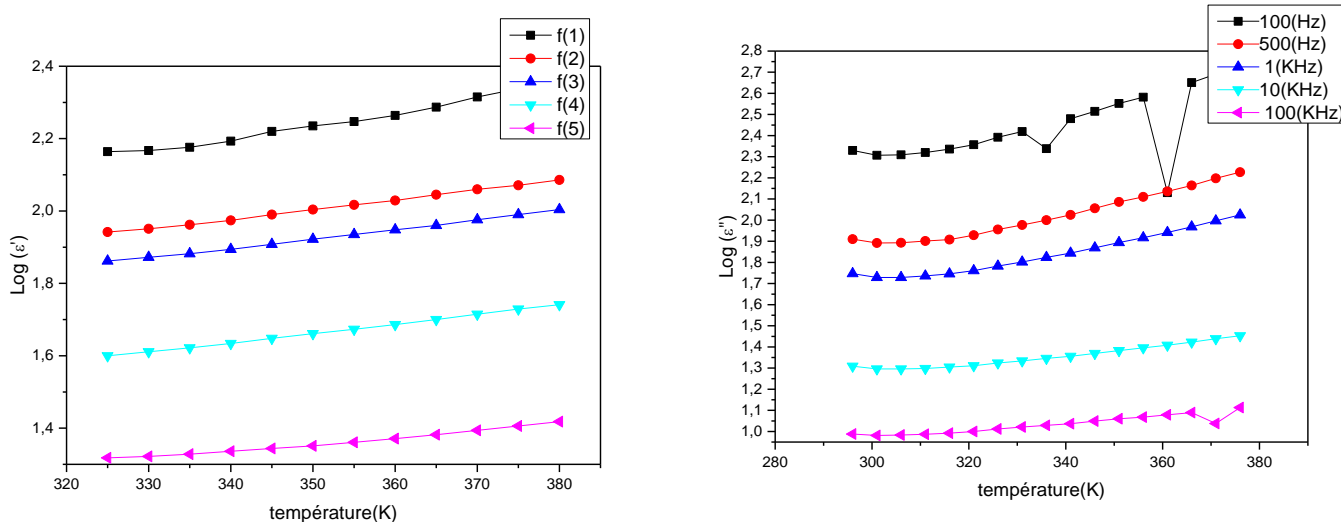
### 2.3. L'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour ([B] + [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]) et ([B] + [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>])

Les figures (IV.5) et (IV.6) présentent les spectres de la constante diélectrique (partie réelle et partie imaginaire) pour les deux ILs, le bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] et le bromure de 1-heptyl-3-méthylimidazolium [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>].



**Figure (IV.5) :** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]).

Ces figures (IV.5) (a) et (b) montrent que les parties réelles et imaginaires du constant diélectrique sont des fonctions croissantes de la température sur tout dans les basses fréquences.



**Figure (IV.6) :** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) (a) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) (b) en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]).

Afin de mieux comprendre les changements observés dans les paramètres diélectriques (la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) et imaginaire ( $\epsilon''$ )), nous avons reporté l'évolution de la partie réelle  $\sigma'(\omega)$  de la permittivité à une fréquence égale 500 Hz pour des températures égale 53 °C et 103°C. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau suivant :

**Tableau (IV.2) :** Variation de la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) pour  $f= 500\text{Hz}$  et pour deux températures  $T= 500\text{ °C}$  et  $T= 103\text{ °C}$  pour tous les liquides ioniques.

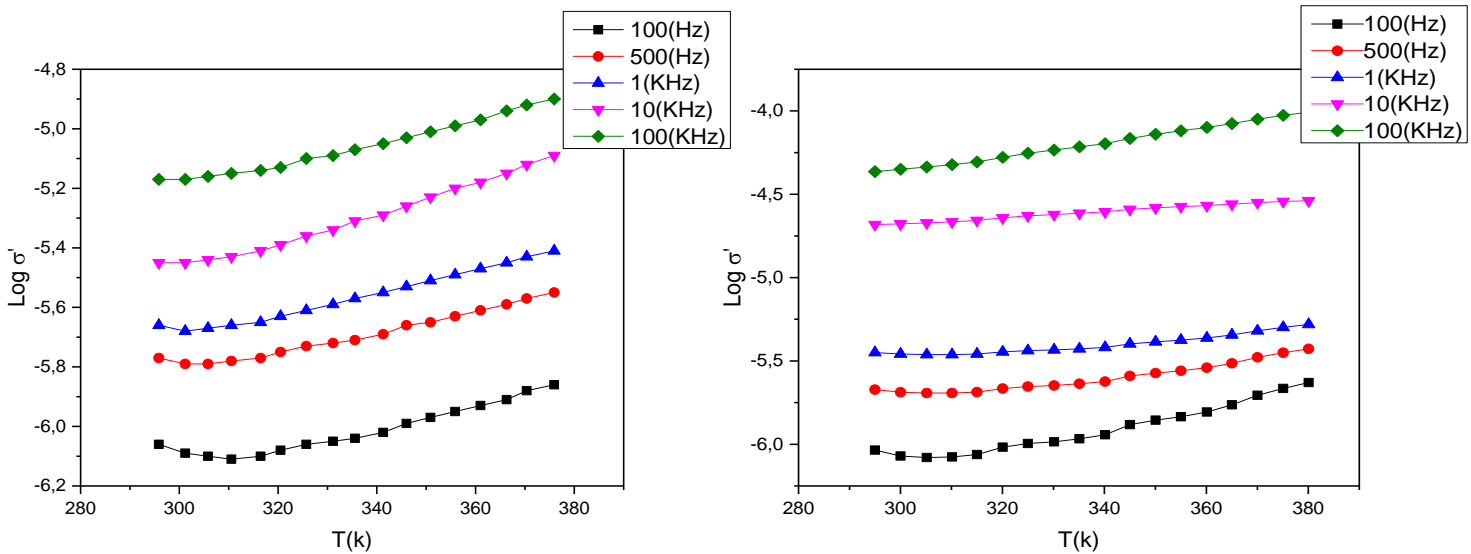
la permittivité réelle ( $\epsilon'$ ) pour $f = 500\text{ Hz}$	bentonite naturelle	bentonite purifiée	([B] + [IM])	([B] + [1MIM])	([B] + [C <sub>5</sub> MIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ])	([B] + [C <sub>7</sub> MIM <sup>+</sup> ] [Br <sup>-</sup> ])
Log ( $\epsilon'$ ) à 53 °C	2.67	3.07	2.60	2.42	2.07	1.94
Log ( $\epsilon'$ ) à 103°C	2.91	3.15	2.87	2.45	2.17	2.08

D'après ce tableau, il s'ensuit que :

- La bentonite purifiée présente des permittivités réelles ( $\epsilon'$ ) plus grandes que celles de la bentonite naturelle et les autres bentonites modifiées par les liquides ioniques.
- Il est évident qu'à basse température ( $T= 53^\circ\text{C}$ ), la permittivité réelle de toutes les échantillons est inférieure par rapport à celles des hautes températures.
- Les deux bentonites modifiées par les ILs :  $[\text{C}_5\text{MIM}^+]$  et  $[\text{C}_7\text{MIM}^+]$  présentent des faibles permittivités, ce qui montre que l'intercalation de ces deux IL conduit à diminuer la permittivité.

