

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA -Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie



MEMOIRE

Présenté par :

Habibi Asmaa et Hamidi Zineb

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

**Elaboration de charbons actifs modifiés par des liquides ioniques,
Etude des propriétés structurales, spectroscopiques
et thermiques**

Soutenu le 19/06/2018 devant le jury composé de :

Président	RAMDANI Amina	Maître de conférences classe A	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
Encadreur	BOUMEDIENE Haddad	Maître de conférences classe A	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
Examineur	MIMANNE Goussef	Maître de conférences classe A	Univ de Sidi-Bel-Abbès
Examineur	ZAOUI Fatiha	Maître de conférences classe B	Univ Dr Moulay Tahar de Saida

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu le tout puissant, pour le courage qu'il nous a donné de force pour mener ce travail jusqu'à la fin.

Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus profonds à notre encadreur Monsieur HADDAD.B pour sa confiance qu'il nous a témoignée, et pour tous les conseils qu'il a toujours partagés avec nous.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent à la présidente de jury M^{me} Ramdani Amina, et les membres de jury M^{me} Zaoui Fatiha et M^{me} Mimanne Goussem d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre modeste travail.

Nous remercions également tous nos professeurs qui ont participé à notre formation, en particulier M^R Adjdir Mehdi, nous voudrions remercier aussi M^{me} Habibi Nedjma.

Nous ne saurions également oublier tous ceux qui nous ont aidés dans réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à ceux qui me sont chers :

A mes chers parents.

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour
éternel, et ma considération pour les efforts que vous avez consenti
pour mon instruction et mon bien être.*

*A mes frères, Bachir, Abd aziz, abd el rahmane, abd el latif, et petit frère
mustapha.*

*A chère sœur Mahdaoui Nedjma, petit prince Zaid, et la personne la plus
précieuse à mon cœur M.S*

A ma famille Habibi, Belmakhefi, mon binôme «Zineb», et tous mes amis.

Asmaa Habibi

Dédicace

A mes très chers parents, vous qui avez sacrifié votre vie pour assurer mon bien être et ma réussite.

A mes frères et chères sœurs.

A la mémoire de ceux qui nous ont quittés très tôt. A vous qui avez tant souffert du cancer. A toi Lydia, tu combattes cette maladie avec courage. Je ne t'oublierai jamais Saïd, que la paix soit sur ton âme

A mes entraîneurs, mon équipe de football

Et à tous mes collègues de sport.

A tous mes amis.

A mon binôme « Habibi Asmaa » et sa famille.

A toute ma promotion 2017-2018 sans exception.

Zineb Hamidi

Liste des figures

Figure I.1	Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique.	05
Figure I.2	Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné.	08
Figure I.3	Les étapes de fabrication de charbon actif.	10
Figure I.4	Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique.	11
Figure I.5	Structure physico-chimique du charbon actif	14
Figure I.6	Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif.	14
Figure II.1	Les LI un sous-ensemble des sels fondus.	18
Figure II.2	Les cations les plus utilisés.	19
Figure II.3	Représentation schématique du composé 1-Butyl-3-Méthylimidazolium (BMIm) + hexa fluoro phosphate (PF ₆) et des cristaux de NaCl.	20
Figure III.1	Compositions des coquilles d'œufs.	24
Figure III.2	Les charbons actifs utilisés.	25
Figure III.3	Structures : a) [C ₅ MIM ⁺][Br ⁻], b) bis ([PhenylMIM ⁺])[Cl ₂].	27
Figure III.4	Structure de 3- méthyl, 1- octyl imidazolium hexafluorophosphate.	28
Figure III.5	Les échantillons de Coq AM modifiés.	28
Figure III.6	Les échantillons de Coq SM modifiés.	29
Figure III.7	Les échantillons de rejet de thé modifiés.	29
Figure III.8	Schéma représentant le principe de la diffraction.	31
Figure III.9	Spectromètre IR Agilent Cary 660.	32
Figure III.10	Montage des mesures thermique (ATG-DTG) par Setaram Setsys 1200 TG.	33
Figure IV.1	Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq SM (a)/AM (b)) avant et après modification dans la gamme 2θ : 2-80°.	35
Figure IV.2	Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq AM) avant et après modification dans la gamme 2θ : 10-40°.	36
Figure IV.3	Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq AM) avant et après modification dans la gamme 2θ : 40-70°.	36
Figure IV.4	Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq SM) avant et après modification dans la gamme 2θ : 10-40°.	37
Figure IV.5	Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq SM) avant et après modification dans la gamme 2θ : 40-70°.	37
Figure IV.6	Spectres IR de [C ₅ MIM ⁺][Br ⁻] et bis([phe-MIM ⁺])[Cl ₂].	39
Figure IV.7	Spectres IR des charbons actifs Coq AM et Coq SM.	42
Figure IV.8	La différence entre Coq AM et Coq SM (les protéines).	43
Figure IV.9	Les spectres IR des trois échantillons de Coq SM.	44
Figure IV.10	Les spectres IR des trois échantillons de Coq SM dans la gamme 2700-3100 cm ⁻¹ .	45
Figure IV.11	Les spectres IR des trois échantillons de Coq AM.	46
Figure IV.12	Les spectres IR des trois échantillons de Coq AM dans la gamme 2700-3100 cm ⁻¹ .	46
Figure IV.13	Les spectres ATG des échantillons de CA (Coq AM modifiés).	50
Figure IV.14	Les spectres ATG des échantillons de CA (Coq SM modifiés).	51
Figure IV.15	Les spectres DTG des échantillons de CA (Coq).	54
Figure IV.16	Spectres ATG et DTG des deux liquides ioniques.	55

Liste des tableaux

Tableau I.1	Différences entre l'adsorption physique et chimique.	6
Tableau I.2	Les caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	6
Tableau I.3	Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC.	11
Tableau II.1	Exemple d'anions de LI.	19
Tableau II.2	Résumé les principales caractéristiques des liquides ioniques.	21
Tableau III.1	Les quantités des masses prises.	28
Tableau IV.1	Caractéristiques spectrales des deux ILs.	40
Tableau IV.2	Caractéristiques thermiques des échantillons de CA (Coq AM pur et modifié par LI liquide).	52
Tableau IV.3	Caractéristiques thermiques des échantillons de CA (Coq AM pur et modifié par LI solide).	52
Tableau IV.4	Caractéristiques thermiques des échantillons de CA (Coq SM pur et modifié par LI liquide).	52
Tableau IV.5	Caractéristiques thermiques des échantillons de CA (Coq SM pur et modifié par LI solide).	53

Liste des sigles et abréviations

Chimiques :

CA	Chardon actif
LI	Liquide ionique
LI (s)	Liquide ionique solide
LI (l)	Liquide ionique liquide
Coq	Coquille d'œufs
Coq AM	Coquille d'œufs avec membrane
Coq SM	Coquille d'œufs sans membrane
COV	Composés organiques volatiles
$[(Bmim)^+(PF_6)^-]$	1- Butyl,3- Méthyl imidazolium hexafluoro phosphate
$[Omim^+][PF_6^-]$	3- méthyl, 1- octyl imidazolium hexafluorophosphate
$[C_5MIM^+][Br^-]$	3- méthyl, 1- pentyl imidazolium bromide
bis ($[MPhIM^+][Cl^-]$)	bis (3- methyl, 1- phenyl imidazolium chlorure)

Techniques :

FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
DRX	Diffraction des rayons X
ATG	Analyse thermogravimétrie
DTG	Différentiel thermogravimétrie

Sigles :

RTIL	Room temperature ionic liquids
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
q	La quantité adsorbée d'un adsorbat
p	La pression d'équilibre
p°	La pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée
V	Le volume adsorbé par gramme d'adsorbant,
V_m	Le volume adsorbé/g d'adsorbant pour formé une monocouche (cm^3/g),
$C :$	La constante de B.E.T.
N_m	Nombre de molécules d'adsorbat par gramme d'adsorbant nécessaire pour former la monocouche.
σ	La surface occupé par d'une molécule d'adsorbat (m^2),
V_M	Le volume molaire d'un gaz adsorbé ($22400 cm^3.mol^{-1}$),
N	Le nombre d'Avogadro.
λ	La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)
d	La distance interréticulaire entre les plans diffractant.
θ	L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I	
I. Généralités sur le charbon actif	
I.1. Introduction	04
I.2. Historique	04
I.3. Définition et propriété	05
I.4. Préparation	07
<i>I. 4.1. Matières premières</i>	07
<i>I.4.2. La fabrication</i>	07
<i>I.4.2.1. La carbonisation (la pyrolyse)</i>	07
<i>I.4.2.2. L'activation</i>	08
<i>a). L'activation physique</i>	08
<i>b). L'activation chimique</i>	09
I.5. Propriétés physico-chimiques et caractérisation	10
<i>I.5.1. Structure</i>	10
<i>I.5.2. Texture</i>	11
<i>a) Isotherme d'adsorption</i>	12
<i>b) La distribution des tailles de pores</i>	12
<i>c) La surface spécifique</i>	12
<i>d) Fonctions du surface</i>	13
I.6. L'utilisation de charbon actif	14
Conclusion	16
Références bibliographiques	
CHAPITRE II	
II. Généralités sur les liquides ioniques	
II.1. Introduction	17
II.2. Historique	17
II.3. Définition.	18
II.4. Propriétés des liquides ioniques	19
<i>II.4.1. Viscosité et densité</i>	20
<i>II.4.2. Point de fusion.</i>	20
<i>II.4.3. Conductivité.</i>	21
<i>II.4.4. Toxicité et biodégradabilité</i>	21
II.5.Applications	21
Conclusion	22
Références bibliographiques	
CHAPITRE III	
III. Matériaux et techniques expérimentales	
III.1 Introduction	23
III.2. Donnés sur les adsorbants (charbons actifs) et les adsorbâts utilisés (liquides ioniques)	23

<i>III.2.1. Adsorbants</i>	23
<i>III.2.1.1. Les compositions chimiques des deux biochars</i>	23
III.2.2. Adsorbâts	25
III.3. Protocole expérimental	26
<i>III.3.1. Synthèse des liquides ioniques</i>	26
<i>III.3 .1. 1. Protocole de Synthèse [C₅MIM⁺][Br⁻]</i>	26
<i>III.3.1.2. Protocole de Synthèse du dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène diméthylène)-bis (1H-imidazolium) bis ([phe-MIM⁺])[Cl₂]</i>	26
<i>III.3 .2. Modification des deux charbons par les liquides ioniques</i>	27
III.4. Techniques de caractérisation	30
<i>III.4.1. Diffraction des rayons X</i>	30
<i>III.4.1.1. Introduction</i>	30
<i>III.4.1.2. Principe de la méthode</i>	30
III.4.2. Spectroscopie infrarouge IR	31
III.4.3. Mesures thermiques	32
<i>III.4.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG)</i>	32
Conclusion	33
IV. Résultat et discussions	
IV. Introduction	34
IV.1. Caractéristiques structurelles des charbons modifiés	
<i>IV. 1.1. Introduction</i>	34
<i>IV.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)</i>	34
IV.2. Caractéristiques Spectroscopie IR des charbons modifiés	
<i>IV.2.1. Spectroscopie infrarouge des liquides ioniques purs</i>	39
<i>IV .2.2. Les spectres IR de coquilles d'œufs sans membrane (coq SM) et avec membrane (Coq AM)</i>	42
<i>IV.2.3. Les spectres IR des Coq SM et Coq AM modifiés par [C₅MIM⁺][Br⁻] et Bis([phenyMIM⁺])[2Cl]</i>	43
Conclusion	48
IV.3. Caractéristiques Thermiques ATG-DTG des charbons modifiés	
<i>IV.3.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	49
Références bibliographiques	
Conclusion générale	
	56
Annexe	

Le développement de nouvelle classe de matériaux comme génération d'adsorbants très performants par une simple fonctionnalisation nécessite impérativement une maîtrise et un contrôle de la structure et de la morphologie.

De nos jours, la demande croissante de matériaux adsorbants comme des nouvelles familles de solides microporeux à porosité bien contrôlée appelés communément les charbons actifs est très largement étudiés par de nombreux laboratoires de différents horizons pour des applications variées. L'intérêt de ces travaux rapporte des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de ces charbons.

Le charbon actif est un matériau composé principalement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est importante et peut atteindre plus de 1500 m² par gramme de charbon actif. La propriété du charbon actif est sa capacité d'adsorption, c'est-à-dire la propriété de fixer sur sa surface des molécules, sous l'effet de forces d'attraction moléculaire. Ainsi, l'utilisation du charbon actif est une technique très répandue pour l'adsorption des polluants présents dans l'air ou tout autre gaz.

Cependant, les liquides ioniques sont de nouveaux solvants qui ne présentent pas les inconvénients des composés organiques classiques. Ils pourraient, d'une part, remplacer la phase organique, supprimant ainsi les risques d'inflammation et la toxicité. D'autre part, en facilitant le retraitement, cela permettrait, à terme, de séparer d'autres éléments.

Cette nouvelle génération constitue une famille d'électrolytes dont les propriétés diélectriques sont étudiées depuis 1996. Aujourd'hui, ces matériaux font encore l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles.

Malgré ces propriétés extraordinaires, cela ne fait que quelques années que la communauté scientifique s'intéresse aux liquides ioniques. Les liquides ioniques (ILs) représentent une nouvelle génération dans la chimie avec des utilisations potentielles dans différents segments de marché, par exemple dans l'électrochimie, la dépollution, l'ingénierie et la chimie des surfaces.

Dans ce travail, nous sommes intéressés par l'utilisation de charbons actifs à bases des coquilles d'œufs, et les déchets de thé comme d'adsorbants. Cependant, les liquides ioniques à base imidazole comme d'adsorbats.

Ce travail s'inscrit dans ce cadre de recherche, il s'agit d'établir une stratégie d'élaboration permettant d'accéder à une variété de charbons actifs modifiés par des liquides ioniques en

modifiant d'une part la nature de cations et d'anions des noyau imidazolium des liquides ioniques ex : (monocationique et dicationique) et d'autre part le type de charbon actif utilisé.

Notre méthodologie consiste à modifier la structure d'un charbon actif par un liquide ionique monocationique et dicationique afin d'étudier l'influence de cette modification sur les propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques.

Notre sujet de recherche consiste précisément à la compréhension des ces propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques dans ces charbons modifiés, d'autre part, une maîtrise et un contrôle de la structure et de la morphologie des ces matériaux obtenus est une pierre angulaire de notre travail.

Le mémoire s'articule autour de quatre chapitres.

Nous avons en premier lieu (**chapitre I**) présenté une synthèse bibliographique l'histoire de charbon actif, sa définition, sa préparation (les matières premières utilisées, la fabrication par deux étapes : la carbonisation et l'activation, cette dernière concerne deux voies : voie physique et/ou chimique), et on a nommé les propriétés physico-chimique, et les utilisations de CA.

Le **second chapitre** intitulé les liquides ioniques s'étalera sur l'historique des LI, leur définition, leurs propriétés physicochimiques et les domaines dans lesquels ils peuvent être utilisés.

Le **chapitre III** est consacré à l'explication de la partie pratique, qui porte des informations sur les adsorbants leurs compositions chimiques de matières premières employées et, les adsorbats que nous avons utilisés puis, le protocole expérimental.

Dans le **quatrième chapitre**, nous aborderons l'étude des propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques dans ces charbons modifiés. Nous diviserons ce dernier en trois parties :

Une première partie s'intéresse aux analyses menées par la spectroscopie IR. Nous discuterons en particulier des différents changements qui se produisent dans charbon actif sur la gamme des températures 500-4000 cm^{-1} .

La deuxième partie de ce chapitre décrit une analyse des propriétés structurales par la technique de diffraction des rayons X.

L'évolution de propriétés thermiques, sur un domaine de température T proche de la dégradation complète de adsorbats, nous a permis d'évaluer intuitivement le comportement thermiques de nos charbons modifiés.

Pour terminer, nous soulignerons dans la conclusion générale, les résultats essentiels de cette étude.

Chapitre I. Généralités
Sur Le Charbon Actif

I.1. Introduction

Le charbon actif (CA) est un adsorbant connu depuis tant d'années et qui se caractérise par : sa grande surface spécifique, sa structure poreuse et sa thermo stabilité, il peut être préparé à partir de toute matière solide riche en carbone, souvent par carbonisation suivie d'une activation physique ou chimique. Or, un processus reliant les deux étapes peut être appliqué. La carbonisation est faite essentiellement pour enrichir la matière en carbone et créer les premiers pores, alors que l'activation a pour objectif de développer une structure poreuse. Par conséquent, le CA obtient une capacité adsorbante et catalysante très recherchée dans tant de domaines : pharmaceutique, agro-alimentaire et l'industrie de l'automobile. Le CA est largement utilisé dans la purification des eaux, il permet en effet d'éliminer les matières organiques et inorganiques.

I.2. Historique

L'adsorption sur des charbons poreux a été découverte pour la première fois en 1550 avant Jésus-Christ sur papyrus égyptien puis plus tard par Hippocrate, principalement à des fins médicales. Mais ce n'est que plus tard que sont apparus les précurseurs des matériaux carbonés adsorbants. Ainsi, au 18^{ème} siècle, ces derniers d'origine de bois et d'os sont utilisés pour purifier des liquides par filtration ou sédimentation. Le terme « adsorption » a pour la première fois été utilisé en 1881 par Kayser dans le but de décrire la capacité des cendres de bois à captiver des vapeurs d'ammoniac.

Au début du 20^{ème} siècle les méthodes de fabrication s'améliorent et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux. Cette révolution ayant comme point de départ les travaux d'Ostrejko¹, qui a découvert les deux méthodes de base de la production de charbon actif à savoir l'activation chimique et l'activation physique. En Europe les premiers produits commerciaux ont été fabriqués en 1909 à partir de bois sous le nom d'Eponite et en 1911 à partir de tourbe pour le Norit. Aux Etats-Unis, Westvaco Corp. ont utilisé en 1913 un sous-produit du processus de fabrication du papier pour obtenir un charbon actif sous le nom de Filtchar (A.COLIN)².C

A présent, les innovations dans la fabrication et l'utilisation du charbon actif sont mobilisées par la nécessité de réutilisation des ressources naturelles afin d'empêcher la pollution environnementale. Ainsi, de un progrès majeur ont été obtenu sur l'optimisation de ces matériaux carbonés, aussi bien au niveau de leur fabrication (origine, contrôle de la taille des pores, mise en forme) que de leur régénération.