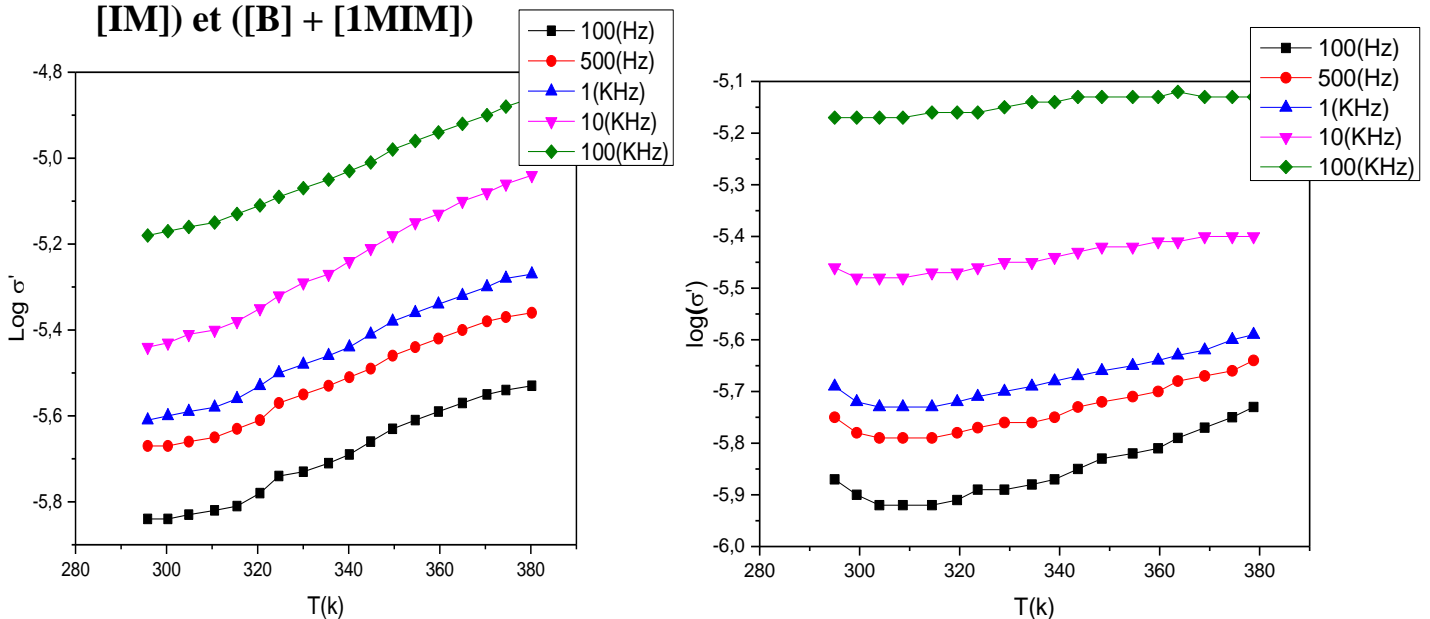
### 3. L'évolution conductivité en fonction de température à différents fréquences :

- D'après les figures (IV-7 et 8), Il s'avère que la conductivité ( $\sigma' = \epsilon_0 \omega \epsilon''$ ) augmente avec l'augmentation de la température, on observe également, que la bentonite purifiée présente des conductivités élevées par rapport à celle de la bentonite naturelle.



**Figure (IV.7) :** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour bentonite naturelle (a) et purifiée (b).

### 3.2. L'évolution de la conductivité en fonction de la température de ([B] + [IM]) et ([B] + [1MIM])

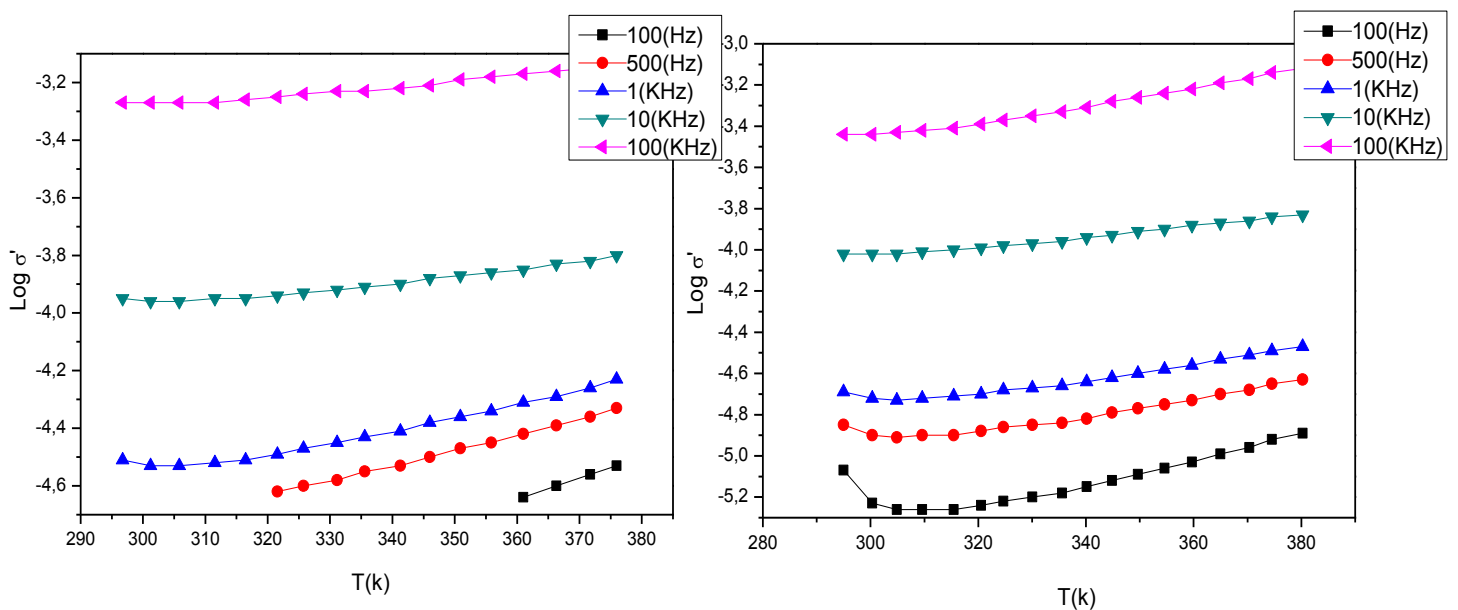


**Figure (IV.8) :** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [IM]) (c) et ([B] + [1MIM]) (d).

- Il semble que la conductivité est indépendante de la température pour une fréquence égale à 10KHz pour l'échantillon purifiée. En fait, elle reste presque constante. Cependant, elle augmente rapidement dans la bentonite naturelle.
- Ce comportement de  $\sigma'(\omega)$  est parfaitement explicable, pour la bentonite naturelle, cette argile brute présente un caractère très sèche [9-11], par conséquent, n'est pas conductrice. Alors qu'au contraire, après l'ajout de l'eau dans le processus de la purification, cette dernière devient une bentonite hydratée, a priori, il est évident de dire que le mécanisme de conduction influé par l'hydratation qui mise en jeu [12-13].
- Après l'étape de l'organo-modification de la bentonite par les deux précurseurs, imidazole et 1-methyl imidazole, on observe réellement, une petite augmentation de la conductivité dans toute la gamme fréquentiel appliquée pour différents températures.
- La compréhension des processus de conduction dans les argiles intercalées est primordiale, mais reste toujours difficile à expliquer à l'heure actuelle. Comme nous l'avons rapporté précédemment dans la partie de la spectroscopie IR, ces deux ILs ne sont pas adsorbés par la bentonite, ces résultats tout à fait clair par les mesures diélectriques (permittivité diélectrique).

- Généralement une argile est une matière isolante et ne participe pas à la conduction, mais les valeurs obtenus pour la bentonite naturelle montrent que notre bentonite contient des impuretés comme des oxydes [13,16].
- La conductivité commence à évoluer après le processus de la modification par les deux ILs, Ceci peut être relié avec les traces de ces deux ILs qui restent à la surface de la bentonite et provoquent des transferts de charges dans interfaces bentonite/liquide ionique, on peut supposer ici qu'une adsorption type physique est la fixation de liquides juste sur la surface de la bentonite [13].
- **3.3. L'évolution de conductivité en fonction de la température de ([B] + [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]) et de ([B] + [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>])**

Les graphes de la figure (IV.9) montrent la variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour les deux bentonites ([B] + [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]) (e) et ([B] + [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]).



**Figure (IV.9) :** Variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquences pour ([B] + [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]) (e) et ([B] + [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>]) (f).

Après l'organo-modification de IL : [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] et le [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>], on identifie clairement une augmentation très importante de la conductivité. Dans ce cas, les résultats sont bien

confirmatives avec ceux de IR, ce qui permet de valider la bonne intercalation de ces deux ILs. En fait, la présence de ces deux liquides ioniques dans les galeries interfoliaires de la bentonite affecte fortement sur la conductivité de mélange ( $[B] + [C_5MIM^+][Br^-]$ ) **et** ( $[B] + [C_7MIM^+][Br^-]$ ).

La capacité de la bentonite à échangée cationiquement ces deux liquides ioniques est un paramètre important pour estimer l'ensemble des charges dans la distance interfoliaire, par conséquent, l'introduction de liquide ionique dans les galeries interfoliaires de silicates augmente considérablement les processus de conduction.

Parallèlement, le même phénomène est observé également, et que l'augmentation de la conductivité est plus accentuée à hautes fréquences.



**Références bibliographiques**

- [1] Boyd, S. A., Mortland, M. M., & Chiou, C. T. (1988). Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Science Society of America Journal*, 52(3), 652-657.
- [2] Makhoukhi, B., Villemin, D., & Didi, M. A. (2013). Preparation, characterization and thermal stability of bentonite modified with bis-imidazolium salts. *Materials Chemistry and Physics*, 138(1), 199-203.
- [3] Abdallah, W., & Yilmazer, U. (2011). Novel thermally stable organo-montmorillonites from phosphonium and imidazolium surfactants. *Thermochimica acta*, 525(1), 129-140.
- [4] Comparon, L. (2005). *Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés* (Doctoral dissertation, Institut de physique du globe de paris-IPGP).
- [5] 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.
- [6] Santamarina, J. C., & Fam, M. (1997). Dielectric permittivity of soils mixed with organic and inorganic fluids (0.02 GHz to 1.30 GHz). *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 2(1), 37-51.
- [7] Saarenketo, T., 1998 : “Electrical properties of water in clay and silty soils”, J. Appl.Geophys., vol. 40, p.73-88
- [8] Arulanandan, K. (1969). Hydraulic and electrical flows in clays. *Clays and Clay Minerals*, 17(2), 63-76.
- [9] Lee, D. C., & Jang, L. W. (1996). Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(7), 1117-1122.
- [10] Kaya, A., & Fang, H. Y. (1997). Identification of contaminated soils by dielectric constant and electrical conductivity. *Journal of Environmental Engineering*, 123(2), 169-177.
- [11] Hwu, J. M., Jiang, G. J., Gao, Z. M., Xie, W., & Pan, W. P. (2002). The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(8), 1702-1710.
- [12] Kumar, S., Jog, J. P., & Natarajan, U. (2003). Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate)–clay nanocomposites via melt intercalation: the effect of organoclay on the structure and thermal properties. *Journal of applied polymer science*, 89(5), 1186-1194.
- [13] Canan, B. (1999). *Dielectric properties of mixtures of clay-water-organic compounds* (Doctoral dissertation, Colorado School of Mines. Arthur Lakes Library).

[14] Chen, S., Low, P. F., Cushman, J. H., & Roth, C. B. (1987). Organic compound effects on swelling and flocculation of Upton montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 51(6), 1444-1450.

[15] Canan, B. (2001, January). Dielectric Permittivity of Clay-Water-Organic Compound: Frequency Dependence. In *Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems 2001* (pp. OCS2-OCS2). Society of Exploration Geophysicists.

[16] DeLacey, E. H., & White, L. R. (1981). Dielectric response and conductivity of dilute suspensions of colloidal particles. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 77(11), 2007-2039.

# Conclusion Générale

### Conclusion générale

Notre travail a été basé sur l'étude de l'influence des liquides ioniques intercalés dans les galeries d'une argile sur les propriétés structurales spectroscopiques et diélectriques de bentonite.

Nous avons choisi pour notre étude la bentonite de la région de Maghnia ( ses propriétés ont été mentionnées dans le premier chapitre) avec quatre liquides ioniques : imidazole [IM], 1-méthylimidazole [1-MIM], bromure de 1-pentyl-3-méthylimidazolium [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] et bromure de 1-heptyl-3- méthyl imidazolium [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] comme des produits d'intercalation ( leurs propriétés sont mentionnées dans le deuxième chapitre).

Dans la première partie de ce travail, l'analyse par spectroscopie IR dans la gamme de [600-4000 cm<sup>-1</sup>], nous a permis d'expliqué l'influence des fonctions principales des quatre liquides ioniques sur la structure de la bentonite.

Les résultats obtenus dans le cas des deux précurseurs, [MIM] et [1-MIM], qui sont totalement des espèces électriquement neutres où l'absence totale de la charge, montrent que ces deux ILs ne sont pas adsorbés par la bentonite.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'effet de la charge cationique, les résultats obtenues nous ont permis de montré cet effet sur le phénomène d'intercalation, en fait, l'apparition des nouvelles bandes vers 2960 et 1566 cm<sup>-1</sup> dans le cas du [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] et 2933 et 1541 cm<sup>-1</sup> dans le [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] indiquent réellement l'insertion de ces deux liquides ioniques dans l'espace inter lamellaire dans notre argile.

Dans la deuxième partie, l'étude de mesure diélectrique nous a permis de conclure que l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence suit cet ordre :

$$\sigma' [B+C_5MIM^+ Br^-] > \sigma' [B+C_7MIM^+ Br^-] > \sigma' BP > \sigma' BN \approx \sigma' [B+IM] \approx \sigma' [B+MIM].$$

Après l'organo-modification, on identifie clairement une augmentation très importante de la conductivité des deux ILs [B+C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup> Br<sup>-</sup>] et [B+C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup> Br<sup>-</sup>]. Dans ce cas, les résultats sont bien confirmatifs avec ceux d'IR.

Typiquement, cet ordre est dû non seulement à l'effet de la charge électrique dans les deux ILs [C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>] et [C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>] [Br<sup>-</sup>], mais aussi à la présence de l'eau dans la bentonite purifiée.

Finalement, Il est à noter que, le manque de moyens de caractérisations ne nous a pas permis de faire une analyse globale sur ces propriétés. Eg, diffraction des rayons X, Microscope électronique à balayage MEB, Analyse thermogravimétrie ATG, Mesure texturales par BET...etc.

Les résultats obtenus sont d'une grande utilité et ouvert des perspectives intéressantes vers l'investigation des ces argiles modifiées par ces liquides ioniques comme des nano-adsorbants pour l'élimination des déchets toxiques.