I.3. Définition et propriété

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. La surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m².g⁻¹ et cette caractéristique unique est responsable des propriétés d'adsorption³.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers⁴. Le CA est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres⁵, comme représenté sur la figure suivante :



Figure I.1: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique³

L'adsorption est un phénomène exothermique définissant la capacité de certains matériaux, appelés adsorbants, à fixer sur leur surface des molécules, appelées adsorbats, extraites d'une phase liquide ou gazeuse. C'est une propriété fondamentale de la matière, ayant comme origine les forces attractives entre les molécules. Le phénomène d'adsorption est décomposé en deux types à citer la physisorption et la chimisorption.

La physisorption est un processus généralement réversible qui met en jeu des liaisons faibles, principalement de type forces de Van der Waals. Il s'agit d'interactions d'origines électriques qui, pour la plupart, proviennent des interactions entre des dipôles⁶. D'autres types d'interactions sont possibles, en particulier pour les adsorbants dont la surface a été modifiée chimiquement⁷, dans ce

cas, des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène se rajoutent aux interactions de Van der Waals lorsque les conditions opératoires le permettent.

A l'inverse, l'adsorption met en jeu des énergies de liaisons importantes dans le cas de la chimisorption. Ce processus est le résultat d'une modification profonde de la répartition des charges électroniques de l'adsorbat qui entraîne la formation de liaisons chimiques avec l'adsorbant. La chimisorption procure une couche mono moléculaire, généralement de façon irréversible (ou difficilement réversible), empêchant le recyclage de l'adsorbant. Les différences entre les deux phénomènes sont représentées dans le **tableau I.1**.

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption physique et chimique

Type d'adsorption	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waal (électrostatique)	Ionique ; covalente ou dative.
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500
Température	T° à Point d'ébullition	T° très élevée (>200c°)

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs sont étudiées depuis des décennies dans de multiples domaines à savoir, les industries chimiques et pharmaceutiques et les applications environnementales.

Il existe d'autre adsorbants employés dans l'industrie tel que les zéolithes ; les gels de silices ; les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2 : Les caractéristiques des principaux adsorbants industriels ⁸

adsorbant	surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	taille des pores (nm)	porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.4. Préparation

La qualité du charbon actif est principalement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements qui seront effectués par la suite. Les études et les recherches faites au sujet de la préparation de charbons actifs montrent ainsi un lien de va et vient entre les surfaces spécifiques et volumes poreux.

I.4.1. Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Cette dernière peut être obtenue à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone soit:

- Origine végétale : Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes :
 - ◆ Déchets agricoles non utilisables par exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre, le marc de café et les déchets de thé.
 - ◆ Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.
 - ◆ Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus, lignite.
- Origine animale : Les charbons actifs sont essentiellement obtenus à partir des os d'animaux, mais aussi à partir de leur sang et de leur chair.
- Origine minérale : Les charbons activés sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, les résidus de pétrole, coke) ou la tourbe.

I.4.2. La fabrication

Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone.

I.4.2.1. La carbonisation (la pyrolyse)

La carbonisation est une conversion thermique sans produits oxydants ; et c'est une étape nécessaire dans la transformation de la matière carbonée.

D'après les études d'Elena Fernandez. Selon la littérature nous distinguons généralement deux types de pyrolyse :

- La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des vitesses températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.

- La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/s.

Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation selon Menéndez-Díaz et -Martín Gullón¹ est présenté en **figure I.2**.

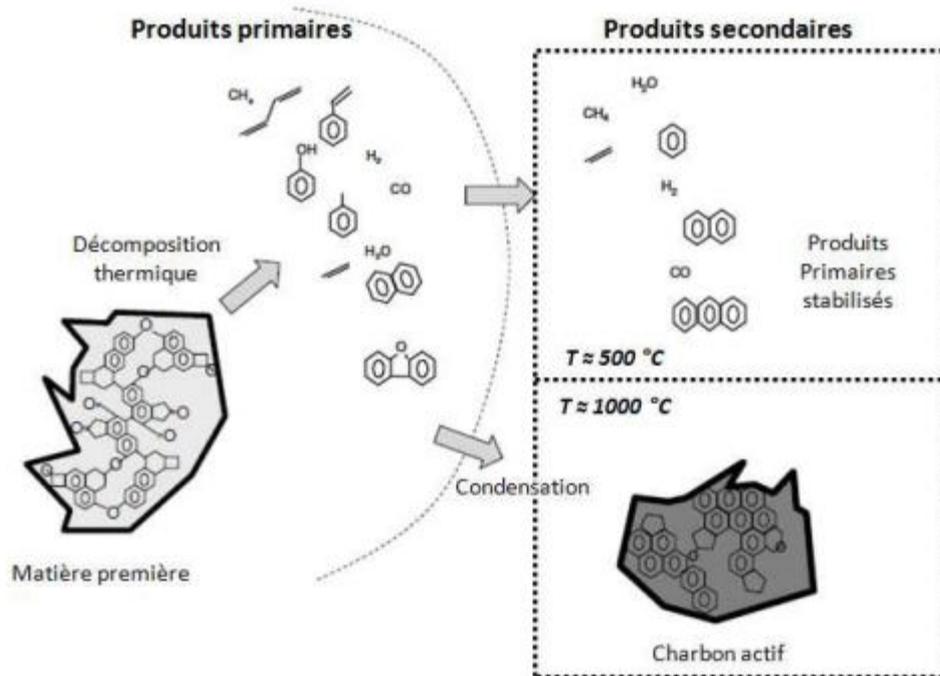


Figure I.2 : Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné¹

1.4.2.2. L'activation

a).L'activation physique

L'activation physique est un processus en deux étapes: la pyrolyse, première étape, consiste à soumettre le précurseur à une température comprise généralement entre 700 et 1000°C sous atmosphère inerte. La seconde étape constitue l'activation. Elle consiste en une gazéification partielle de la matière pyrolysée à une température comprise entre 800 et 1100°C. Cette opération a pour rôle d'ouvrir et de développer la porosité du matériau. La température, la vitesse de montée de la température, la durée du traitement influencent le rendement en charbon mais aussi ses

caractéristiques. Les gaz oxydants couramment utilisés sont le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. La température de traitement se situe dans le domaine 750-850°C pour la vapeur d'eau et jusqu'à 1000°C pour le CO₂.⁹

b). Activation chimique

L'activation chimique est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique.

Dans un premier lieu, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et la matière première. Les agents oxydants les plus utilisés sont l'acide phosphorique (H₃PO₄) la potasse (KOH) et le chlorure de zinc (ZnCl₂).

Les mélanges solides résultant de ce processus subissent un traitement thermique, sous un flux de gaz inerte (généralement l'azote) à des températures comprises entre 500°C et 900 °C.

Les conditions du traitement thermique dépendent du précurseur et de l'agent activant utilisé. Le CA est lavé (par exemple à l'acide nitrique HNO₃) puis rincé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat neutre¹⁰.

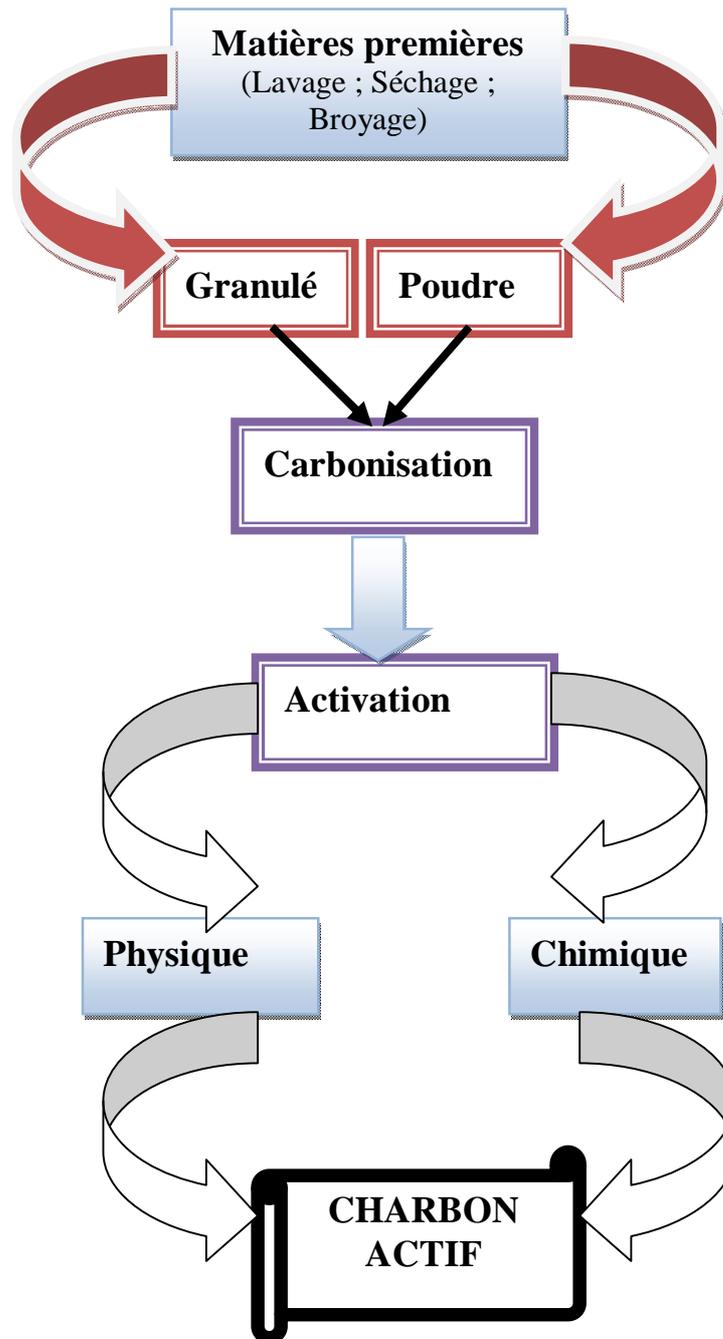


Figure I.3 : Les étapes de fabrication de charbon actif

I.5. Propriétés physico-chimiques et caractérisation

I.5.1. Structure

La structure atomique des charbons actifs est le sujet de débat d'intenses recherches, elle peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des poly-cycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux, semblable à du papier chiffonné. Cette structure explique les surfaces importantes développées par les charbons actifs. De plus, Suenaga et coll.¹¹ expliquent dans leurs travaux qu'une structure contenant des anneaux pentagonaux est naturellement poreuse, due à la

courbure des couches de carbone. Elle est également plus résistante, comparée au graphite, de part l'absence des couches parallèles de graphène et la présence d'anneaux pentagonaux extrêmement stables.

I.5.2. Texture

La texture d'un adsorbant est définie par la structure poreuse et la surface spécifique. Selon la classification de l'IUPAC¹² (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles de pores sont réparties en 3 groupes qui sont présentés dans le **tableau I.3**.

Tableau I.3 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)
micropores	Supérieur à 50	0,2 - 0,8
méso pores	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1
micropores	Inférieur à 2	0,2 - 0,6

Les CAs activés chimiquement possèdent généralement une palette assez large de porosité dans laquelle les micropores (appelés pores d'adsorption) sont reliés aux mésopores puis aux macropores (appelés pores de transports) qui débouchent vers l'extérieur (**figure I.4**).

Par contre, les charbons actifs obtenus par activation physique proposent principalement une microporosité directement reliée à la surface extérieure.

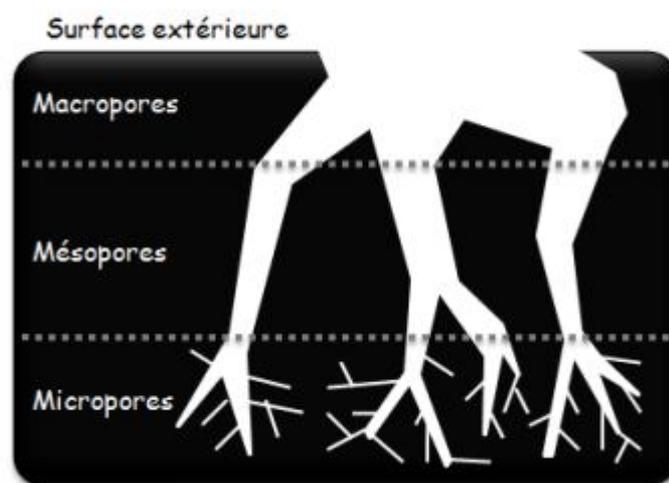


Figure I.4: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique¹

C'est la structure poreuse qui est à l'origine de la grande surface développée par les charbons actifs. Les paramètres texturaux de cette dernière peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption physique d'un gaz inerte sur ce solide.

a) Isotherme d'adsorption

On appelle l'isotherme d'adsorption la présentation graphique montrant la variation de la quantité adsorbée d'un adsorbat donné par gramme d'adsorbant à une température constante, d'équation $q = f(p/p^\circ)$, avec q : la quantité adsorbée d'un adsorbat (peut être exprimé en gramme, mole, et en volume), p étant la pression d'équilibre et p° : la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée ($0 < p/p^\circ < 1$). Après avoir atteint la saturation ($p/p^\circ = 1$, point d'étanchement), on peut obtenir l'isotherme de désorption. Quels que soit l'isotherme, il y a augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression de gaz à l'équilibre, le gaz étudié dans la plupart des cas est l'azote à 77 K, parfois l'argon le dioxyde de carbone.

Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classées en cinq catégories selon la classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller¹³ (classification B.D.D.T.). Ces différentes formes d'isothermes sont caractérisent la texture du solide examiné. L'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente pour l'échantillon analysé (annexe).

b) La distribution des tailles de pores

Un matériau poreux est défini à partir du volume adsorbé d'un adsorbat nécessaire pour remplir tous les pores ouverts d'un gramme de ce matériau. Un pore ouvert est un pore dans lequel l'accès se situe à la surface du grain, il est par conséquent accessible au fluide, et permet d'avoir accès à la distribution poreuse du matériau.

c) La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique ($m^2 \cdot g^{-1}$) représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes ou aux molécules d'adsorbat. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation des charbons actifs. Elle peut être déterminée expérimentalement par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller)¹⁴.

Les auteurs su-cités ont montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et celle du solide lui-même.

Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{P/P^{\bullet}}{(1-P/P^{\bullet})V} = \frac{1}{vmC} + \frac{C-1}{vmC} P/P^{\circ} \quad (1)$$

Avec ^{15, 16} : V le volume adsorbé par gramme d'adsorbant, V_m le volume adsorbé/g d'adsorbant pour former une monocouche (cm^3/g), C : la constante de B.E.T.

La surface spécifique peut être calculée selon la formule suivante :

$$S_{\text{BET}} = Nm \cdot \sigma_{\text{avec}} : Nm = Vm / VM \cdot N$$

Ou Nm nombre de molécules d'adsorbant par gramme d'adsorbant nécessaire pour former la monocouche. σ : La surface occupée par une molécule d'adsorbant (m^2), V_M : le volume molaire d'un gaz adsorbé ($22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), N : le nombre d'Avogadro.

Certains auteurs ont montré que dans le cas de charbons actifs microporeux, le concept B.E.T. n'est plus valable puisque la condensation capillaire ne se produit que par remplissage des micropores.

Contrairement à Chroma¹⁷ et Jankowska et al.¹⁸ Pour qui cette méthode est parfaitement applicable pour les charbons actifs micro et mésoporeux lorsque la relation (1) donne une valeur expérimentale de V_m cohérente.

d) Fonctions de surface

De nombreux hétéroatomes (oxygène notamment) sont présents sur le squelette carboné du charbon et sont à l'origine de groupements fonctionnels formés lors de l'activation. L'activation chimique tend à augmenter le nombre de fonctions acides (Mazet et al, 1994)¹⁹. Les groupements fonctionnels et les impuretés (métaux et alcalins principalement) consolident les propriétés adsorbantes du matériau et forment des sites d'adsorption pour les composés polaires.

Garten et al. (1957)²⁰ ont initialement identifié les fonctions phénoliques, lactone et lactone combinée avec le groupement phénol. Boehm (1966)²¹ a classé les fonctions de surface acides en 4 catégories, qui sont :

Groupe I : fonctions acides relativement fortes (acides carboxyliques).

Groupe II : fonctions lactones.

Groupe III : fonctions phénoliques.

Groupe IV : fonctions carbonyles.

Comme l'illustre la figure I.5., c'est la combinaison des propriétés de la porosité et des fonctions de surface qui va avoir une influence sur l'adsorption, plus ou moins sélective, des composés organiques.

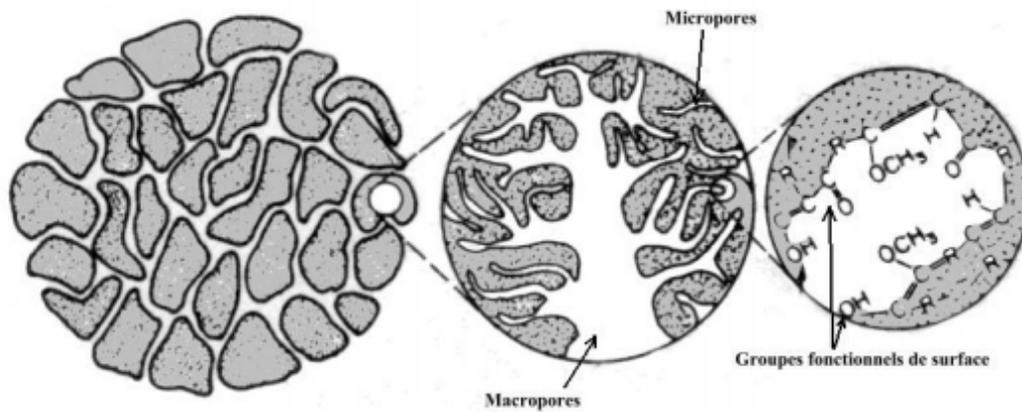


Figure I.5 : Structure physico-chimique du charbon actif (adapté de Weber, 1984)²²

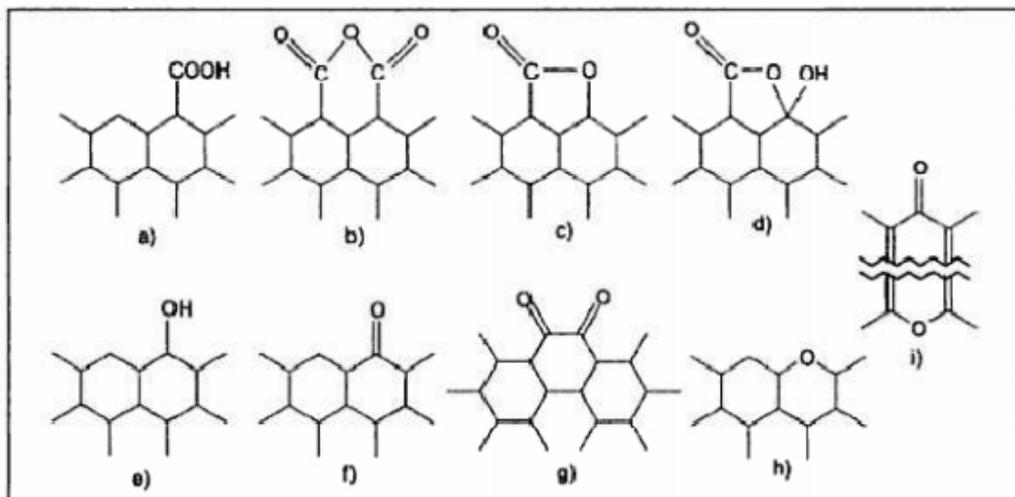


Figure I-6: Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm²¹

I.6.L'utilisation de charbon actif

Le charbon actif est utilisé dans nombreux domaines²³ :

❖ Filtration :

Systèmes de filtration de l'air, décontamination de l'eau potable, masques à gaz, filtres à cigarettes, filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine), filtration de polluants organiques, des "éco-textiles" développés à base de charbon activé pour produire par exemple des vêtements absorbant certains toxiques ou odeurs corporelles ou des sous-vêtements absorbant l'odeur des flatulences.

❖ Chimie :

Déchloration des eaux, traitement des effluents liquides, détachage des vins blancs comme le Champagne, décoloration du sucre, décaféination du café, élimination des hydrocarbures dans l'eau.

❖ Industrie :

Extraction de l'or des minerais, stockage de l'hydrogène.

❖ Médecine

C'est dans ce domaine que l'on va trouver les applications qui nous intéressent le plus. Le charbon a été utilisé en tant que chélateur dans des intoxications, mais surtout dans ses applications d'épuration digestive, diarrhées, aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences ainsi que, avec un succès relatif, dans les cas de gastroentérites, de gastralgies, dans des états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation et de fermentation intestinale. Certains vont même l'utiliser, en tant que cataplasme (mêlé avec de l'eau) pour contrer les effets du venin de serpents, de piqûres d'hyménoptères (abeilles, frelon), d'araignées et d'anémone de mer. On peut se procurer ce charbon activé (officinal ou commercial) ou Charbon de Belloc dans les pharmacies et dans des magasins d'aliment bio. Le charbon activé n'a ni goût, ni odeur, ni effet désagréable.

❖ Agroalimentaire

Le charbon actif est largement répandu dans l'agroalimentaire. Il est utilisé principalement pour deux familles d'applications : pour ses propriétés de décoloration d'une part, et pour sa capacité à purifier d'autre part.

Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous avons essayé de donner un aperçu historique du charbon actif, sa définition, ses propriétés d'adsorption, les étapes par lesquelles passe tout d'abord sa préparation, à partir des différentes matières premières, pour arriver à sa fabrication ; un processus se déroulant en deux étapes : la carbonisation (la pyrolyse) et l'activation (chimique ou physique) ainsi que ses particularités physico-chimiques : la structure, la texture, la surface spécifique et, la porosité, ainsi les fonctions de surface.

A la fin, nous avons cité les différentes utilisations dans plusieurs domaines.

Références bibliographiques :

- ¹Kania, N. (2010). Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau (Doctoral dissertation, Artois).
- ²Dolman, E. C. (2005). *Astropolitik: classical geopolitics in the space age*. Routledge.
- ³Rodriguez-Reinoso, F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36(3), 159-175.
- ⁴Omlin, J., & Chesaux, L. (2010). Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines (No. EPFL-STUDENT-150467).
- ⁵Meljac, L. (2004). Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées. Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène (Doctoral dissertation, Saint-Etienne, EMSE).
- ⁶De Boer, J. H., & Custers, J. F. H. (1937). Adsorption by van der Waals forces and surface structure. *Physica*, 4(10), 1017-1024.
- ⁷Barton, S. S., Evans, M. J. B., Halliop, E., & MacDonald, J. A. F. (1997). Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon*, 35(9), 1361-1366.
- ⁸L.M. SUN ET F. MEUNIER. ADSORPTION : ASPECTS THÉORIQUES TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, (2007). J 2 730. Moussa Benabdellah, H. (2011). Etude expérimentale de production frigorifique par adsorption solide: Application à la conception d'une plateforme de trigénération à partir de biomasse en milieu rural (Doctoral dissertation).
- ⁹Vagner, C. (2003). Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse (Doctoral dissertation, Metz).
- ¹⁰De Oliveira Penalver, T. F. (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).

- ¹¹Harris, P. J., Liu, Z., & Suenaga, K. (2008). Imaging the atomic structure of activated carbon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(36), 362201.
- ¹²De Laeter, J. R., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. (2003). Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 75(6), 683-800.
- ¹³S. BRUNAUER, L. DEMING, W. DEMING, E.J. TELLER, *J. AM. CHEM. SOC.*, 1940, 62, 1723.
- ¹⁴S. BRUNAUER S., P.H. EMMETT, E.J. TELLER, *J. AM. CHEM. SOC.*, 1938, 60, 309.
- ¹⁵Dobruskin, V. K. (1996). Physical adsorption of a multicomponent mixture in micropores. *Langmuir*, 12(4), 987-993.
- ¹⁶Jaroniec, M. (1983). Physical adsorption on heterogeneous solids. *Advances in Colloid and Interface Science*, 18(3-4), 149-225.
- ¹⁷Smith, L. M., Stalling, D. L., & Johnson, J. L. (1984). Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples. *Analytical chemistry*, 56(11), 1830-1842.
- ¹⁸Jankowska, H., Świątkowski, A., & Choma, J. (1991). *Active carbon*. Ellis Horwood Ltd.
- ¹⁹Mazet, M., Farkhani, B., & Baudu, M. (1994). Influence of heat or chemical treatment of activated carbon onto the adsorption of organic compounds. *Water Research*, 28(7), 1609-1617.
- ²⁰Garten, V. A., Weiss, D. E., & Willis, J. B. (1957). A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons. II. The chromene-carbonium ion couple in carbon. *Australian Journal of chemistry*, 10(3), 309-328.
- ²¹Boehm, H. P. (1966). Functional groups on the surfaces of solids. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5(6), 533-544.
- ²²Weber Jr, W. J. (1984). Evolution of a technology. *Journal of environmental engineering*, 110(5), 899-917.
- ²³Catalan, E. (1838). Note sur une équation aux différences finies. *Journal de mathématiques pures et appliquées*, 3, 508-516.

Chapitre II. Généralités
Sur Les Liquides Ioniques

II.1. Introduction

Depuis quelques années, les liquides ioniques sont le sujet d'études particulièrement importantes en raison de leurs caractéristiques inhabituelles pour des liquides et leurs propriétés de solvant associées. Malgré leur mise en évidence dès 1914 (et peut-être avant) par Paul. Walden, ces composés chimiques n'ont connu un vrai essor que depuis la fin des années 80. On comptait une petite dizaine de publications par an en 1990 alors que ce nombre dépasse actuellement 2 500. L'intérêt qui est porté à ces composés s'intéresse en particulier au fait que les liquides ioniques, composés uniquement d'ions, sont conducteurs, non volatiles et ininflammables. Les nombreuses études ont porté et portent toujours sur leur utilisation dans de nombreux domaines qui sont essentiellement en rapport avec leurs caractéristiques à savoir : la chimie, la biologie ou la pharmacie et bien sûr l'électrochimie.

II.2. Historique

La description du premier LI date du milieu du 19^{ème} siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, $AlCl_3$, une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée par la suite par le Pr. Jerry Atwood à l'université de Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate.

Les liquides ioniques sont depuis déjà plus d'une vingtaine d'années convoités et utilisés, aussi bien en synthèse organique,¹ en électrochimie² que lors des processus de biocatalyse.^{3,4}

Cette classe de solvants a été découverte dans le début du 20^{ème} siècle par Paul Waden qui a mis en évidence le premier sel fondu, le nitrate d'éthylammonium ($[EtNH_3][NO_3]$), dont la température de fusion est de 12°C.⁵ Le terme liquide ionique ne sera usé que plus tard. Ce n'est qu'à la fin des années 1970 que des liquides ioniques formés d'anions tels que les chloroaluminates ou de cations comme les alkylphosphoniums furent synthétisés. Ils représentent la « première génération » de liquides ioniques, basés sur le contre-ion $AlCl_3^-$ ou $Al_2Cl_7^{2-}$ mais impliquent un désavantage majeur, celui de ne pas être stables à l'air.

Bien que la plupart des sels ne fondent qu'à de hautes températures, il existe une classe particulière de liquides ioniques qui sera utilisée dans cette étude, appelée RTIL's («room temperature ionic liquids»).

II.3. Définition

Les liquides ioniques sont apparus comme une nouvelle classe de solvants alternative aux SOV (solvants organiques volatils) dans le contexte de la « chimie verte » et du développement durable. Ils sont des sels organiques liquides à température ambiante avec une très faible pression de vapeur (Safia Hassan et al 2014)⁶, stabilités thermique et chimique élevées, ininflammabilité et haute capacité de solvant (Palomar et 2009)⁷.

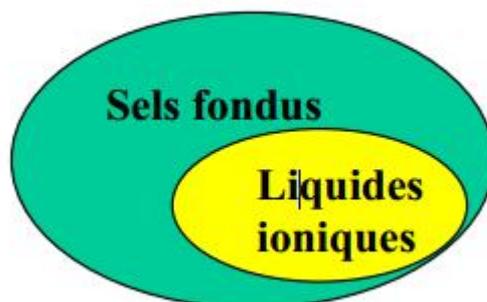
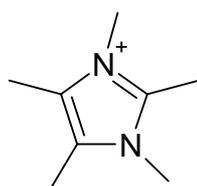


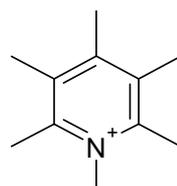
Figure II.1 : Les LI un sous-ensemble des sels fondus (après thèse de Thibaut Gutel)⁸

Certains ILs sont appelés «ILs spécifiques aux tâches (tentionoactifs)» car ils ont des propriétés requises pour régler la structure des ions pour une application particulière (Giernoth, 2010)⁹. Ils sont utilisés pour diverses applications tels que l'absorption de SO₂ (Renn et al, 2010)¹⁰ ou de CO₂ (Carvalho et al, 2009)¹¹, la catalyse et la synthèse (Olivier-Bourbigou et al, 2010)¹², nanomatériaux (Migowski et Dupont, 2006)¹³ et la science des polymères (Lu et al, 2009)¹⁴, etc.

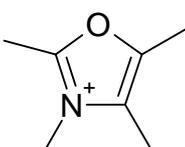
Les liquides ioniques sont composés de cation organique et d'anion (in) organique :



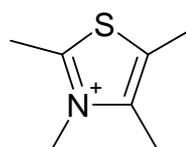
Imidazolium



Pyridinium



Oxazolium



Thiazolium

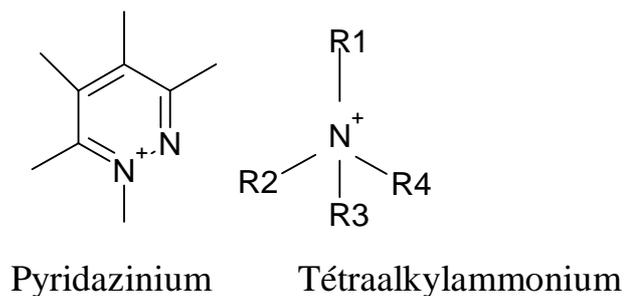


Figure II.2 : Les cations les plus utilisés

Tableau II.1.Exemple d'anions de LI ⁸

Anions inorganiques	Anions organiques
F ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , BF ₆ ⁻ , PF ₆ ⁻ , SbF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , Al _x Cl _(3x+1) , Al _x Et _x Cl _(2x+1) ⁻ , CuCl ₂ ⁻ , AuCl ₄ ⁻ , ZnCl ₃ ⁻ , SnCl ₃ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻ , CH ₃ SO ₄ ⁻ , C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻ (=OTs) CF ₃ CO ₂ ⁻ , C(CF ₃ SO ₂) ₃ ⁻ , CF ₃ SO ₃ (=OTf), N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻ (=NTf ₂), BR ₄ ⁻ , R ₃ BOH ⁻

II.4. Propriétés des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physicochimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée telles que leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique¹⁵ (qui les placent avantageusement en solvant de choix pour les réactions à haute température : la décomposition (volatilisation) plutôt qu'ébullition ne se produit qu'à des températures supérieures à 200 °C : 247 °C pour le Chlorure de 2-hydroxyéthyltriméthylammonium, appelé aussi chlorure de choline¹⁶) ainsi qu'une pression de vapeur négligeable¹⁷ qui les rend non inflammables et facilement recyclables.

Ils possèdent également un grand pouvoir solvatant, qui leur permet de solubiliser une large gamme de composés organiques, inorganiques et également organométalliques, et peuvent être liquides dans une large gamme de température. Ces deux dernières propriétés permettent de les envisager facilement comme solvants de réaction.

Pour les liquides ioniques à motif dialkylimidazolium, la solubilité dans l'eau est dépendante de la nature des anions, de la température et de la longueur de la chaîne alkyle.

Les sels dont le cation est un motif 1,3-dialkylimidazolium sont les plus utilisés de part leur stabilité thermique et aussi leur faible interaction avec les anions.¹⁸

De plus, il existe d'autres propriétés tel que :

II.4.1. Viscosité et densité

Les LI présentent généralement des viscosités importantes, une à dix fois supérieures aux solvants organiques usuels, qui diminuent avec la température.

A l'exception des tétraalkylborates, les LI sont généralement plus denses que l'eau avec des densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. La densité des LI diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium augmente.¹⁹

En général, elle est contrôlée par la nature de l'anion et augmente linéairement lorsque la température diminue.²⁰

II.4.2. Point de fusion

Les LI, caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand.²¹ La température de fusion des LI dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion.²² Plus l'anion est volumineux plus le point de fusion du LI est bas, comme par exemple pour le 1-Butyl-3-Méthylimidazolium hexafluorophosphate (**figure II.2**) pour lequel la température de fusion est de 11 °C. Il s'en suit que l'énergie nécessaire pour la dissociation de ces molécules est plus faible que pour les composés précités (NaCl par exemple) sans pour cela cependant, qu'il y ait une relation d'ordre entre la température de liquéfaction et la taille de l'anion pour un même cation et inversement.¹⁶

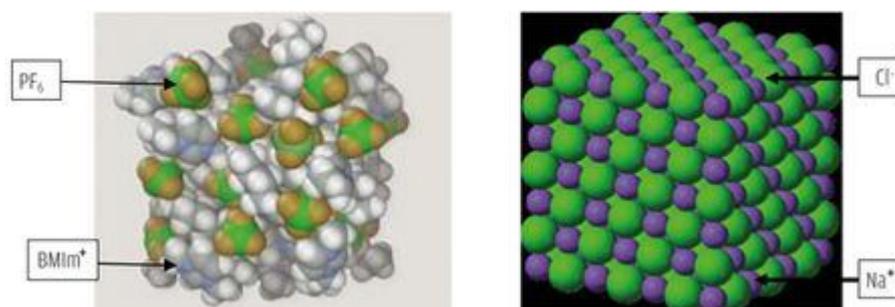


Figure II. 3 : Représentation schématique du composé 1-Butyl-3-Méthylimidazolium (BMIm) + hexa fluoro phosphate (PF_6^-) et des cristaux de NaCl

II.4.3. Conductivité

Les liquides ioniques peuvent jouer un rôle de substituant dans les réactions électrochimiques. En effet, ils présentent une large gamme de conductivité de 0.1 à 20 mS.cm⁻¹. Ce sont les liquides ioniques avec un cation imidazolium qui présentent les conductivités les plus importantes. Plusieurs paramètres peuvent affecter cette conductivité comme la taille de l'ion, la densité ou la viscosité.²³

II.4.4. Toxicité et biodégradabilité

Dans la plus part des études, la non toxicité des liquides ioniques est induite par le fait qu'ils présentent des tensions de vapeur très faible, ce qui permet de les proposer comme des substituants efficaces aux composés organiques volatiles (COV). Cette idée ne définit pas réellement l'appellation de composant "vert" du fait qu'il est nécessaire de tenir aussi compte de la façon dont ces liquides ioniques sont synthétisés et comment ils sont recyclés.^{24, 25}

Tableau II.2 : Résumé les principales caractéristiques des liquides ioniques²⁶

Forme chimique	Cation ou anion de grande taille
Température de fusion	En dessous de 100 °C
Domaine d'existence liquide	Généralement de l'ordre de 200 °C
Stabilité thermique	Haute
Viscosité	Inférieure à 100 mPa.s ⁻¹ (cP)
Constante diélectrique	Inférieure à 30
Polarité	Modérée
Conductivité spécifique	Inférieure à 10 mS.cm ⁻¹
Fenêtre électrochimique	Supérieure à 2 V
Pression de vapeur	Négligeable

II.5. Applications

- La synthèse organique et la catalysesont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines²⁷.
- Les liquides ioniques sont utilisés comme substitués aux solvants organiques classiques dans les systèmes biphasiques dans les processus de séparation et d'extraction.

- Utilisés comme électrolytes en électrochimie. Caja et coll. ont montré, dans la recherche des batteries aux ions Li^+ qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, que les liquides ioniques, utilisés comme électrolyte, permettaient d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel²⁸.
- Utilisés comme solvant dans la synthèse de matériaux, et plus particulièrement de matériaux nanostructurés: oxydes mésoporeux, nanoparticules métalliques.
- Leur stabilité thermique, leur caractère non inflammable et non volatil en font des solvants d'avenir pour des procédés industriels.
- En biologie, dans la catalyse enzymatique, biocatalyse de cellule-entière et cristallisation de protéines.²⁹
- 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, en font un milieu de choix pour les techniques d'extraction liquide – liquide et de microextraction en phase liquide (LPME)³⁰.
- Utilisation comme liquides technologiques en chimie des polymères (pour dissoudre les polymères naturels tels que la cellulose).³⁰

Conclusion

A la lumière de ce chapitre, nous avons essayé de donner un aperçu historique des liquides ioniques, leurs définition, leurs différentes propriétés physicochimiques : leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique, pression de vapeur, viscosité et densité, et point de fusion, ainsi les LI ont une conductivité importante, ils sont aussi non toxiques, ce caractère permet de remplacer les composées organiques volatiles.