***Annexe***

**BN epsilon 1 :**

Température	$\varepsilon'(f_1)$	$\varepsilon'(f_2)$	$\varepsilon'(f_3)$	$\varepsilon'(f_4)$	$\varepsilon'(f_5)$
2,96E+02	1,33E+03	3,90E+02	2,20E+02	4,90E+01	3,08E+01
3,01E+02	1,25E+03	3,85E+02	2,18E+02	4,88E+01	3,08E+01
3,06E+02	1,24E+03	3,94E+02	2,24E+02	4,93E+01	3,09E+01
3,11E+02	1,24E+03	4,07E+02	2,32E+02	4,99E+01	3,10E+01
3,16E+02	1,28E+03	4,24E+02	2,43E+02	5,07E+01	3,12E+01
3,21E+02	1,34E+03	4,50E+02	2,58E+02	5,19E+01	3,15E+01
3,26E+02	1,40E+03	4,77E+02	2,76E+02	5,33E+01	3,18E+01
3,31E+02	1,44E+03	5,01E+02	2,92E+02	5,47E+01	3,20E+01
3,36E+02	1,49E+03	5,26E+02	3,07E+02	5,61E+01	3,23E+01
3,41E+02	1,56E+03	5,56E+02	3,27E+02	5,79E+01	3,26E+01
3,46E+02	1,66E+03	5,94E+02	3,51E+02	6,02E+01	3,30E+01
3,51E+02	1,72E+03	6,27E+02	3,74E+02	6,24E+01	3,33E+01
3,56E+02	1,78E+03	6,60E+02	3,96E+02	6,46E+01	3,36E+01
3,61E+02	1,85E+03	6,96E+02	4,20E+02	6,71E+01	3,40E+01
3,66E+02	1,96E+03	7,39E+02	4,48E+02	6,99E+01	3,44E+01
3,71E+02	2,06E+03	7,83E+02	4,77E+02	7,31E+01	3,48E+01
3,76E+02	2,14E+03	8,26E+02	5,05E+02	7,63E+01	3,52E+01

**BP epsilon 1 :**

Température	$\varepsilon'(f_1)$	$\varepsilon'(f_2)$	$\varepsilon'(f_3)$	$\varepsilon'(f_4)$	$\varepsilon'(f_5)$
2,95E+02	1,68E+03	7,84E+02	6,44E+02	3,73E+02	7,78E+01
3,00E+02	1,53E+03	7,49E+02	6,29E+02	3,76E+02	8,02E+01
3,05E+02	1,49E+03	7,37E+02	6,23E+02	3,81E+02	8,28E+01
3,10E+02	1,50E+03	7,37E+02	6,22E+02	3,87E+02	8,54E+01
3,15E+02	1,55E+03	7,47E+02	6,27E+02	3,94E+02	8,87E+01
3,20E+02	1,75E+03	7,89E+02	6,46E+02	4,09E+02	9,46E+01
3,25E+02	1,84E+03	8,10E+02	6,57E+02	4,20E+02	1,00E+02
3,30E+02	1,87E+03	8,20E+02	6,63E+02	4,27E+02	1,04E+02
3,35E+02	1,95E+03	8,39E+02	6,73E+02	4,35E+02	1,09E+02
3,40E+02	2,07E+03	8,66E+02	6,86E+02	4,43E+02	1,14E+02
3,45E+02	2,43E+03	9,43E+02	7,23E+02	4,59E+02	1,23E+02
3,50E+02	2,58E+03	9,80E+02	7,43E+02	4,69E+02	1,30E+02
3,55E+02	2,70E+03	1,01E+03	7,59E+02	4,76E+02	1,36E+02
3,60E+02	2,89E+03	1,05E+03	7,81E+02	4,83E+02	1,43E+02
3,65E+02	3,22E+03	1,12E+03	8,17E+02	4,92E+02	1,50E+02
3,70E+02	3,73E+03	1,22E+03	8,67E+02	5,03E+02	1,60E+02
3,75E+02	4,11E+03	1,31E+03	9,07E+02	5,10E+02	1,69E+02

**[B+IM] epsilon 1 :**

Température	$\varepsilon'(f_1)$	$\varepsilon'(f_2)$	$\varepsilon'(f_3)$	$\varepsilon'(f_4)$	$\varepsilon'(f_5)$
2,96E+02	1,25E+03	3,07E+02	1,72E+02	4,24E+01	2,60E+01
3,00E+02	1,26E+03	3,14E+02	1,76E+02	4,27E+01	2,61E+01
3,05E+02	1,28E+03	3,25E+02	1,82E+02	4,34E+01	2,62E+01
3,10E+02	1,31E+03	3,37E+02	1,90E+02	4,42E+01	2,64E+01
3,15E+02	1,36E+03	3,52E+02	1,99E+02	4,51E+01	2,66E+01
3,20E+02	1,44E+03	3,74E+02	2,11E+02	4,64E+01	2,68E+01
3,25E+02	1,57E+03	4,06E+02	2,28E+02	4,81E+01	2,72E+01
3,30E+02	1,64E+03	4,29E+02	2,42E+02	4,95E+01	2,74E+01
3,35E+02	1,71E+03	4,52E+02	2,56E+02	5,09E+01	2,77E+01
3,40E+02	1,80E+03	4,78E+02	2,71E+02	5,24E+01	2,79E+01
3,45E+02	1,92E+03	5,12E+02	2,91E+02	5,43E+01	2,82E+01
3,50E+02	2,07E+03	5,53E+02	3,16E+02	5,67E+01	2,85E+01
3,55E+02	2,18E+03	5,91E+02	3,39E+02	5,89E+01	2,88E+01
3,60E+02	2,27E+03	6,27E+02	3,62E+02	6,11E+01	2,91E+01
3,65E+02	2,38E+03	6,67E+02	3,88E+02	6,37E+01	2,93E+01
3,70E+02	2,51E+03	7,11E+02	4,14E+02	6,62E+01	2,96E+01
3,75E+02	2,64E+03	7,57E+02	4,42E+02	6,90E+01	2,99E+01
3,80E+02	2,71E+03	7,95E+02	4,64E+02	7,13E+01	3,00E+01

**[B+1MIM] epsilon 1 :**

Température	$\varepsilon'(f_1)$	$\varepsilon'(f_2)$	$\varepsilon'(f_3)$	$\varepsilon'(f_4)$	$\varepsilon'(f_5)$
2,95E+02	1,21E+03	2,78E+02	1,72E+02	4,61E+01	2,31E+01
2,99E+02	1,06E+03	2,59E+02	1,64E+02	4,58E+01	2,31E+01
3,04E+02	9,96E+02	2,54E+02	1,63E+02	4,64E+01	2,32E+01
3,09E+02	9,71E+02	2,54E+02	1,64E+02	4,70E+01	2,33E+01
3,14E+02	9,67E+02	2,56E+02	1,66E+02	4,75E+01	2,34E+01
3,19E+02	9,92E+02	2,62E+02	1,69E+02	4,77E+01	2,36E+01
3,24E+02	1,02E+03	2,68E+02	1,72E+02	4,76E+01	2,37E+01
3,29E+02	1,02E+03	2,72E+02	1,75E+02	4,78E+01	2,38E+01
3,34E+02	1,01E+03	2,76E+02	1,77E+02	4,82E+01	2,40E+01
3,39E+02	1,03E+03	2,81E+02	1,80E+02	4,86E+01	2,41E+01
3,44E+02	1,05E+03	2,88E+02	1,84E+02	4,88E+01	2,43E+01
3,49E+02	1,07E+03	2,94E+02	1,86E+02	4,85E+01	2,44E+01
3,54E+02	1,06E+03	2,95E+02	1,87E+02	4,85E+01	2,46E+01
3,59E+02	1,05E+03	2,96E+02	1,88E+02	4,86E+01	2,47E+01
3,64E+02	1,04E+03	2,97E+02	1,87E+02	4,84E+01	2,48E+01
3,69E+02	1,03E+03	2,93E+02	1,85E+02	4,80E+01	2,49E+01
3,74E+02	9,95E+02	2,86E+02	1,79E+02	4,71E+01	2,49E+01