A la fin, nous avons tenté de citer les nombreuses applications dans lesquelles les LI sont utilisés.

Références bibliographiques :

- ¹Wasserscheid, P., &Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons.
- ²Balducci, A., Soavi, F., &Mastragostino, M. (2006).The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors. *Applied Physics A*, 82(4), 627-632.
- ³ Van Rantwijk, F., & Sheldon, R. A. (2007).Biocatalysis in ionic liquids. *Chemical reviews*, 107(6), 2757-2785.
- ⁴Lozano, P., Piamtongkam, R., Kohns, K., De Diego, T., Vaultier, M., &Iborra, J. L. (2007).Ionic liquids improve citronellyl ester synthesis catalyzed by immobilized *Candida antarctica* lipase B in solvent-free media. *Green Chemistry*, 9(7), 780-784.
- ⁵ Walden, P. (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, 1800.
- ⁶ Hassan, S., Duclaux, L., Lévêque, J. M., Reinert, L., Farooq, A., &Yasin, T. (2014).Effect of cation type, alkyl chain length, adsorbate size on adsorption kinetics and isotherms of bromide ionic liquids from aqueous solutions onto microporous fabric and granulated activated carbons. *Journal of environmental management*, 144, 108-117.
- ⁷Law, N. M., Kulkarni, S. R., Dekany, R. G., Ofek, E. O., Quimby, R. M., Nugent, P. E., ... &Bildsten, L. (2009). The Palomar Transient Factory: system overview, performance, and first results. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 121(886), 1395.
- ⁸Gutel, T. (2007). *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- ⁹Giernoth, R. (2010).Task-specific ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(16), 2834-2839.
- ¹⁰Renn, K. A. (2010). LGBT and queer research in higher education: The state and status of the field. *Educational Researcher*, 39(2), 132-141.
- ¹¹Carvalho, R. O., Araújo, J. V., Braga, F. R., Ferreira, S. R., Araujo, J. M., Silva, A. R., ... &Alves, C. D. F. (2009). Biological control of Ancylostomosis in dogs using the nematode-trapping

fungus *Monacrosporium thaumasium* in southeastern Brazil. *Veterinary parasitology*, 165(1-2), 179-183.

¹² Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1-56.

¹³ Migowski, P., & Dupont, J. (2007). Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Chemistry-A European Journal*, 13(1), 32-39.

¹⁴ Hancock, K., Veguilla, V., Lu, X., Zhong, W., Butler, E. N., Sun, H. & Brammer, T. L. (2009). Cross-reactive antibody responses to the 2009 pandemic H1N1 influenza virus. *New England Journal of Medicine*, 361(20), 1945-1952.

¹⁵ Smiglak, M., Metlen, A., & Rogers, R. D. (2007). The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials □ Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1182-1192.

¹⁶ LÉVÊQUE, R. (2013). Guide de choix des traitements des aciers à outils. *RÉSUMÉ*, 4, 09.

¹⁷ Earle, M. J., Esperança, J. M., Gilea, M. A., Lopes, J. N. C., Rebelo, L. P., Magee, J. W., & Widegren, J. A. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 831.

¹⁸ Gayet, F., Viau, L., Leroux, F., Mabille, F., Monge, S., Robin, J. J., & Vioux, A. (2009). Unique combination of mechanical strength, thermal stability, and high ion conduction in PMMA–Silica nanocomposites containing high loadings of ionic liquid. *Chemistry of Materials*, 21(23), 5575-5577

¹⁹ Endres, F., & El Abedin, S. Z. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(18), 2101-2116.

²⁰ Hyun, B. R., Dzyuba, S. V., Bartsch, R. A., & Quitevis, E. L. (2002). Intermolecular dynamics of room-temperature ionic liquids: Femtosecond optical Kerr effect measurements on 1-alkyl-3-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) imides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(33), 7579-7585.

²¹ Mantz, R. A., & Truove, P. C. (2003). *Ionic Liquids in Synthesis*, Wasserscheid P., Welton T., Eds.

²² Hunt, P. A. (2007). Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2, 3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(18), 4844-4853.

- ²³Hapiot, P., & Lagrost, C. (2008). Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chemical Reviews*, 108(7), 2238-2264.
- ²⁴Rebros, M., Gunaratne, H. N., Ferguson, J., Seddon, K. R., & Stephens, G. (2009). A high throughput screen to test the biocompatibility of water-miscible ionic liquids. *Green chemistry*, 11(3), 402-408.
- ²⁵Zhao, D., Liao, Y., & Zhang, Z. (2007). Toxicity of ionic liquids. *Clean-soil, air, water*, 35(1), 42-48.
- ²⁶Keith E. Jonhson, What's an Ionic Liquid, The Electrochemical Society Interface - Spring 2007 – p.38
- ²⁷Ding, S., Radosz, M., & Shen, Y. (2005). Ionic liquid catalyst for biphasic atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules*, 38(14), 5921-5928.
- ²⁸Dyson, P. J., & Geldbach, T. J. (2005). *Metal catalysed reactions in ionic liquids* (Vol. 29). Dordrecht: Springer.
- ²⁹Cryst.Growth Des. [dx.doi.org/10.1021/cg1017104](https://doi.org/10.1021/cg1017104)[1] [archive]
- ³⁰Naceur, R. (2014). *Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire* (Doctoral dissertation).

***Chapitre III. Matériaux et
Techniques Expérimentales***

III.1 Introduction

Le charbon actif est un matériau composé principalement de matière carbonée à structure poreuse¹. La procédure de modification de ce matériau par des sels ioniques ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique, scientifique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans leurs propriétés spécialement ; leur surface spécifique très élevée^{2,3}.

Cette partie a pour objet de présenter les méthodes de préparation ainsi que les techniques de caractérisation des liquides ioniques et de trois charbons modifiée au cours de ce travail, nous présentons, les techniques de caractérisation structurale, spectroscopique et thermiques par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR) et les mesures thermique (ATG-DTG), respectivement.

En deuxième lieu, nous décrivons la stratégie de synthèse pour les deux liquides ioniques $[C_5MIM^+][Br^-]$, et bis ($[phe-MIM^+][Cl^-]_2$) ainsi que le protocole expérimental utilisé pour la procédure d'élaborations de nos charbons actifs.

III.2. Données sur les adsorbants (charbons actifs) et les adsorbâts utilisés (liquides ioniques)

III.2.1. Adsorbants

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé trois charbons actifs (adsorbants) préparés à partir de matières premières d'origine agroalimentaire à savoir : les coquilles d'œufs (Coq), et la résidu de thé (thé).

III.2.1.1. Les compositions chimiques des deux biochars

Les coquilles d'œufs :

La coquille est constituée d'une partie minérale 95.1% qui représente essentiellement de carbonates de calcium ($CaCO_3$) (93,6% de l'ensemble) sous forme de calcite, les autres sels présents sont du carbonate de magnésium et du phosphatetricalcique^{4,5}. Cette coquille renferme aussi 1,6% d'eau et 3,3% des protéines qui constituent sa trame (**figure III.1**).

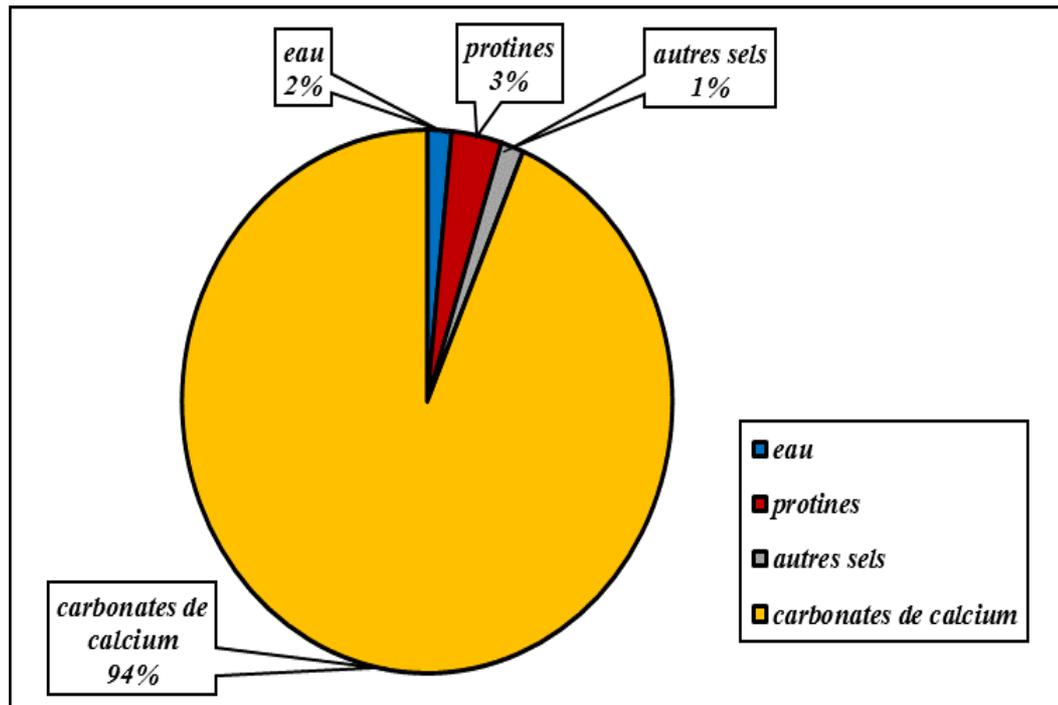


Figure III.1 : Compositions des coquilles d'œufs après Bonhomme, B. (2003)⁴

Les rejets de thé :

Les thés contiennent plusieurs substances qui ont des effets variés sur notre organisme.

Polyphénols, caféine, théine, théanine, tannins... dont ces molécules sont (Marthe Kriepps, 2009)⁶ :

- Polyphénols : 30 %.
- Minéraux : 3 %.
- Pigments : 0,5 %.
- Protéines (acides aminés, enzymes) : 15 %.
- Glucides : 25%.
- Alcaloïdes : 3 %.
- Substances volatiles : 0,1 %.

Remarque importante :

Nous avons pris les coquilles d'œufs avec et sans membrane, Coq AM et Coq SM respectivement.

Remarque

Les charbons actifs sont préparés par un traitement thermique (une calcination à 1000°C) et sans l'utilisation d'activation chimique. Cette préparation faite par le laboratoire des matériaux et catalyse-Université Djilali Lyabes SBA grâce l'aide du Docteur MIMANE Gousseme. L'image si dessous montre les trois CAs que nous avons reçus précédemment.



Figure III.2 : Les charbons actifs utilisés

III.2.2. Adsorbâts

Dans ce travail, nous avons utilisés deux liquides ioniques, l'un d'entre eux est 3- méthyl, 1- pentyl imidazolium bromide [C_5MIM^+] [Br^-](IL liquide) de formule brute $C_9H_{17}N_2Br$, l'autre est bis(3-methyl,1-phenyl imidazolium chlorure)bis([phe- MIM^+][Cl^-] $_2$), (IL solide) de formule brute $C_{20}H_{20}N_4Cl_2$.

III.3. Protocole expérimental

III.3.1. Synthèse des liquides ioniques

Les deux liquides ioniques ont été synthétisés par le doctorant Mostefa boumediene au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) à l'université de Caen, En général, cette synthèse a été basée sur deux réactions, la première est une quaternisation appelée aussi la réaction d'alkylation pour $[C_5MIM^+][Br^-]$ et bis($[phe-MIM^+]$)[Cl]₂. Les modes opératoires de ces liquides ioniques similaires à la littérature ^{7,8}.

III.3.1.1. Protocole de Synthèse $[C_5MIM^+][Br^-]$

Brièvement, Le méthylimidazole (6.79 ml, 85.26 mmol) et le bromobentane (10.71 ml, 76.33 mmol), sont portés à reflux pendant sept heures sous atmosphère inerte en maintenant la température à 75°C. Après retour à la température ambiante, le mélange réactionnel est chauffé légèrement 30 min sous vide pour éliminer l'excès de bromobentane. Après retour à la température ambiante, l'acétate d'éthyl (25 ml) est additionné puis mélangé au produit. Après avoir laissé reposer, deux phases se séparent : la phase inférieure est le $[C_5MIM^+][Br^-]$, la phase supérieure est l'acétate d'éthyl et l'excès de méthylimidazole solubilisé. La phase supérieure est éliminée. Un liquide translucide de teinte jaune pale.

III.3.1.2. Protocole de Synthèse du dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène diméthylène)-bis (1H-imidazolium) bis($[phe-MIM^+]$)[Cl]₂

Le bis ($[phe-MIM^+]$)[Cl]₂ a été préparé selon le mode opératoire suivant : Dans un ballon de 100 ml, le 1-méthyle imidazole et le 1,1'-(biphénylène diméthylène) ont été dissous dans le toluène (20 ml) et le mélange à été agité à 70°C pendant 5 heures. Le mélange réactionnel à été évaporé sous vide et le produit lavé avec l'éther diéthylique (5x 20 ml). dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène diméthylène)-bis (1H-imidazolium) a été obtenu avec un rendement de 89%.

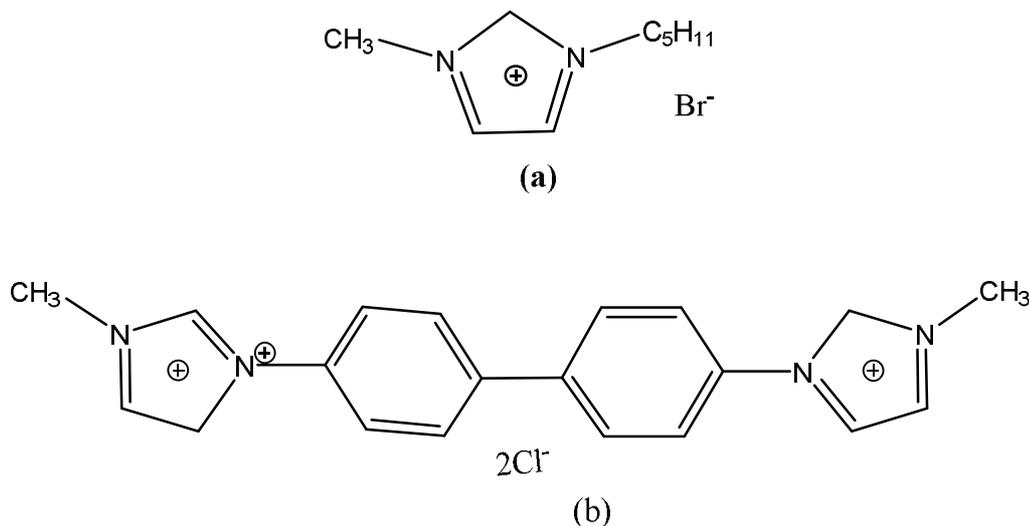


Figure III.3 : Structures : a) $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$,
b) bis ($[\text{PhenylMIM}^+]$)[Cl^-] $_2$

III.3 .2. Modification des deux charbons par les liquides ioniques

Pour la modification des deux charbons Coq AM et Coq SM par les deux liquides ioniques :

$[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ sont forme liquide et (Bis [phenyl-xylene⁺] [2Cl^-]) sont forme solide, le protocole suivant a été adapté :

Dans un bécher, introduire une quantité de masse du CA avec 20 ml d'eau distillée, agiter pendant 2 heures. D'un autre coté, mettre une quantité de masse du liquides ioniques (solide et / ou liquide) dans d'autre bécher avec 20 ml d'eau distillée sous l'agitation pendant 2h. Le tout est préparé à température ambiante.

Une fois la durée exacte écoulée, nous avons mélangé l'ensemble dans un erlenmayer associé d'un barreau magnétique puis, nous l'avons laissé sous l'agitation pendant 24h, dans cette période, nous avons ajouté à peu près 50 gouttes des : méthanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$), éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$) et dichlorométhane ($\text{CH}_2\text{-Cl}_2$). Par la suite, nous l'avons filtré, et bien sûr séché dans une étuve. Ce mode opératoire est fait entre les trois échantillons de CA et les deux LIs, a fin d'obtenir 9 échantillons. Les masses prises sont récapitulées dans le tableau1.

Tableau III.1 : Les quantités des masses prises

LIs	Masses(g)	Coq AM	Coq SM	Thé
Bis [phenylMIM ⁺][Cl ⁻] ₂	0,3421		1,4029	
	0,2411			0,9885
	0,2957	1,2123		
[C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	0,613		2,5133	
	0,5438			2,2295
	0,5752	2,3583		

Les calculs de masses sont effectués à partir du rapport (la masse de liquide ionique sur la masse de charbonactif) d'article Palomar et al⁹ qu'égale 4.

Palomar et al ont utilisé la masse 12,5 mg de CA, et la concentration de IL [Oimim⁺][PF₆⁻] comprit 0-5 mmol.L⁻¹, et V= 50 ml, sa structure est présentée dans la figure suivante :

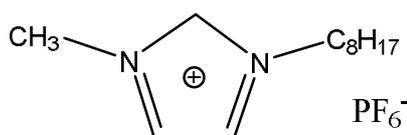


Figure III.4 : Structure de 3- méthyl, 1- octyl imidazolium hexafluorophosphate

La méthode de calcul

$$\begin{aligned} \text{Le rapport} &= m_{\text{IL}} / m_{\text{CA}} = C.V.M / m_{\text{CA}} \\ &= 3.10^{-3}.50.10^{-3}.339,91 / 12,5.10^{-3} \\ &= 4. \end{aligned}$$



Figure III.5 : Les échantillons de Coq AM modifiés



Figure III.6 : Les échantillons de Coq SM modifiés



Figure III.7 : Les échantillons de rejet de thé modifiés

Les analyses des échantillons de rejet du thé modifiés avec deux liquides ioniques par la diffraction des rayons X, spectroscopiques IR, et ATG (DTG), nous ont amenés à des résultats inattendus puisque le diamètre du thé est plus petit par rapport au volume des deux liquides ioniques à savoir : $5\mu\text{m}$.

III.4. Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation structurale, spectroscopique et thermiques des charbons modifiés dans notre travail sont basées sur les méthodes suivantes :

III.4.1. Diffraction des rayons X

III.4.1.1. Introduction

La diffraction aux rayons X est une méthode classique d'étude de la structure des solides. Lorsque l'on effectue une diffraction aux rayons X sur une poudre cristalline, son diffractogramme présente des raies d'intensités différentes selon le matériau étudié.