**[B+C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>] epsilon 1 :**

Température	$\varepsilon'(f_1)$	$\varepsilon'(f_2)$	$\varepsilon'(f_3)$	$\varepsilon'(f_4)$	$\varepsilon'(f_5)$
2,96E+02	2,17E+02	1,17E+02	9,53E+01	5,68E+01	3,82E+01
3,01E+02	2,10E+02	1,14E+02	9,35E+01	5,63E+01	3,80E+01
3,06E+02	2,09E+02	1,14E+02	9,33E+01	5,64E+01	3,81E+01
3,11E+02	2,11E+02	1,14E+02	9,38E+01	5,67E+01	3,83E+01
3,16E+02	2,13E+02	1,15E+02	9,45E+01	5,70E+01	3,85E+01
3,21E+02	2,19E+02	1,17E+02	9,56E+01	5,76E+01	3,88E+01
3,26E+02	2,28E+02	1,20E+02	9,70E+01	5,84E+01	3,92E+01
3,31E+02	2,35E+02	1,21E+02	9,85E+01	5,90E+01	3,96E+01
3,36E+02	2,41E+02	1,24E+02	1,00E+02	5,97E+01	4,00E+01
3,41E+02	2,51E+02	1,26E+02	1,02E+02	6,04E+01	4,03E+01
3,46E+02	2,61E+02	1,29E+02	1,04E+02	6,13E+01	4,08E+01
3,51E+02	2,72E+02	1,33E+02	1,06E+02	6,22E+01	4,13E+01
3,56E+02	2,81E+02	1,36E+02	1,08E+02	6,30E+01	4,17E+01
3,61E+02	2,92E+02	1,39E+02	1,10E+02	6,38E+01	4,22E+01
3,66E+02	3,03E+02	1,42E+02	1,12E+02	6,47E+01	4,27E+01
3,71E+02	3,18E+02	1,47E+02	1,15E+02	6,58E+01	4,32E+01
3,76E+02	3,31E+02	1,50E+02	1,17E+02	6,67E+01	4,37E+01

**[B+C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>] epsilon 1 :**

Température	$\varepsilon'(f_1)$	$\varepsilon'(f_2)$	$\varepsilon'(f_3)$	$\varepsilon'(f_4)$	$\varepsilon'(f_5)$
2,95E+02	0,00E+00	5,29E+01	3,65E+01	1,72E+01	6,48E+00
3,00E+02	1,18E+02	4,58E+01	3,42E+01	1,72E+01	6,56E+00
3,05E+02	1,05E+02	4,45E+01	3,37E+01	1,73E+01	6,68E+00
3,10E+02	1,03E+02	4,46E+01	3,39E+01	1,75E+01	6,84E+00
3,15E+02	1,05E+02	4,54E+01	3,45E+01	1,78E+01	7,04E+00
3,20E+02	1,11E+02	4,71E+01	3,57E+01	1,83E+01	7,34E+00
3,25E+02	1,17E+02	4,89E+01	3,70E+01	1,88E+01	7,71E+00
3,30E+02	1,20E+02	5,04E+01	3,81E+01	1,93E+01	8,04E+00
3,35E+02	1,25E+02	5,23E+01	3,94E+01	1,98E+01	8,39E+00
3,40E+02	1,35E+02	5,48E+01	4,11E+01	2,04E+01	8,79E+00
3,45E+02	1,49E+02	5,80E+01	4,32E+01	2,11E+01	9,30E+00
3,50E+02	1,60E+02	6,10E+01	4,53E+01	2,18E+01	9,82E+00
3,55E+02	1,71E+02	6,40E+01	4,74E+01	2,25E+01	1,03E+01
3,60E+02	1,84E+02	6,73E+01	4,96E+01	2,32E+01	1,09E+01
3,65E+02	2,02E+02	7,12E+01	5,21E+01	2,40E+01	1,15E+01
3,70E+02	2,24E+02	7,56E+01	5,49E+01	2,48E+01	1,21E+01
3,75E+02	2,43E+02	7,98E+01	5,76E+01	2,56E+01	1,28E+01

**BN epsilon 2 :**

Température	$\varepsilon''(f_1)$	$\varepsilon''(f_2)$	$\varepsilon''(f_3)$	$\varepsilon''(f_4)$	$\varepsilon''(f_5)$
2,96E+02	2,71E+03	7,63E+02	4,44E+02	6,57E+01	1,20E+01
3,00E+02	2,67E+03	7,68E+02	4,49E+02	6,71E+01	1,22E+01
3,05E+02	2,69E+03	7,85E+02	4,61E+02	6,94E+01	1,25E+01
3,10E+02	2,75E+03	8,06E+02	4,75E+02	7,20E+01	1,28E+01
3,15E+02	2,86E+03	8,38E+02	4,95E+02	7,54E+01	1,32E+01
3,20E+02	3,04E+03	8,87E+02	5,24E+02	8,00E+01	1,38E+01
3,25E+02	3,33E+03	9,62E+02	5,68E+02	8,68E+01	1,47E+01
3,30E+02	3,47E+03	1,01E+03	5,97E+02	9,19E+01	1,53E+01
3,35E+02	3,61E+03	1,05E+03	6,25E+02	9,68E+01	1,60E+01
3,40E+02	3,80E+03	1,10E+03	6,57E+02	1,02E+02	1,67E+01
3,45E+02	4,08E+03	1,18E+03	6,99E+02	1,10E+02	1,76E+01
3,50E+02	4,40E+03	1,26E+03	7,49E+02	1,18E+02	1,87E+01
3,55E+02	4,61E+03	1,32E+03	7,88E+02	1,26E+02	1,97E+01
3,60E+02	4,78E+03	1,38E+03	8,24E+02	1,33E+02	2,06E+01
3,65E+02	4,98E+03	1,45E+03	8,61E+02	1,41E+02	2,17E+01
3,70E+02	5,19E+03	1,51E+03	8,99E+02	1,49E+02	2,27E+01
3,75E+02	5,38E+03	1,59E+03	9,40E+02	1,57E+02	2,38E+01
3,80E+02	5,41E+03	1,63E+03	9,66E+02	1,63E+02	2,46E+01

**BP epsilon 2 :**

Température	$\varepsilon''(f_1)$	$\varepsilon''(f_2)$	$\varepsilon''(f_3)$	$\varepsilon''(f_4)$	$\varepsilon''(f_5)$
2,95E+02	1,68E+03	7,84E+02	6,44E+02	3,73E+02	7,78E+01
3,00E+02	1,53E+03	7,49E+02	6,29E+02	3,76E+02	8,02E+01
3,05E+02	1,49E+03	7,37E+02	6,23E+02	3,81E+02	8,28E+01
3,10E+02	1,50E+03	7,37E+02	6,22E+02	3,87E+02	8,54E+01
3,15E+02	1,55E+03	7,47E+02	6,27E+02	3,94E+02	8,87E+01
3,20E+02	1,75E+03	7,89E+02	6,46E+02	4,09E+02	9,46E+01
3,25E+02	1,84E+03	8,10E+02	6,57E+02	4,20E+02	1,00E+02
3,30E+02	1,87E+03	8,20E+02	6,63E+02	4,27E+02	1,04E+02
3,35E+02	1,95E+03	8,39E+02	6,73E+02	4,35E+02	1,09E+02
3,40E+02	2,07E+03	8,66E+02	6,86E+02	4,43E+02	1,14E+02
3,45E+02	2,43E+03	9,43E+02	7,23E+02	4,59E+02	1,23E+02
3,50E+02	2,58E+03	9,80E+02	7,43E+02	4,69E+02	1,30E+02
3,55E+02	2,70E+03	1,01E+03	7,59E+02	4,76E+02	1,36E+02
3,60E+02	2,89E+03	1,05E+03	7,81E+02	4,83E+02	1,43E+02
3,65E+02	3,22E+03	1,12E+03	8,17E+02	4,92E+02	1,50E+02
3,70E+02	3,73E+03	1,22E+03	8,67E+02	5,03E+02	1,60E+02
3,75E+02	4,11E+03	1,31E+03	9,07E+02	5,10E+02	1,69E+02
3,80E+02	4,44E+03	1,38E+03	9,44E+02	5,16E+02	1,76E+02

**[B+IM] epsilon 2 :**

Température	$\varepsilon''(f_1)$	$\varepsilon''(f_2)$	$\varepsilon''(f_3)$	$\varepsilon''(f_4)$	$\varepsilon''(f_5)$
2,96E+02	1,65E+03	6,13E+02	3,90E+02	6,44E+01	1,23E+01
3,01E+02	1,49E+03	5,91E+02	3,80E+02	6,34E+01	1,22E+01
3,06E+02	1,43E+03	5,92E+02	3,83E+02	6,48E+01	1,24E+01
3,11E+02	1,40E+03	5,99E+02	3,90E+02	6,68E+01	1,26E+01
3,16E+02	1,42E+03	6,14E+02	4,02E+02	6,95E+01	1,30E+01
3,21E+02	1,49E+03	6,42E+02	4,22E+02	7,36E+01	1,35E+01
3,26E+02	1,56E+03	6,70E+02	4,44E+02	7,85E+01	1,41E+01
3,31E+02	1,60E+03	6,94E+02	4,62E+02	8,29E+01	1,47E+01
3,36E+02	1,64E+03	7,17E+02	4,80E+02	8,71E+01	1,52E+01
3,41E+02	1,73E+03	7,47E+02	5,02E+02	9,25E+01	1,59E+01
3,46E+02	1,87E+03	7,91E+02	5,33E+02	9,95E+01	1,68E+01
3,51E+02	1,95E+03	8,25E+02	5,58E+02	1,06E+02	1,76E+01
3,56E+02	2,01E+03	8,59E+02	5,82E+02	1,12E+02	1,85E+01
3,61E+02	2,11E+03	8,98E+02	6,10E+02	1,19E+02	1,94E+01
3,66E+02	2,26E+03	9,47E+02	6,43E+02	1,28E+02	2,04E+01
3,71E+02	2,42E+03	1,00E+03	6,78E+02	1,36E+02	2,16E+01
3,76E+02	2,54E+03	1,05E+03	7,11E+02	1,45E+02	2,27E+01

**[B+MIM] epsilon 2 :**

Température	$\varepsilon''(f_1)$	$\varepsilon''(f_2)$	$\varepsilon''(f_3)$	$\varepsilon''(f_4)$	$\varepsilon''(f_5)$
2,95E+02	2,51E+03	6,55E+02	3,67E+02	6,17E+01	1,23E+01
2,99E+02	2,27E+03	6,07E+02	3,44E+02	5,92E+01	1,20E+01
3,04E+02	2,17E+03	5,90E+02	3,36E+02	5,92E+01	1,21E+01
3,09E+02	2,15E+03	5,83E+02	3,34E+02	5,96E+01	1,22E+01
3,14E+02	2,15E+03	5,85E+02	3,36E+02	6,03E+01	1,24E+01
3,19E+02	2,22E+03	5,98E+02	3,43E+02	6,12E+01	1,25E+01
3,24E+02	2,31E+03	6,15E+02	3,52E+02	6,21E+01	1,26E+01
3,29E+02	2,34E+03	6,26E+02	3,59E+02	6,31E+01	1,27E+01
3,34E+02	2,37E+03	6,36E+02	3,65E+02	6,42E+01	1,29E+01
3,39E+02	2,43E+03	6,50E+02	3,73E+02	6,54E+01	1,31E+01
3,44E+02	2,54E+03	6,71E+02	3,84E+02	6,67E+01	1,32E+01
3,49E+02	2,69E+03	6,96E+02	3,97E+02	6,79E+01	1,33E+01
3,54E+02	2,76E+03	7,12E+02	4,06E+02	6,88E+01	1,33E+01
3,59E+02	2,84E+03	7,30E+02	4,16E+02	6,99E+01	1,35E+01
3,64E+02	2,94E+03	7,49E+02	4,26E+02	7,06E+01	1,35E+01
3,69E+02	3,07E+03	7,72E+02	4,37E+02	7,11E+01	1,35E+01
3,74E+02	3,24E+03	8,00E+02	4,49E+02	7,13E+01	1,34E+01
3,79E+02	3,39E+03	8,29E+02	4,62E+02	7,13E+01	1,32E+01

**[B+C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>] epsilon 2 :**

Température	$\epsilon''(f_1)$	$\epsilon''(f_2)$	$\epsilon''(f_3)$	$\epsilon''(f_4)$	$\epsilon''(f_5)$
2,95E+02	0,00E+00	5,29E+01	3,65E+01	1,72E+01	6,48E+00
3,00E+02	1,18E+02	4,58E+01	3,42E+01	1,72E+01	6,56E+00
3,05E+02	1,05E+02	4,45E+01	3,37E+01	1,73E+01	6,68E+00
3,10E+02	1,03E+02	4,46E+01	3,39E+01	1,75E+01	6,84E+00
3,15E+02	1,05E+02	4,54E+01	3,45E+01	1,78E+01	7,04E+00
3,20E+02	1,11E+02	4,71E+01	3,57E+01	1,83E+01	7,34E+00
3,25E+02	1,17E+02	4,89E+01	3,70E+01	1,88E+01	7,71E+00
3,30E+02	1,20E+02	5,04E+01	3,81E+01	1,93E+01	8,04E+00
3,35E+02	1,25E+02	5,23E+01	3,94E+01	1,98E+01	8,39E+00
3,40E+02	1,35E+02	5,48E+01	4,11E+01	2,04E+01	8,79E+00
3,45E+02	1,49E+02	5,80E+01	4,32E+01	2,11E+01	9,30E+00
3,50E+02	1,60E+02	6,10E+01	4,53E+01	2,18E+01	9,82E+00
3,55E+02	1,71E+02	6,40E+01	4,74E+01	2,25E+01	1,03E+01
3,60E+02	1,84E+02	6,73E+01	4,96E+01	2,32E+01	1,09E+01
3,65E+02	2,02E+02	7,12E+01	5,21E+01	2,40E+01	1,15E+01
3,70E+02	2,24E+02	7,56E+01	5,49E+01	2,48E+01	1,21E+01
3,75E+02	2,43E+02	7,98E+01	5,76E+01	2,56E+01	1,28E+01
3,80E+02	2,61E+02	8,37E+01	6,02E+01	2,64E+01	1,35E+01