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Au début de son introduction (années 1910), la diffraction des rayons X était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux ¹⁰.

III.4.1.2. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta / 2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

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

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

θ : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et le réseau de plan).

λ : longueur d'onde du faisceau incident en Å.

n : l'ordre de la diffraction.

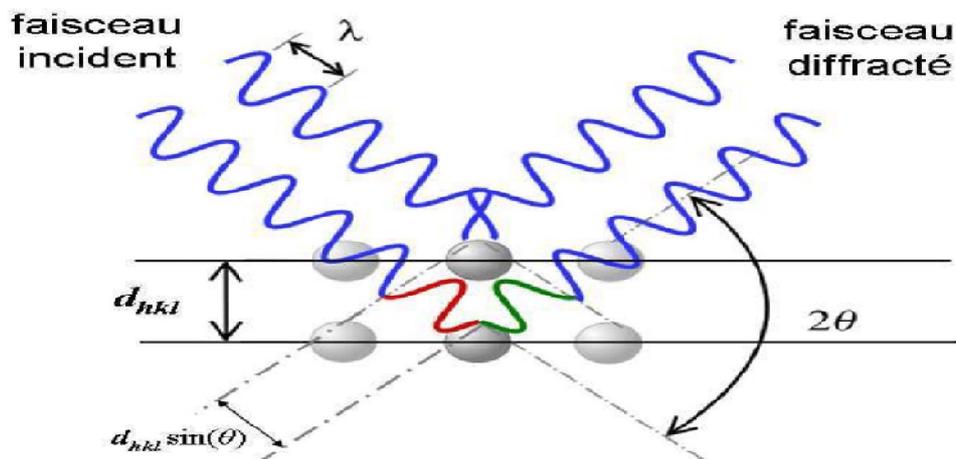


Figure III.8 : Schéma représentant le principe de la diffraction

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller (hkl) qui sont associés aussi pics de diffraction.

III.4.2. Spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

Les spectres IR ont été réalisés à ont été effectuées dans le Laboratoire des Matériaux pour l'Energie du Consiglio Nazionale delle Ricerche, à l'Université de Rome en Italie.

Le premier liquide ionique $[C_5MIM^+][Br^-]$ présente un aspect liquide et les autres échantillons sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines, ces pastilles sont obtenues par pression de 10 tonnes/cm² sur l'échantillon pendant deux minutes.



Figure III.9 : Spectromètre IR Agilent Cary 660

III.4.3. Mesures thermiques

III.4.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG)

Cette technique d'analyse thermique consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps d'un point de vue dynamique, pour une température ou un profil de température donné ¹¹. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température.

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

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

les mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG-DTG) ont été effectuées au moyen d'un système SetaramSetsys 1200 TG. Dans chaque analyse, une masse initiale de ~ 9 mg a été utilisée; la température de chauffage a été fixée à 5 ° C / min sous atmosphère d'hélium dynamique avec un flux de 60 ml / min (figure ci-après).



Figure III.10 : Montage des mesures thermique (ATG-DTG) par Setaram Setsys 1200 TG

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de donner un nombre utile et suffisant d'informations sur les trois CAs à base coquille d'œufs et le rejet de thé (leur compositions chimiques). Ainsi, nous nous sommes étalés à la lumière de ce chapitre quasiment pratique sur les deux LI à base imidazole (leurs structures) utilisés.

Nous sommes passé au protocole expérimental afin d'expliquer la méthode suivie dans l'étude de la modification du CA par LI, il se déroule entre ces deux matières un phénomène important, celui d'adsorption. Elles sont en effet considérées tant qu'adsorbants et adsorbats respectivement.

A la fin, nous avons cité les différentes techniques utilisées (DRX, IR, ATG (DTG)) pour analyser les échantillons (Coq AM, Coq SM, Thé, bruts et modifiés et deux LIs).

Références bibliographiques

- ¹ De Paiva, L. B., Morales, A. R., & Díaz, F. R. V. (2008). Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied clay science*, 42(1-2), 8-24.
- ² De Paiva, L. B., Morales, A. R., & DÍAZ, F. V. (2008). Argilasorganoflicas: características, metodologias de preparação, compostosde intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54(330), 213-226.
- ³ Anadão, P., Sato, L. F., Wiebeck, H., & Valenzuela-Díaz, F. R. (2010). Montmorillonite as a component of polysulfonenanocomposite membranes. *Applied Clay Science*, 48(1-2), 127-132.
- ⁴ Bonhomme, B. (2003). Etude de la contamination des milieux internés de l'œuf par Salmonella sérotype enteritidis (Doctoral dissertation).
- ⁵ Marie, P. (2015). Biominéralisation de la coquille d'œuf de poule: caractérisation des protéines de la matrice organique impliquées dans l'initiation de la minéralisation (Doctoral dissertation, Tours).
- ⁶ Krieps, M., & Luxembourg, A. (2009). Le The: Origine, Actualité et Potentialités (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat, Faculté de pharmacie de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1).
- ⁷ Haddad, B., Paolone, A., Villemin, D., Lohier, J. F., Drai, M., Bresson, S., & Belarbi, E. H. (2018). para-Xylyl bis-1-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide: Synthesis, crystal structure, thermal stability, vibrational studies. *Journal of Molecular Liquids*. 260 (15) 391-402.
- ⁸ Haddad, B., Villemin, D., & Belarbi, E. H. (2014). Synthesis of palladium-bidentate complex and its application in Sonogashira and Suzuki coupling reactions. *Chemical Papers*, 68(5), 656-661.
- ⁹ Palomar, J., Lemus, J., Gilarranz, M. A., & Rodriguez, J. J. (2009). Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon. *Carbon*, 47(7), 1846-1856.
- ¹⁰ https://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie_aux_rayons_X.
- ¹¹ https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique.

IV. Résultats et Discussions

*Chapitre IV. 1. Caractéristiques
Structurelles
Des Charbons Modifiés*

IV. Introduction

L'objectif de notre travail est l'étude de propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques des trois types charbons actifs modifiés par des liquides ioniques en faisant varier la structure et la nature du couple cation-anion des liquides ioniques : $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ et $\text{Bis}([\text{phenylMIM}^+])[\text{Cl}]_2$.

IV.1. Caractéristiques structurelles des Charbons Modifiés

IV.1.1. Introduction

L'incorporation, la diffusion, l'adsorption, le piégeage des liquides ioniques dans les pores d'un charbon actif constitue un sujet important, bien que la compréhension des facteurs réagissant la structure locale de ces matériaux élaborés à fait de grand progrès au cours de la dernière décennie elle reste toujours loin d'être complète ¹.

La diffusion de liquides ioniques dans la structure poreuse du charbon se traduit alors par les changements structuraux observés par diffraction des rayons X ². Les propriétés et la structure minéralogique des charbons formés après l'activation jouent un rôle importants et déterminant dans la formation des complexe charbon-liquide ioniques, leur surface spécifique d'absorption, leur possibilité d'échanges, d'autre part, la géométrie, la charge et la nature du liquide ionique utilisé jouent un rôle prépondérant dans la formation des matériaux complexes ³.

IV.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans nos échantillons à l'état purement solide.

L'analyse minéralogique (DRX) a été réalisée au laboratoire de synthèse et catalyse de l'université de Tiaret. Les mesures sont effectuées par un diagramme de diffraction des rayons X sur un diffractomètre de rayons X Miniflex 600 de Rigaku en utilisant un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ filtré par Ni ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) dans la gamme $2\theta : 5-80^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ à température ambiante.

Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur **la figure (IV.1 (a) et (b))**, l'attribution de la nature de raies obtenues est basée sur des travaux originaux cités dans les littératures ⁴.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la coquille d'œufs montrent en générale une structure cristalline. D'autre part, ces diffractogrammes indiquent bien l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction. Les résultats obtenus montrent clairement des pics et non pas des raies ce qui implique que nos six échantillons ont une structure purement cristalline ⁴.

D'autre part, l'analyse détaillée des résultats obtenus, montre l'apparition des pics principaux vers $2\theta = 18^\circ, 29^\circ, 34^\circ$, qui sont confirmés la présence de carbonate de calcium (CaCO_3). Ainsi, les spectres indiquent plusieurs autres petits pics à $2\theta = 37^\circ, 46^\circ, 50^\circ, 53^\circ$. Ce résultat montre que le calcaire est le constituant principal dans la poudre de coquille d'œufs.

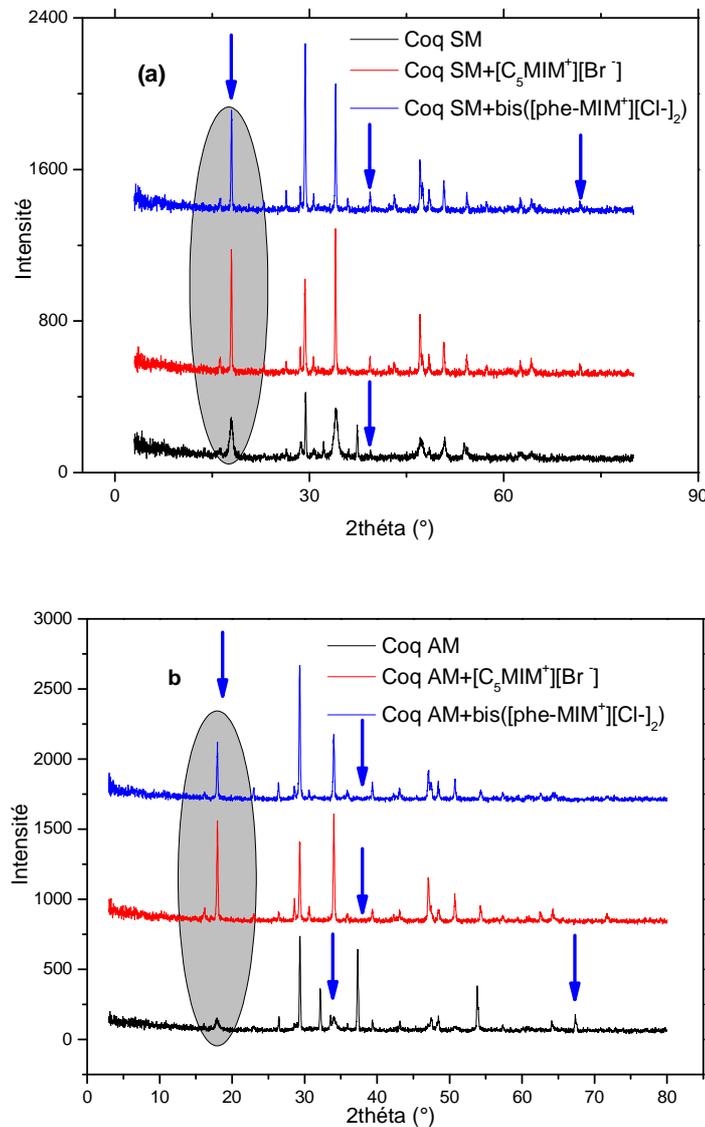


Figure IV.1 : Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq SM (a)/AM (b)) avant et après modification dans la gamme $2\theta : 2-80^\circ$

Quelque soient le type de liquide ionique utilisé, les trois pics prédominant qui sont situés à $2\theta = 18^\circ, 29^\circ, 34^\circ$ restent dans les quatre échantillons, sauf que leurs intensités sont très différentes après la modification, autre mot dire, ces intensités subit à une augmentation importante, ce qui montre une modification dans la structure des charbons.

Une lecture simple des pics apparus dans la figure précédente indique que les pics situés à $2\theta = 37^\circ, 46^\circ, 50^\circ, 53^\circ$ correspondent respectivement au plan (002) et (101) (060) du calcaire.

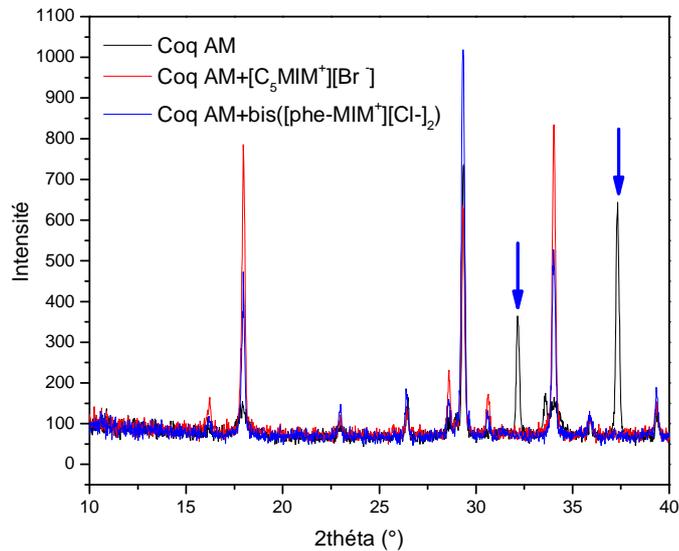


Figure IV.2 : Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq AM) avant et après modification dans la gamme 2θ : 10-40°

Dans le cas des charbons AM modifiés avec $[C_5MIM^+][Br^-]$ et Bis ($[phenylMIM^+][2Cl^-]$), on observe l'apparition des nouveaux pics vers $2\theta = 33^\circ$, 37° , et en même temps, la disparition des autres vers $2\theta = 31^\circ$, ceci indique un changement de phase, ou bien une modification plutôt une transformation de la structure de ces charbons après modifications.

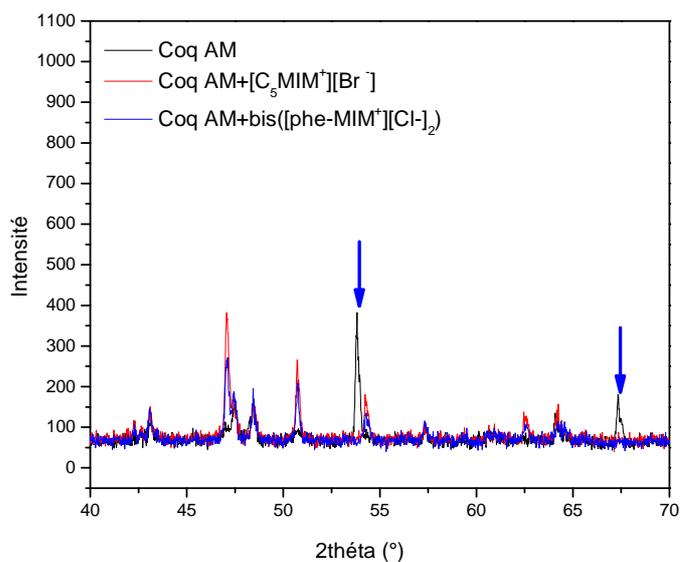


Figure IV.3 : Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq AM) avant et après modification dans la gamme 2θ : 40-70°

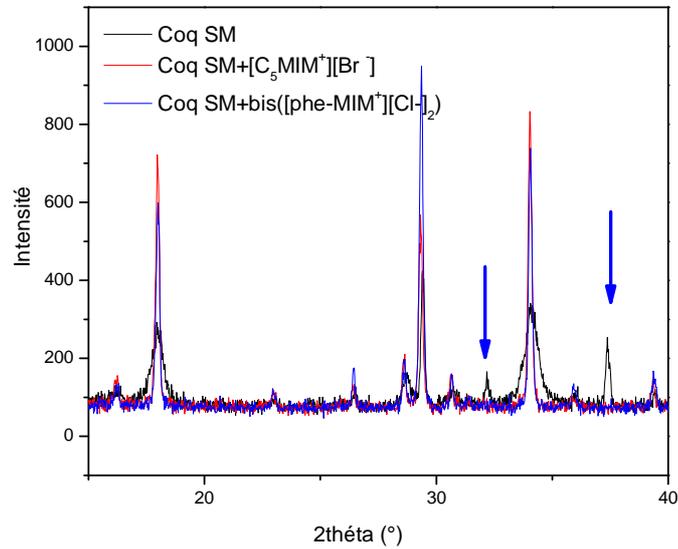


Figure IV.4 : Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq SM) avant et après modification dans la gamme 2θ : 10-40°

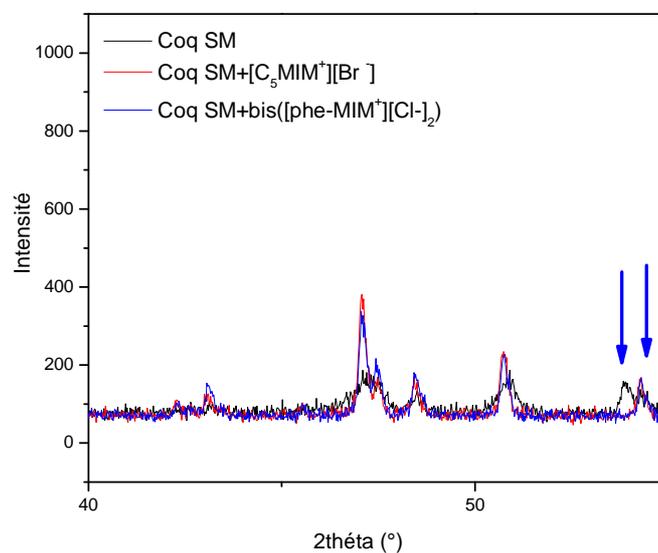


Figure IV.5 : Les spectres DRX des échantillons de CA (Coq SM) avant et après modification dans la gamme 2θ : 40-70°

En plus, une observation détaillée des ces pics en terme de plan (00X). On peut dire que ces pics sont légèrement déplacé par rapport au diffractogramme de SM/AM de références (figure IV.1), on peut conclure qu'après le traitement de ces deux charbons SM/AM par des liquides ioniques [C₅MIM⁺][Br⁻] et Bis([phenylMIM⁺][Cl⁻]₂) respectivement, la structure de charbons subits à un

désordre structuraux pour lequel l'orientation des plans cristallins peut différer par rapport au plans référentiels.

Il faut signaler à ce stade, qu'on n'arrive pas à identifier avec exactitude le type des transformations de la structure de ces charbons après modifications. Autre mot dire, malgré les informations fournées par la diffraction de rayons X (DRX). Il nous reste des analyses primordiales comme la BET, fluorescence X, et MEB. Ces dernières mesures considérées comme des pierres angulaires pour à bien menu notre sujet.