**[B+C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>] epsilon 2 :**

Température	$\epsilon''(f_1)$	$\epsilon''(f_2)$	$\epsilon''(f_3)$	$\epsilon''(f_4)$	$\epsilon''(f_5)$
2,96E+02	2,14E+02	8,14E+01	5,59E+01	2,04E+01	9,73E+00
3,01E+02	2,03E+02	7,81E+01	5,36E+01	1,98E+01	9,59E+00
3,06E+02	2,04E+02	7,83E+01	5,37E+01	1,98E+01	9,63E+00
3,11E+02	2,09E+02	7,97E+01	5,45E+01	1,99E+01	9,72E+00
3,16E+02	2,17E+02	8,17E+01	5,58E+01	2,02E+01	9,84E+00
3,21E+02	2,28E+02	8,51E+01	5,78E+01	2,05E+01	1,00E+01
3,26E+02	2,47E+02	9,04E+01	6,08E+01	2,11E+01	1,03E+01
3,31E+02	2,63E+02	9,50E+01	6,34E+01	2,16E+01	1,05E+01
3,36E+02	2,81E+02	1,00E+02	6,67E+01	2,22E+01	1,07E+01
3,41E+02	3,02E+02	1,06E+02	6,99E+01	2,27E+01	1,09E+01
3,46E+02	3,28E+02	1,14E+02	7,41E+01	2,34E+01	1,12E+01
3,51E+02	3,57E+02	1,22E+02	7,85E+01	2,42E+01	1,15E+01
3,56E+02	3,82E+02	1,29E+02	8,27E+01	2,49E+01	1,17E+01
3,61E+02	4,11E+02	1,37E+02	8,75E+01	2,56E+01	1,20E+01
3,66E+02	4,48E+02	1,46E+02	9,29E+01	2,65E+01	1,23E+01
3,71E+02	4,91E+02	1,58E+02	9,94E+01	2,75E+01	1,27E+01
3,76E+02	5,32E+02	1,69E+02	1,06E+02	2,84E+01	1,30E+01

**BN Sigma :**

Température	$\sigma'(f_1)$	$\sigma'(f_2)$	$\sigma'(f_3)$	$\sigma'(f_4)$	$\sigma'(f_5)$
3,38E+00	-5,84E+00	-5,67E+00	-5,61E+00	-5,44E+00	-5,18E+00
3,33E+00	-5,84E+00	-5,67E+00	-5,60E+00	-5,43E+00	-5,17E+00
3,28E+00	-5,83E+00	-5,66E+00	-5,59E+00	-5,41E+00	-5,16E+00
3,22E+00	-5,82E+00	-5,65E+00	-5,58E+00	-5,40E+00	-5,15E+00
3,17E+00	-5,81E+00	-5,63E+00	-5,56E+00	-5,38E+00	-5,13E+00
3,12E+00	-5,78E+00	-5,61E+00	-5,53E+00	-5,35E+00	-5,11E+00
3,08E+00	-5,74E+00	-5,57E+00	-5,50E+00	-5,32E+00	-5,09E+00
3,03E+00	-5,73E+00	-5,55E+00	-5,48E+00	-5,29E+00	-5,07E+00
2,98E+00	-5,71E+00	-5,53E+00	-5,46E+00	-5,27E+00	-5,05E+00
2,94E+00	-5,69E+00	-5,51E+00	-5,44E+00	-5,24E+00	-5,03E+00
2,90E+00	-5,66E+00	-5,49E+00	-5,41E+00	-5,21E+00	-5,01E+00
2,86E+00	-5,63E+00	-5,46E+00	-5,38E+00	-5,18E+00	-4,98E+00
2,82E+00	-5,61E+00	-5,44E+00	-5,36E+00	-5,15E+00	-4,96E+00
2,78E+00	-5,59E+00	-5,42E+00	-5,34E+00	-5,13E+00	-4,94E+00
2,74E+00	-5,57E+00	-5,40E+00	-5,32E+00	-5,10E+00	-4,92E+00
2,70E+00	-5,55E+00	-5,38E+00	-5,30E+00	-5,08E+00	-4,90E+00
2,67E+00	-5,54E+00	-5,37E+00	-5,28E+00	-5,06E+00	-4,88E+00

**BP sigma :**

Température	$\sigma'(f_1)$	$\sigma'(f_2)$	$\sigma'(f_3)$	$\sigma'(f_4)$	$\sigma'(f_5)$
3,39E+00	-6,04E+00	-5,67E+00	-5,45E+00	-4,68E+00	-4,36E+00
3,33E+00	-6,07E+00	-5,69E+00	-5,46E+00	-4,68E+00	-4,35E+00
3,28E+00	-6,08E+00	-5,69E+00	-5,46E+00	-4,67E+00	-4,34E+00
3,22E+00	-6,08E+00	-5,69E+00	-5,46E+00	-4,67E+00	-4,32E+00
3,17E+00	-6,06E+00	-5,69E+00	-5,46E+00	-4,66E+00	-4,31E+00
3,12E+00	-6,02E+00	-5,67E+00	-5,45E+00	-4,64E+00	-4,28E+00
3,08E+00	-6,00E+00	-5,65E+00	-5,44E+00	-4,63E+00	-4,25E+00
3,03E+00	-5,99E+00	-5,65E+00	-5,43E+00	-4,62E+00	-4,23E+00
2,98E+00	-5,97E+00	-5,64E+00	-5,43E+00	-4,61E+00	-4,22E+00
2,94E+00	-5,94E+00	-5,62E+00	-5,42E+00	-4,61E+00	-4,20E+00
2,90E+00	-5,88E+00	-5,59E+00	-5,40E+00	-4,59E+00	-4,16E+00
2,86E+00	-5,86E+00	-5,57E+00	-5,39E+00	-4,58E+00	-4,14E+00
2,82E+00	-5,84E+00	-5,56E+00	-5,38E+00	-4,57E+00	-4,12E+00
2,78E+00	-5,81E+00	-5,54E+00	-5,36E+00	-4,57E+00	-4,10E+00
2,74E+00	-5,76E+00	-5,51E+00	-5,34E+00	-4,56E+00	-4,08E+00
2,70E+00	-5,71E+00	-5,48E+00	-5,32E+00	-4,55E+00	-4,05E+00
2,67E+00	-5,66E+00	-5,45E+00	-5,30E+00	-4,54E+00	-4,03E+00

**[B+IM] sigma :**

Température	$\sigma'(f_1)$	$\sigma'(f_2)$	$\sigma'(f_3)$	$\sigma'(f_4)$	$\sigma'(f_5)$
3,38E+00	-6,06E+00	-5,77E+00	-5,66E+00	-5,45E+00	-5,17E+00
3,32E+00	-6,09E+00	-5,79E+00	-5,68E+00	-5,45E+00	-5,17E+00
3,27E+00	-6,10E+00	-5,79E+00	-5,67E+00	-5,44E+00	-5,16E+00
3,22E+00	-6,11E+00	-5,78E+00	-5,66E+00	-5,43E+00	-5,15E+00
3,16E+00	-6,10E+00	-5,77E+00	-5,65E+00	-5,41E+00	-5,14E+00
3,12E+00	-6,08E+00	-5,75E+00	-5,63E+00	-5,39E+00	-5,13E+00
3,07E+00	-6,06E+00	-5,73E+00	-5,61E+00	-5,36E+00	-5,10E+00
3,02E+00	-6,05E+00	-5,72E+00	-5,59E+00	-5,34E+00	-5,09E+00
2,98E+00	-6,04E+00	-5,71E+00	-5,57E+00	-5,31E+00	-5,07E+00
2,93E+00	-6,02E+00	-5,69E+00	-5,55E+00	-5,29E+00	-5,05E+00
2,89E+00	-5,99E+00	-5,66E+00	-5,53E+00	-5,26E+00	-5,03E+00
2,85E+00	-5,97E+00	-5,65E+00	-5,51E+00	-5,23E+00	-5,01E+00
2,81E+00	-5,95E+00	-5,63E+00	-5,49E+00	-5,20E+00	-4,99E+00
2,77E+00	-5,93E+00	-5,61E+00	-5,47E+00	-5,18E+00	-4,97E+00
2,73E+00	-5,91E+00	-5,59E+00	-5,45E+00	-5,15E+00	-4,94E+00
2,70E+00	-5,88E+00	-5,57E+00	-5,43E+00	-5,12E+00	-4,92E+00
2,66E+00	-5,86E+00	-5,55E+00	-5,41E+00	-5,09E+00	-4,90E+00

**[B+IM] sigma :**

Température	$\sigma'(f_1)$	$\sigma'(f_2)$	$\sigma'(f_3)$	$\sigma'(f_4)$	$\sigma'(f_5)$
3,39E+00	-6,04E+00	-5,67E+00	-5,45E+00	-4,68E+00	-4,36E+00
3,33E+00	-6,07E+00	-5,69E+00	-5,46E+00	-4,68E+00	-4,35E+00
3,28E+00	-6,08E+00	-5,69E+00	-5,46E+00	-4,67E+00	-4,34E+00
3,22E+00	-6,08E+00	-5,69E+00	-5,46E+00	-4,67E+00	-4,32E+00
3,17E+00	-6,06E+00	-5,69E+00	-5,46E+00	-4,66E+00	-4,31E+00
3,12E+00	-6,02E+00	-5,67E+00	-5,45E+00	-4,64E+00	-4,28E+00
3,08E+00	-6,00E+00	-5,65E+00	-5,44E+00	-4,63E+00	-4,25E+00
3,03E+00	-5,99E+00	-5,65E+00	-5,43E+00	-4,62E+00	-4,23E+00
2,98E+00	-5,97E+00	-5,64E+00	-5,43E+00	-4,61E+00	-4,22E+00
2,94E+00	-5,94E+00	-5,62E+00	-5,42E+00	-4,61E+00	-4,20E+00
2,90E+00	-5,88E+00	-5,59E+00	-5,40E+00	-4,59E+00	-4,16E+00
2,86E+00	-5,86E+00	-5,57E+00	-5,39E+00	-4,58E+00	-4,14E+00
2,82E+00	-5,84E+00	-5,56E+00	-5,38E+00	-4,57E+00	-4,12E+00
2,78E+00	-5,81E+00	-5,54E+00	-5,36E+00	-4,57E+00	-4,10E+00
2,74E+00	-5,76E+00	-5,51E+00	-5,34E+00	-4,56E+00	-4,08E+00
2,70E+00	-5,71E+00	-5,48E+00	-5,32E+00	-4,55E+00	-4,05E+00
2,67E+00	-5,66E+00	-5,45E+00	-5,30E+00	-4,54E+00	-4,03E+00

**[B+C<sub>5</sub>MIM<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>] sigma :**

Température	$\sigma'(f_1)$	$\sigma'(f_2)$	$\sigma'(f_3)$	$\sigma'(f_4)$	$\sigma'(f_5)$
3,37E+00	Inf	Inf	-6,51E+00	-5,95E+00	-5,27E+00
3,32E+00	Inf	Inf	-6,53E+00	-5,96E+00	-5,27E+00
3,27E+00	Inf	Inf	-6,53E+00	-5,96E+00	-5,27E+00
3,21E+00	Inf	Inf	-6,52E+00	-5,95E+00	-5,27E+00
3,16E+00	Inf	Inf	-6,51E+00	-5,95E+00	-5,26E+00
3,11E+00	Inf	-6,62E+00	-6,49E+00	-5,94E+00	-5,25E+00
3,07E+00	Inf	-6,60E+00	-6,47E+00	-5,93E+00	-5,24E+00
3,02E+00	Inf	-6,58E+00	-6,45E+00	-5,92E+00	-5,23E+00
2,98E+00	Inf	-6,55E+00	-6,43E+00	-5,91E+00	-5,23E+00
2,93E+00	Inf	-6,53E+00	-6,41E+00	-5,90E+00	-5,22E+00
2,89E+00	Inf	-6,50E+00	-6,38E+00	-5,88E+00	-5,21E+00
2,85E+00	Inf	-6,47E+00	-6,36E+00	-5,87E+00	-5,19E+00
2,81E+00	Inf	-6,45E+00	-6,34E+00	-5,86E+00	-5,18E+00
2,77E+00	-6,64E+00	-6,42E+00	-6,31E+00	-5,85E+00	-5,17E+00
2,73E+00	-6,60E+00	-6,39E+00	-6,29E+00	-5,83E+00	-5,16E+00
2,69E+00	-6,56E+00	-6,36E+00	-6,26E+00	-5,82E+00	-5,15E+00
2,66E+00	-6,53E+00	-6,33E+00	-6,23E+00	-5,80E+00	-5,14E+00

**[B+C<sub>7</sub>MIM<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>] sigma :**

Température	$\sigma'(f_1)$	$\sigma'(f_2)$	$\sigma'(f_3)$	$\sigma'(f_4)$	$\sigma'(f_5)$
3,39E+00	-7,07E+00	-6,85E+00	-6,69E+00	-6,02E+00	-5,44E+00
3,33E+00	-7,23E+00	-6,90E+00	-6,72E+00	-6,02E+00	-5,44E+00
3,28E+00	-7,26E+00	-6,91E+00	-6,73E+00	-6,02E+00	-5,43E+00
3,23E+00	-7,26E+00	-6,90E+00	-6,72E+00	-6,01E+00	-5,42E+00
3,17E+00	-7,26E+00	-6,90E+00	-6,71E+00	-6,00E+00	-5,41E+00
3,12E+00	-7,24E+00	-6,88E+00	-6,70E+00	-5,99E+00	-5,39E+00
3,08E+00	-7,22E+00	-6,86E+00	-6,68E+00	-5,98E+00	-5,37E+00
3,03E+00	-7,20E+00	-6,85E+00	-6,67E+00	-5,97E+00	-5,35E+00
2,98E+00	-7,18E+00	-6,84E+00	-6,66E+00	-5,96E+00	-5,33E+00
2,94E+00	-7,15E+00	-6,82E+00	-6,64E+00	-5,94E+00	-5,31E+00
2,90E+00	-7,12E+00	-6,79E+00	-6,62E+00	-5,93E+00	-5,28E+00
2,86E+00	-7,09E+00	-6,77E+00	-6,60E+00	-5,91E+00	-5,26E+00
2,82E+00	-7,06E+00	-6,75E+00	-6,58E+00	-5,90E+00	-5,24E+00
2,78E+00	-7,03E+00	-6,73E+00	-6,56E+00	-5,88E+00	-5,22E+00
2,74E+00	-6,99E+00	-6,70E+00	-6,53E+00	-5,87E+00	-5,19E+00
2,70E+00	-6,96E+00	-6,68E+00	-6,51E+00	-5,86E+00	-5,17E+00
2,67E+00	-6,92E+00	-6,65E+00	-6,49E+00	-5,84E+00	-5,14E+00