Chapitre IV.2

Caractéristiques Spectroscopiques

IR des Charbons Modifiés

IV.2 Caractéristiques Spectroscopique IR des charbons modifiés

Cette partie concerne les résultats d'une technique spectroscopique IR impliquées sur les adsorbants à base de coquilles d'œufs et le rejet de thé modifiés par les deux LIs (solide et liquide). Pour cela, nous avons souhaité confirmer par cette étude infrarouge les structures de liquides ioniques de départ, la structure pour les deux charbons et sur tout après modification par des liquides ioniques, en fait, nous discuterons dans cette partie, les principales caractéristiques des spectres infrarouge. Les données spectroscopiques sont en conformité avec les données bibliographiques ^{5, 6}.

Détails du spectre infrarouge

Le but de cette partie est de confirmer par cette technique infrarouge (IR) l'insertion des deux liquides ioniques ; le premier IL $[C_5MIM^+][Br^-]$ qui est monocationique, et d'autre IL : bis($[phe-MIM^+][Cl^-]_2$) qui est dicationiques , en terme des charges dans pores de deux charbons(Coq AM et Coq SM). Nous discuterons les principes caractéristiques des spectres infrarouges de ces charbons modifiées.

IV.2.1. Spectroscopie infrarouge des liquides ioniques purs

Les spectres des deux liquides ioniques sont présentés sur la **figure IV.6**. Les bandes de ces spectres obtenus ont été analysées sur la base des données fournies dans les travaux Zaitsau et al. ⁷, et sur tout dans le catalogue de l'un des pionniers des liquides ioniques Perchard et al. ⁸.

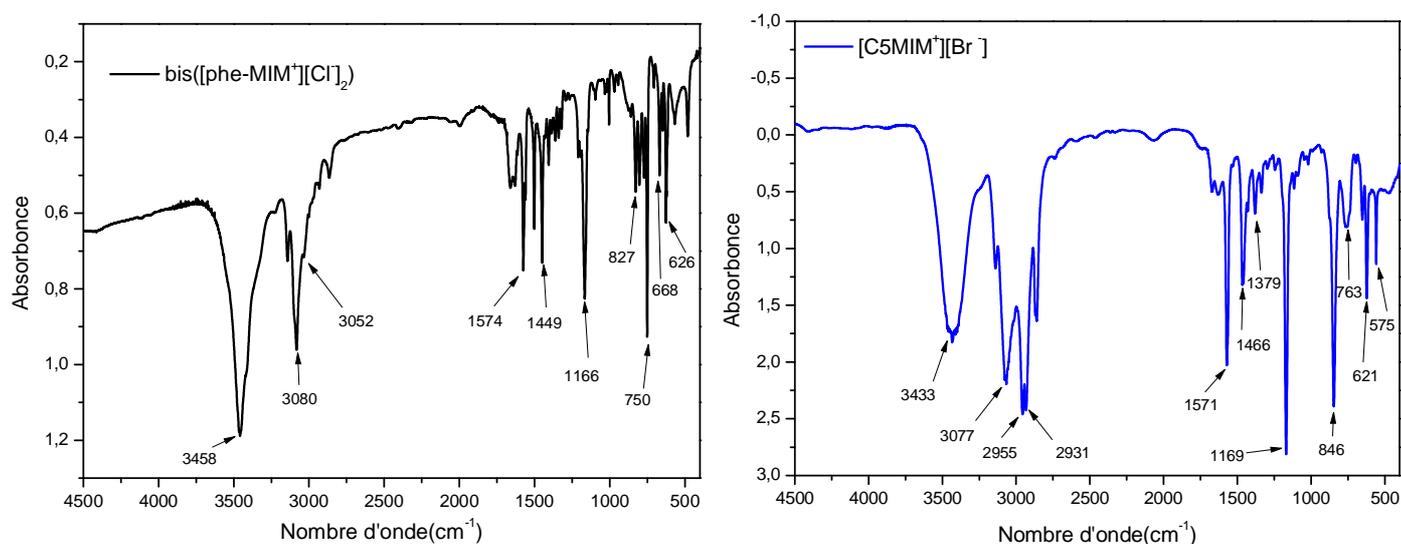


Figure IV. 6 : Spectres IR de $[C_5MIM^+][Br^-]$ et bis($[phe-MIM^+][Cl^-]_2$)

L'attribution des différentes bandes des spectres des liquides ioniques synthétisés a fait l'objet de nombreuses études. Cependant, les travaux de Chowdhury et Thynell⁹ décrivent de façon détaillée les différentes bandes composant un spectre de liquide ionique dérivé d'imidazolium.

Dans le cadre de ce chapitre, seules les bandes présentant un intérêt pour notre étude seront citées.

L'analyse détaillée de ces spectres est résumée dans le **tableau IV.1**.

Tableau IV.1 : Caractéristiques spectrales des deux ILs

[C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	bis([pheMIM ⁺])[Cl ⁻] ₂	Attribution	Référence
557		Imidazole ring :C–N/ C=N stretching band	[5-6]
621	626	Ring op bend, CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str	10
	668	v N-Me, v N-R	10
763	750	r CH ₂	10
	827	Ring déformation ip-bending	11
846		C-C-C bend	5
1169	1166	Ring ipasym str, CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN str, CCstr, Phenyl ring: C–C stretching, C- C-H in plane bending, C- C- H in-plane bending	6
1379		Imidazole ring :C–N/ C=N stretching band	12
	1449	Imidazole ring :C–N/ C=N stretching band, δ _{as} (CH ₃)	13
1466		Imidazole ring :C–N/ C=N stretching band H-C-H, H-C-H scissor	[14-15]
1571	1574	V as NCN, rCH, Mode de vibration des liaisons C=C	10
2868		v as(CH ₂), CH ₂ élongation symétrique	16
2931		CH ₂ in (Pentyl chain) symmetric stretch	12
2955		(N)CH ₃ asymmetric stretch	17
	3052	C-H stretching, CH ₃ élongation antisymétrique C-H aromatiques	16
3077		C-H stretching, CH ₃ élongation antisymétrique C-H aromatiques	12
	3080	C-H stretching, CH ₃ élongation antisymétrique C-H aromatiques	16
3433	3458	Mode de vibration des liaisons O-H de l'eau	[5-6]

Les spectres IR des deux ILs peuvent être décomposés suivant les fonctions qui le constituent.

A la lumière de cette analyse, nous observons que les spectres correspondant aux dérivés imidazolium s'illustrent par l'existence des bandes suivantes:

- Les bandes correspondant aux vibrations de valence des groupements méthyl attaché au noyau imidazole peuvent être facilement identifiées aux alentours de 2940 et 2960 cm^{-1} pour les deux liquides ioniques $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$, et bis($[\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2$).
- Les vibrations de déformation correspondantes sont localisées autour de 1400-1500 cm^{-1} .
- Les bandes d'absorption situées entre 800–900 cm^{-1} (831 cm^{-1}) correspondant à la vibration de la liaison C-H.
- L'examen de spectre IR de bis ($[\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2$) fait apparaître des nouvelles bandes.
- Deux bandes moyennes entre 1560 et 1598 cm^{-1} correspondant à la présence de la liaison C-H de groupement méthylène $-(\text{CH}_2-)$.
- Les bandes moyennes entre 1400 et 1500 cm^{-1} correspondant a la présence de la liaison C-H de groupement méthylène
- Les bandes intense à 3433 et 3458 cm^{-1} ainsi que les bandes larges dans la région de 1549-1587 cm^{-1} sont dues à de l'eau résiduelle dans les liquides ioniques halogénures $[\text{RMIM}^+][\text{Br}^-]$. Cependant, Seddon en 2000¹⁸ a montré d'une part que ces bandes de vibration des O-H sont plus intenses quand les ILs sont hygroscopiques. Si les liquides ioniques sont laissés en contact avec l'air libre, ils peuvent adsorber facilement de l'eau à des quantités de 0,2 à 2 M en fonction du type du liquide ionique, de l'humidité relative et de la température¹⁹.

IV .2.2. Les spectres IR de coquilles d'œufs sans membrane (coq SM) et avec membrane (Coq AM)

La figures IV.7, présentent les spectres d'analyses par IR obtenus sur les deux adsorbants (coquilles d'œufs), la lecture des ces deux spectres montre les différentes bandes de vibration.

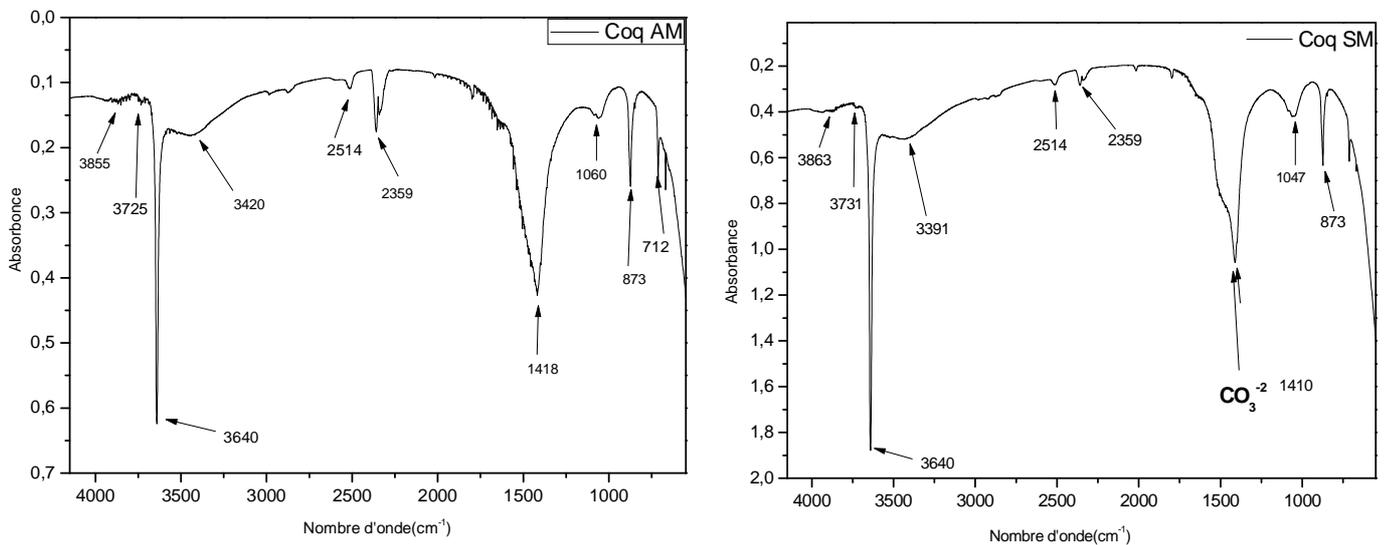


Figure. IV.7 : Spectres IR des charbons actifs Coq AM et Coq SM

Le résultat de ces deux spectres montre les bandes suivantes :

- Les pics à 712 cm^{-1} , 873 cm^{-1} , qui situent dans la gamme $650\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ représentent une déformation vibrationnelle du groupement carbonates, ainsi que des bandes vers 1410 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} assignées pour une vibration d'élongation de même anion, ces résultats est déjà confirmé par Farmer en 1974²⁰.
- Les bandes à 1047 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} qui existent entre $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ indiquent une élongation correspondant de C-O d'éther et l'ester, comme il a été rapporté dans littérature²¹.
- Un pic à 3640 cm^{-1} est responsable à l'existence des hydroxydes libres. Et des bandes à 3420 cm^{-1} , 3391 cm^{-1} caractérisent les OH liées. Cette indication est déjà reconnue par les peinions dans le domaine des charbons.
- Des pics compris entre $3700\text{ et }3900\text{ cm}^{-1}$ correspondants les N-H.

La différence remarquable entre ces deux charbons actifs dans la densité des protéines qui sont caractérisés par la présence de la bande d'amide à $1650\text{ et }1550\text{ cm}^{-1}$ (Perron 1989)²². Et aussi les sels organiques qui sont apparait à 2358 cm^{-1} qui situer entre $2000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (Coq AM a plus des protéines et sels organiques que Coq SM). D'autre part, la petite bande vers 661 cm^{-1} caractérisé la

liaison C-O et CO₂ soit de l'atmosphère. Cette différence probablement due au mode d'activation préliminaire. La figure suivante présente cette différence entre les deux charbons:

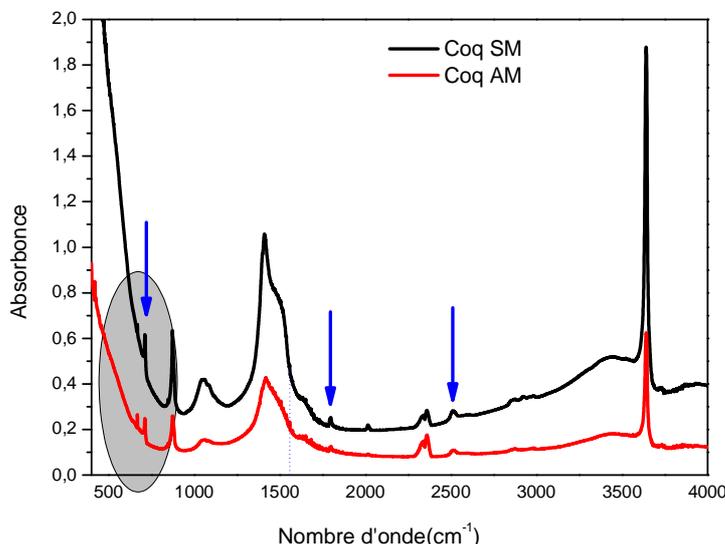


Figure IV.8 : La différence entre Coq AM et Coq SM (les protéines)

IV.2.3. Les spectres IR des Coq SM et Coq AM modifiés par [C₅MIM⁺][Br⁻] et Bis([phenylMIM⁺])[2Cl⁻]

La figure IV.9 présente les trois échantillons (Coq SM brut, Coq SM avec LI solide et LI liquide). L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption qui se présentent comme suit:

- La bande très fine entre 3600 à 3700 cm⁻¹ est attribué la liaison de OH (d'eau), cette indication est bien confirmée par une autre bande observé entre 1600-1800 cm⁻¹²³. Les bandes entre 2700-2950 cm⁻¹ résultant principalement des vibrations d'élongation dans la chaîne bentyl hydrocarbonée de [C₅MIM⁺][Br⁻]. D'autres part, ces bandes représentent les groupements methyl et methylene dans le deuxième liquide ionique Bis ([phenylMIM⁺])[Cl⁻]₂.
- Les bandes situées de 1450 à 1650 cm⁻¹ sont attribuée aux vibrations d'élongations de liaison C=C (noyau imidazole et les groupements phenyl).
- La bande de vibration 2454 cm⁻¹ et la déformation 661 cm⁻¹ caractérisé la liaison C-O et CO₂ de l'atmosphère²⁴.
- La petite bande située à 1752 cm⁻¹ correspond à l'élongation de la liaison C=O attribué aux composés qu'ils contiennent les deux charbons.

- La bande d'absorption située à 1437 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison C-O-H caractéristique des acides carboxyliques.

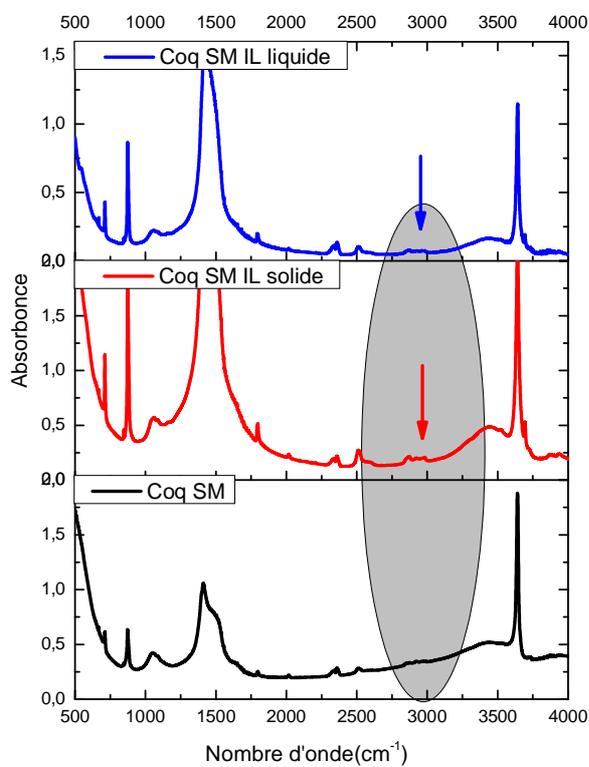


Figure IV.9 : Les spectres IR des trois échantillons de Coq SM

Après la procédure de modification, le spectre nous montre un développement très remarquable pour les bandes situées entre 2700 et 3100 cm^{-1} attribuée aux chaînes aliphatiques attachées au noyau d'imidazolium. A leur tour, les bandes qui évoluent remarquablement dans les régions qui se situent respectivement aux alentours de 1400 et 1500 cm^{-1} , indiquent la présence des groupements carbonates, cette région entre 1400 et 1500 cm^{-1} est très compliquée à interpréter vue l'abondance des groupes CH_2 et CH_3 ²⁵ à la fois et les groupements carbonates des charbons avant modifications.

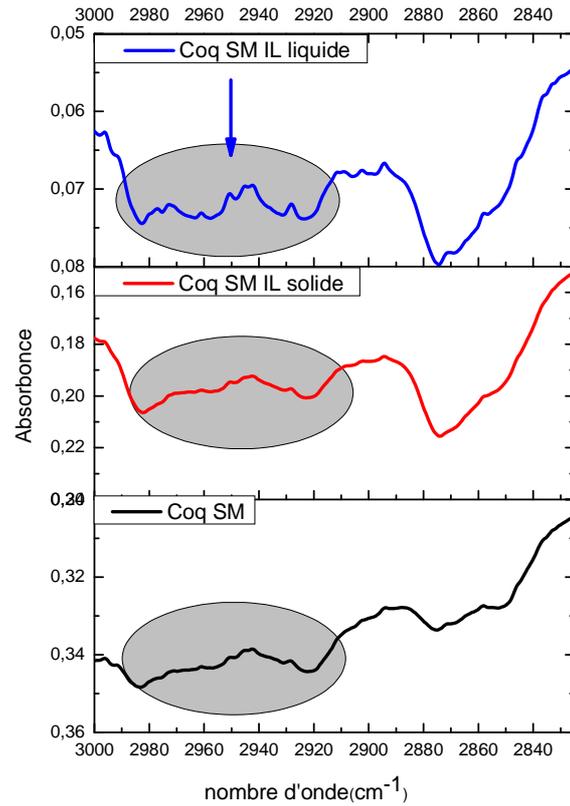


Figure IV.10 : Les spectres IR des trois échantillons de Coq SM dans la gamme 2700-3100cm⁻¹

Une simple lecture de ces spectres, il apparut que les groupements CH₂, CH₃ compris entre 2800-3000 cm⁻¹, sont plus remarquables dans Coq SM IL liquide par rapport à Coq SM IL solide tel qu'il est indiqué dans **la figure IV.10**.

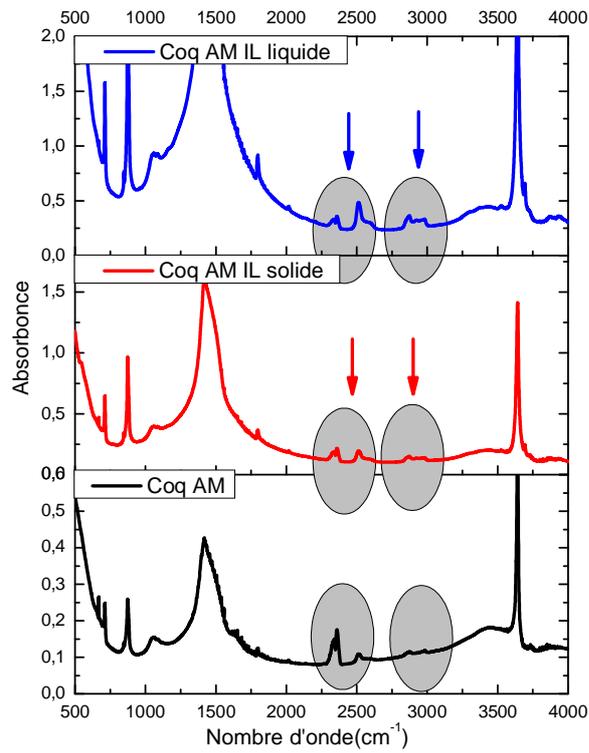


Figure IV.11 : Les spectres IR des trois échantillons de Coq AM

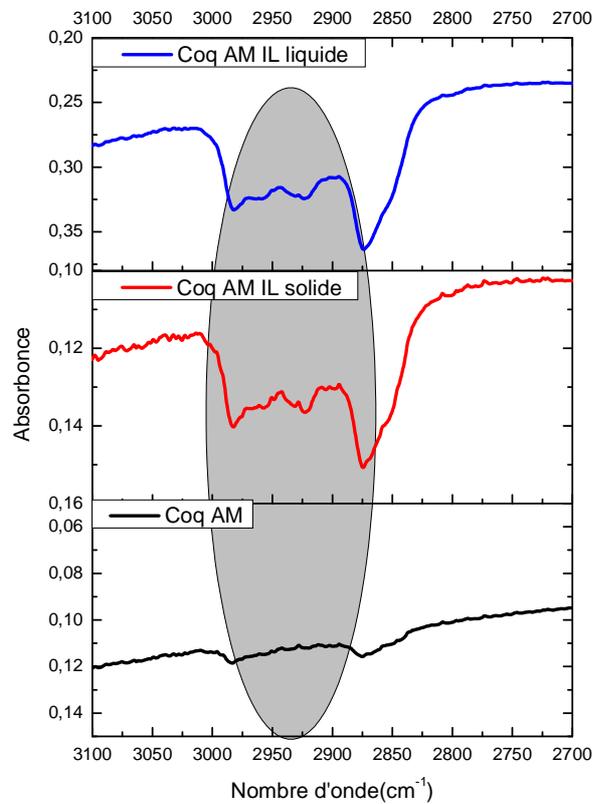


Figure IV.12 : Les spectres IR des trois échantillons de Coq AM dans la gamme 2700-3100 cm⁻¹

Le spectre infra rouge (IR) de Coq AM modifié par $[C_5MIM^+][Br^-]$ est similaire à celui de Coq AM modifié par Bis ($[phenylMIM^+][Cl^-]_2$) (**Figure IV.12**). Après la modification par les deux liquides ioniques, il y a apparition des nouvelles bandes entre 2700 et 3100 cm^{-1} qui est caractéristique de la vibration d'élongation de des groupements methyl et methylene des deux liquides ioniques.

D'autre part, quel que soit le type liquide ionique, il y a une augmentation importante de la bande qui située entre 1500-1600 qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O des groupes carboxyliques²⁶.

D'autre part, l'intensité de ces bandes augmente surtout dans le Coq AM modifié par $[C_5MIM^+][Br^-]$, ce qui montre une bonne insertion de ce dernier dans les des pores dans la matrice carbonée, De plus, cette augmentation de l'intensité ce pic, peut être attribué aux vibrations des liaisons C=C du cycles imidazolium dans le $[C_5MIM^+][Br^-]$, parallèlement, les cycles Bis-phenyl dans le Bis($[phenylMIM^+][Cl^-]_2$).

En comparant les spectres de Coq SM et Coq SM modifiés avec les deux liquides ioniques $[C_5MIM^+][Br^-]$ Bis($[phenylMIM^+][Cl^-]_2$), les constats suivants sont à signaler :

- Une augmentation très remarquable et importante de l'intensité des bandes correspondant à la vibration d'élongation C=O des groupes carboxyliques située vers 1500 cm^{-1} .
- D'un même passage, les bandes correspond à la vibration d'élongation de OH de groupement hydroxyle dans les deux régions (3600 et 1636 cm^{-1}) sont déplacée dans les hautes longueurs d'ondes et l'intensité de ces bandes est parallèlement augmente, ce qui confirme une présence importante des molécules d'eaux après le processus de modification.

Finalement, l'étude infrarouge des deux charbons modifiés avec les deux liquides ioniques a montré que le liquide ionique monocationique $[C_5MIM^+][Br^-]$ est plus adsorbé dans les pores du Coq AM / Coq SM que le Bis($[phenylMIM^+][Cl^-]_2$) et cela est dû à la taille ces deux liquides ioniques par rapport au diamètre des pores des charbons, d'autre part, un point très important lié au modes des interactions électrostatiques qui mises en jeu.

On peut conclure que le mode diffusion de ces deux liquides ioniques dans pores des charbons et le mécanisme d'interaction reste difficile à expliqué dans ces matériaux complexes (Inorganique-Organiques).

Conclusion

L'investigation de nos deux charbons modifiés par les deux liquides ioniques par la méthode spectroscopique IR est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées au changement observées lors de l'adsorption de ces deux ILs dans les pores des charbons. Ainsi qu'aux phénomènes et les interactions qui ont lieu au niveau des interfaces charbon/liquide ionique. D'après les observations citées auparavant, il est clair que les deux liquides ioniques $[C_5MIM^+][Br^-]$ et $Bis([phenylMIM^+])[Cl^-]_2$ montrent des changements dans la gamme spectrale 2700-3100 cm^{-1} , par contre, la lecture détaillée de ces changements, indique une bonne diffusion dans les pores (et/ou de surface) pour le liquide ionique $[C_5MIM^+][Br^-]$. Cette mécanisme de diffusion possible due à une diffusion externe pour le liquide ionique dicationique $Bis([phenylMIM^+])[Cl^-]_2$ et probablement une diffusion interne ou de surface dans la structure poreuse des charbons pour le $[C_5MIM^+][Br^-]$.

Ce comportement peut être expliqué sur la base des changements déjà observée. Mais comme vous le connaissais, cette technique analytique reste toujours secondaire pour un chimiste inorganicien, dans un autre côté, on ne peut pas savoir les types d'interaction exactement, donc il est indispensable de passer une étude qualitative de l'adsorption de ces deux liquides ioniques sur le charbon actif pour bien confirmer ces constats et pour à bien mener notre travail de recherche.

Chapitre IV.3

Caractéristiques Thermiques

ATG-DTG des Charbons Modifiés

IV.3. Caractéristiques Thermiques ATG-DTG des charbons modifiés

IV.3.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique ou l'analyse gravimétrique thermique (ATG) est une méthode quantitative d'analyse thermique dans lequel les changements dans les propriétés physiques et chimiques des matériaux sont mesurés dans leur variation de poids en tant que fonction de l'augmentation de la température ou en fonction du temps.

Ces mesures donnent des informations qualitatives et quantitatives concernant des changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques ou des changements de la capacité calorifique. D'une façon générale, l'ATG/DTG permet de contrôler et d'analyser :

1. la température de fusion T_m .
2. les enthalpies de fusion ΔH_m .
3. la température de dégradation T_d .

D'une manière conventionnelle c'est une technique analytique utilisé pour déterminer la stabilité thermique d'un matériau et sa fraction de composants volatils en surveillant le poids changement qui se produit comme un spécimen est chauffé. La mesure est normalement effectuée dans l'air ou dans une inerte atmosphère. Pour connaître le comportement de régénération thermique des charbons actifs développés.²⁷

La dérivée de ces courbes DTG (la vitesse de perte de masse) montre à quel point les variations de masse sont les plus importantes.

L'appareil utilisé pour ces mesures est de type Setsys Evolution 1200 TG. Dans l'expérience, une masse initiale de ~ 15 mg a été utilisée; la température de chauffage a été fixée à 5 ° C / min sous atmosphère d'hélium dynamique avec un flux de 60 ml / min. Ces mesures ont été effectuées dans le Laboratoire des Matériaux pour l'Energie du Consiglio Nazionale delle Ricerche, à l'Université de Rome en Italie.

Sachant que nos échantillons de départ Coq SM et AM ont été soumis à un traitement thermique, ils peuvent subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, a titre exemple ; un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc.

En plus, ces charbons actifs modifiés seront destinés pour des applications comme adsorbants. Pour cela, il est important d'identifier leurs propriétés thermiques. Nous avons donc réalisé des mesures d'ATG pour identifier ces différents paramètres. Les résultats sont présentés sur les figures IV.13 et 14.

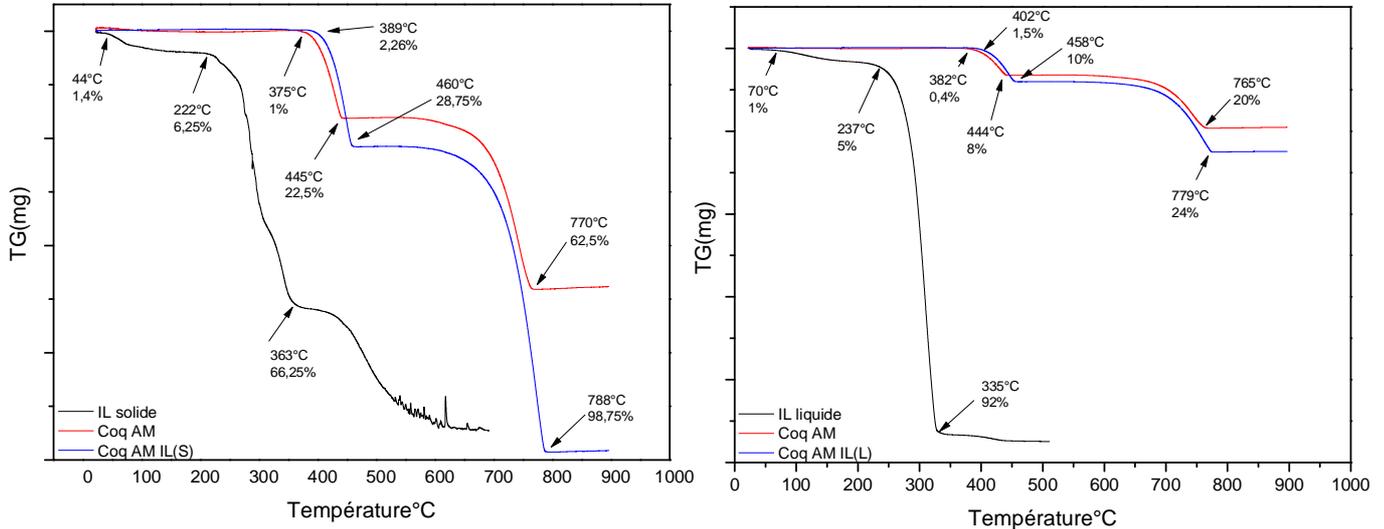


Figure IV.13 : Les spectres ATG des échantillons de CA (Coq AM modifiés)

Les courbes présentent plusieurs paliers qui s'étendent de 40 à 800°C correspondant à plusieurs phénomènes thermiques, ces phénomènes méritent une discussion trop détaillée dans cette partie.

La Figure IV.13 est un graphique de l'analyse thermogravimétrique des échantillons Coq AM avant et après les modifiés par les deux liquides ioniques $[C_5MIM^+][Br^-]$ et $Bis([phenylMIM^+])[Cl^-]_2$, les résultats montrent des températures de décomposition centrée vers 742°C pour le Coq AM brute et une décomposition vers 770 °C pour le Coq AM modifié par $Bis([phenylMIM^+])[Cl^-]_2$.

Pendant l'opération de l'activation, nos échantillons avaient été préalablement chauffés jusqu'à 900 °C, Puisque la température d'oxydation de ces deux charbons est relativement élevée, nous concluons qu'ils possèdent un degré élevé de graphitisation. De plus, Ces résultats thermiques font aussi preuve de la pureté de ces deux charbons.

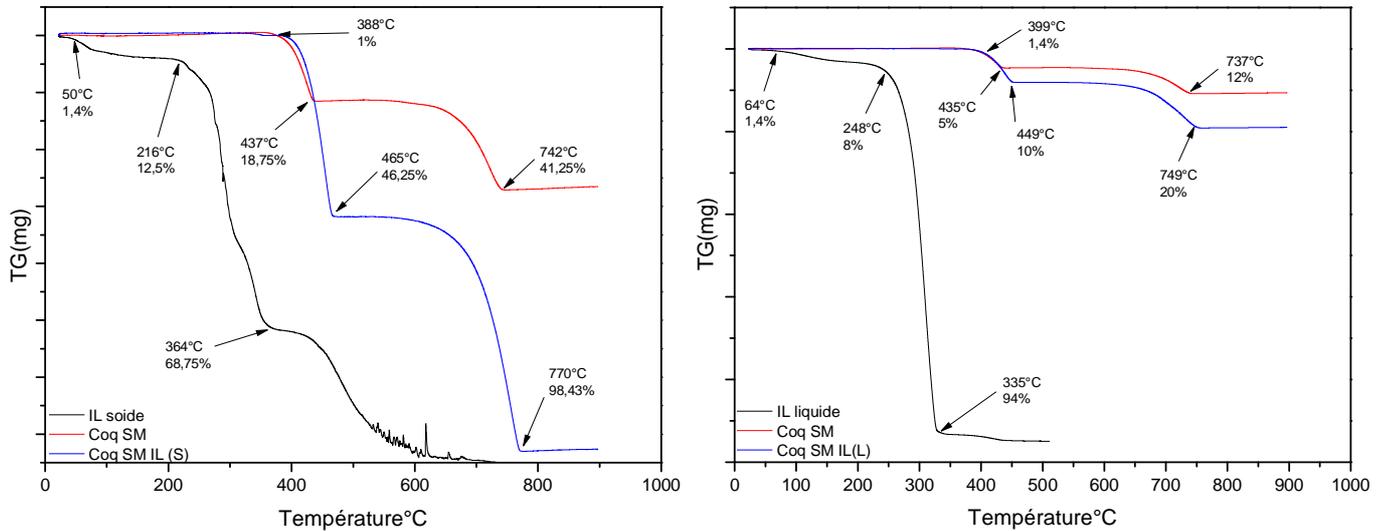


Figure IV.14 : Les spectres ATG des échantillons de CA (Coq SM modifiés)

Généralement, pour les deux échantillons Coq SM et l'échantillon Coq SM modifié par les liquides ioniques, nous observons lors de la montée en température la présence de deux pertes. Le premier à un onset de 388/399 C, pour le Coq SM modifié par Bis ([phenylMIM⁺])[Cl⁻]₂, parallèlement, à un onset de 465/449 °C pour le Coq SM modifié par [C₅MIM⁺][Br⁻], ces pertes sont dus à la décomposition de ces deux liquides ioniques dans les pores des charbons.

des deuxièmes pertes vers des températures plus élevée, dont le maximum est à 742/737°C pour le Coq SM modifié par Bis ([phenylMIM⁺])[Cl⁻]₂ et 770/749°C le Coq SM modifié par [C₅MIM⁺][Br⁻]. Ces derniers correspondent à la dégradation totale de nos échantillons.

Pour les deux liquides ioniques purs, à des températures plus basses, on remarque une dégradation complètes vers 364 °C pour le Bis ([phenylMIM⁺])[Cl⁻]₂ et vers 336 °C pour le [C₅MIM⁺][Br⁻].

Des études similaires ont été réalisées sur des charbons avec d'autres types des liquides ioniques différent dans leurs structures montrent que ces pertes observées à hautes températures pour les charbons modifiés peuvent expliquée par la décomposition thermique des groupes de surface oxygénés qui peuvent se trouver soit à l'intérieur des pores ²⁸. Les tableaux IV.2, IV.3 résumant les différentes caractéristiques thermiques des échantillons de CA (Coq AM pur et modifié par [C₅MIM⁺][Br⁻] et Bis([phenylMIM⁺])[Cl⁻]₂).

Tableau IV.2 : Caractéristiques thermiques des échantillons de CA (Coq AM pur et modifié par LI liquide)

Echantillon	T ₀	T _d	T _{max}	PM%	PM _d %	PM _{max} %
Coq AM Brute	382	444	765	0,4	8	20
Coq AM modifiés par [C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	402	458	779	1,5	10	24
[C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	70	237	335	1	5	92

Tableau IV.3 : Caractéristiques thermiques des échantillons de CA (Coq AM pur et modifié par LI solide).

Echantillon	T ₀	T _d	T _{max}	PM ₀ %	PM _d %	PM _{max} %
Coq AM Brute	335	445	770	1	22,5	62,5
Coq AM modifiés par Bis ([phenylMIM ⁺])[Cl] ₂	389	460	788	2,26	28,75	98,75
Bis ([phenylMIM ⁺])[Cl] ₂	44	222	363	1,4	6,25	66,25

T₀ : température de début de dégradation

T_{max} : température de maximum de perte de masse

T_d : température de décomposition de LI

PM% : pourcentage de résidu carboné à T₀, à T, à T_{max}

Tableau IV.4 : Caractéristiques thermiques des échantillons de CA (Coq SM pur et modifié par LI liquide).

Echantillon	T ₀	T _d	T _{max}	PM ₀ %	PM _d %	PM _{max} %
Coq SM Brute	399	435	373	1,4	5	12
Coq SM modifiés par [C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	399	449	749	1,4	10	20
[C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	64	248	335	1,4	8	94

Tableau IV.5 : Caractéristiques thermiques des échantillons de CA (Coq SM pur et modifié par LI solide).

Echantillon	T ₀	T _d	T _{max}	PM ₀ %	PM _d %	PM _{max} %
Coq SMBrute	388	437	742	1	18,75	41,25
Coq SM modifiés par Bis ([phenylMIM ⁺])[Cl ⁻] ₂	388	465	770	1	46,25	98,43
Bis ([phenylMIM ⁺])[Cl ⁻] ₂	50	222	364	1,4	12,5	98,75

T₀ : température de début de dégradation

T_{max} : température de maximum de perte de masse

T_d : température de décomposition de LI

PM% : pourcentage de résidu carboné à T₀, à T_d, à T_{max}

D'après les figures IV.13, et IV.14 et les tableaux IV. (2, 3, 4, 5), on constate que,

La courbe ATG de nos échantillons passe par trois étapes :

1- La première étape : le séchage (déshydratation ou perte de l'eau vers des températures aualentour de 40-70°C.

2- La deuxième étape : Dégradation des liquides ioniques

2- La Troisième étape : la pyrolyse (traitement thermique), ce dernier permet d'augmenter la surface spécifique de l'adsorbant et d'enlever presque totalement les groupes de surface en créant spécifiquement des groupements carbonyles

En termes de chiffres et de pourcentages, ci-après une analyse détaillée qui discute en valeur numérique les propriétés thermiques figurent dans les tableaux (2, 3, 4, 5)

A partir de la courbe ATG, le séchage des composés Coq AM, Coq AM IL (l), Coq AM IL(s), Coq SM, Coq SM IL (l), et Coq SM IL (s) est compris dans la gamme de température 26-404°C correspondant à une déshydratation (libération de l'eau absorbé). A 375°C, 389°C, 402°C DE Coq AM, Coq AM IL (s), Coq AM IL(l) respectivement, les trois composés commencent à dégrader, et aussi pour les échantillons Coq SM, Coq SM IL(s), Coq SM IL (l) à 399°C, 388°C, et 399°C respectivement.

La pyrolyse commence à partir de 402°C, dans cette étape, se déroule la décomposition de IL solide à 460°C pour Coq AM (**figure IV.13**), 465°C pour Coq SM (**figure IV.14**), et de IL liquide à 458°C pour Coq AM (**figure IV.13**), 449°C pour Coq SM (**figure IV.14**). Puis, nous avons remarqué une dégradation de CaCO₃ concernant le maximum de perte de masse 98,75% (788°C), 24% (779°C), 98,43% (770), 20% (749°C) correspondant aux échantillons Coq AM IL (s), Coq AM

IL (l), Coq SM IL (s), Coq SM IL (l) respectivement. Cette perte de masse est due à la formation de CO_2 selon la réaction :



La partie finale de la courbe permet de connaître la stabilité thermique des échantillons. Le mélange est plus stable que la matière inorganique seule (charbon brute). Ces deux derniers sont encore plus stables par rapport à la matière organique seule (liquide ionique).

Finalement, les courbes DTG des charbons modifiés avec les deux liquides ioniques montrent des deux pertes, la première vers des températures entre 450-500 °C, Ceci correspondrait à la dégradation des liquides ioniques (qui sont l'ensemble des anions et des cations). Les deuxièmes pertes à plus hautes températures entre 750-800 °C qui correspondent à la dégradation thermique du mélange charbon-liquide ioniques, qui est en accord avec la littérature.²⁹

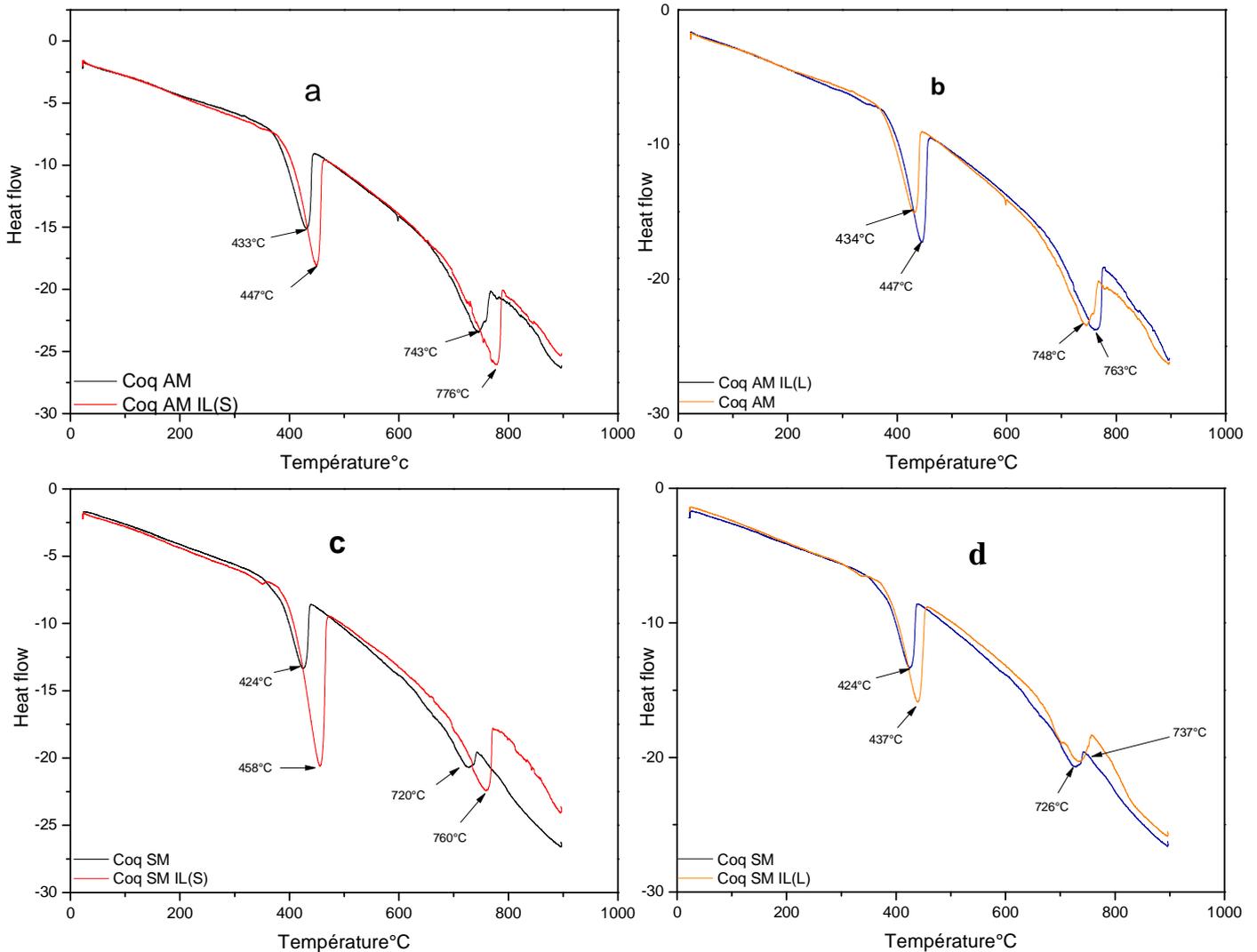


Figure IV.15 : Les spectres DTG des échantillons de CA (Coq)

La courbe DTG montre à quelles températures les vitesses de perte de masse sont importantes.

Elle présente (**figure IV.15 b**) la vitesse de perte de masse de 10% se situe vers 447°C, à 763°C, la vitesse correspondant au maximum de perte de masse de Coq AM IL(l) (24%). D'un autre côté, le Coq AM IL (s) (**figure IV.15 a**) sa vitesse de perte de masse (28,75%) qui se situe vers 447°C, et 776°C présente la vitesse de perte de masse maximale (98,75%).

Pour les échantillons de CA (Coq SM), la courbe DTG montre que :

Coq SM IL (l), la vitesse de perte de masse correspond au pourcentage 10% vers 437°C, et 20% (dégradation maximal) vers 737°C. (**Figure IV.15 d**)

Coq SM IL (s), une perte de masse de 46,25% à 458°C, et 98,43% vers 760°C (la vitesse de maximum de perte de masse). Pour Coq SM pur, le début de décomposition vers 424°C jusqu'à une dégradation maximale vers 720°C. (**Figure IV.15 c**)

Dans la figure IV.9, la décomposition de LI liquide [C_5MIM^+] [Br^-] est située vers 302°C. Cependant, la dégradation de LI solide bis ([p $he-MIM^+$]) [Cl^-]₂ est existé vers 233°C.

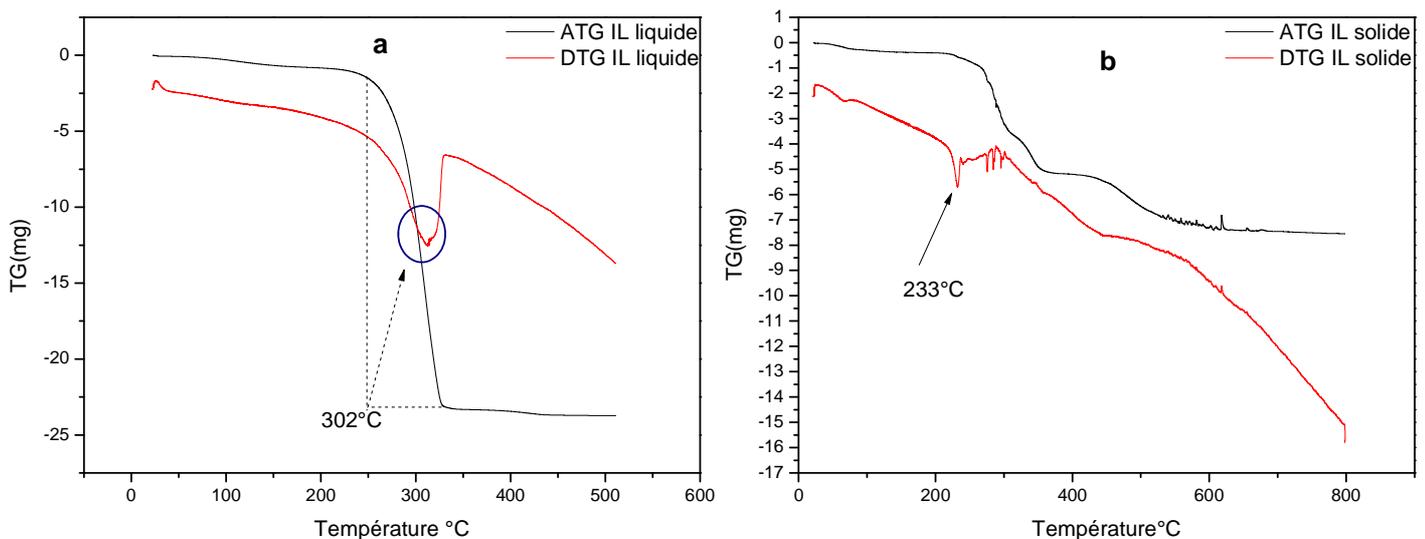


Figure IV.16 : Spectres ATG et DTG des deux liquides ioniques

Dans la **figure IV.16**, le début de décomposition de LI liquide [C_5MIM^+][Br^-] est située vers 302°C. Cependant, le LI solide bis ([p $heMIM^+$]) [Cl^-]₂ commence de dégrader à 233°C.

L'examen de ces résultats montre que le liquide ionique dicationiques Bis ([p $he-MIM^+$]) [Cl^-]₂ est plus stable par rapport au liquide ionique monocationique [C_5MIM^+][Br^-]. Cette différence est due à l'influence de la symétrie qui possède le liquide ionique dicationique. Qui est un effet significatif sur la dégradation élevée.

Références bibliographiques

- ¹Grandjean A. (2006). Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
- ²Balima, F. (2012). Structure et porosité de systèmes lamellaires sous haute pression: cas du graphite et de la vermiculite (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I)
- ³<https://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/BOU4882.pdf>
- ⁴Doumerc, J.P., Angelov, S., Ménil, F., & Pouchard, M. (1976). Propriétés magnétiques d'échantillons polycristallins de CrWO_4 . *Materials Research Bulletin*, 11(6), 673-680.
- ⁵Berg, R. W., Deetlefs, M., Seddon, K. R., Shim, I., & Thompson, J. M. (2005). Raman and ab initio studies of simple and binary 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(40), 19018-19025.
- ⁶Noack, K., Schulz, P. S., Paape, N., Kiefer, J., Wasserscheid, P., & Leipertz, A. (2010). The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42), 14153-14161.
- ⁷Zaitsau in, Lecat, M. (1926). Nouveaux azéotropes binaires: Seconde liste. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 45(9), 620-627.
- ⁸Belloq, A. M., Perchard, C., Novak, A., & Josien, M. L. (1965). Spectres de vibration de l'imidazole, de l'imidazole (D)-1, de l'imidazole (D3)-2, 4, 5 et de l'imidazole (D4)-Partie I: Région entre 4 000 et 1 700 cm^{-1} . *Journal de Chimie Physique*, 62, 1334-1343.
- ⁹Chowdhury, A., & Thynell, S. T. (2006). Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of imidazolium-based ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 443(2), 159-172.
- ¹⁰Katsyuba, 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.
- ¹¹Ramasamy, R. (2015). Vibrational spectroscopic studies of imidazole. *Armenian Journal of Physics*, 8(1), 51-55.

- ¹² Haddad, B., Mokhtar, D., Gousseem, M., Belarbi, E. H., Villemin, D., Bresson, S. & Kiefer, J. (2017). Influence of methyl and propyl groups on the vibrational spectra of two imidazolium ionic liquids and their non-ionic precursors. *Journal of Molecular Structure*.
- ¹³ Yaghini, N., Pitawala, J., Matic, A., & Martinelli, A. (2015). Effect of water on the local structure and phase behavior of imidazolium-based protic ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(4), 1611-1622.
- ¹⁴ Mao, J. X., Lee, A. S., Kitchin, J. R., Nulwala, H. B., Luebke, D. R., & Damodaran, K. (2013). Interactions in 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetracyanoborate ion pair: Spectroscopic and density functional study. *Journal of Molecular Structure*, 1038, 12-18.
- ¹⁵ Dhumal, N. R., Kim, H. J., & Kiefer, J. (2011). Electronic structure and normal vibrations of the 1-ethyl-3-methyl imidazolium ethyl sulfate ion pair. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(15), 3551-3558.
- ¹⁶ Chaker, Y., Ilikti, H., Debdab, M., Moumene, T., Belarbi, E. H., Wadouachi, A. & Bresson, S. (2016). Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium sulfate and chloride ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1113, 182-190.
- ¹⁷ Ledesma, A. E., Zinzuk, J., Gonzalez, J. L., Altabef, A. B., & Brandan, S. A. (2009). Structural and vibrational study of 4-(2'-furyl)-1-methyl imidazole. *Journal of Molecular Structure*, 924, 322-331.
- ¹⁸ Seddon, K. R., Stark, A., & Torres, M. J. (2000). Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 72(12), 2275-2287.
- ¹⁹ Traore, Y. (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).
- ²⁰ Farmer, V. C. (1974). *Infrared spectra of minerals*. Mineralogical society.
- ²¹ Rattanapan, S., Srikrum, J., & Kongsune, P. (2017). Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. *Energy Procedia*, 138, 949-954.
- ²² Girard, C., & Perron, N. (1989). *Histoire du Saguenay-Lac-Saint-Jean (No. 2)*. Québec: Institut québécois de recherche sur la culture; Ville Saint-Laurent, Québec: Diffusion Prologue.

- ²³ Carré, S. (2008). Développement de réactions modèles pour la caractérisation de l'acido-basicité de catalyseurs et d'adsorbants (Doctoral dissertation, Université de Poitiers).
- ²⁴ <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234923/document>
- ²⁵ Reffas, A. (2010). Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du Marc de Café.
- ²⁶ Bussiere, P. O. (2005). Etude des conséquences de l'évolution de la structure chimique sur la variation des propriétés physiques de polymères soumis à un vieillissement photochimique (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- ²⁷ Mukherjee, S., Nayak, P., Agarwal, J., & Gangradey, R. (2015). Studies of thermal behavior on activated carbons for the selection of regeneration scheme. *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5), 1225-1229.
- ²⁸ Farias, E. D., Passeggi Jr, M. C. G., & Brunetti, V. (2018). Thermal transitions in hyperbranched polyester-polyol assemblies on carbon. *European Polymer Journal*, 102, 68-74.
- ²⁹ <https://public.wmo.int/.../communiqués-de.../marquée-par-des-phénomènes-extrêmes>.

Conclusion générale

Le développement de nouvelle classe de matériaux très performants par une simple modification, nécessite impérativement une maîtrise et un contrôle de la structure et de la morphologie.

L'objectif de notre travail, est d'élaborer des charbons actifs modifiés par des sels ioniques, Il s'agit d'incorporer deux type des liquides ioniques dans les pores des charbons actifs, afin d'étudier l'influence de cette poreux-modification sur les propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques.

Les structures de ces CAs modifiées ont été mises en évidence par des méthodes spectroscopiques usuelles : diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge.

L'analyse par Diffraction des Rayons X a fait apparaître que dans le cas des charbons modifiés avec $[C_5MIM^+][Br^-]$, la structure de charbons subits à un désordre structuraux pour lequel l'orientation des plans cristallins peut différer par rapport aux plans du charbons purs (AM/SM) comme échantillons référentiels, ce qui nous a permis de confirmer réellement l'insertion de Ils dans les pores des charbons.

Sachant que la maîtrise de mécanisme de la diffusion de ces deux liquides ioniques à l'intérieur de la structure poreuse du charbon est importante, bien que la compréhension des facteurs et les propriétés (structure minéralogique des charbons formés après l'activation, leur surface spécifique d'adsorption, leur possibilité d'échanges, la géométrie, la charge et la nature du liquide ionique utilisé) jouent un rôle très importants et déterminant dans la formation des complexe charbon-liquide ioniques.

D'autre part, l'examen de ces résultats thermique montre que le liquide ionique dicationniques Bis ($[phe-MIM^+][2Cl^-]$) est plus stables par rapport au liquide ionique monocationique $[C_5MIM^+][Br^-]$. Cette différence est due à l'influence de la symétrie qui possède le liquide ionique dicationique. Qui est un effet significatif sur cette dégradation élevée.

L'apparition de bandes vers 2983 et 1475 cm^{-1} indiquent la présence des groupements CH_3 et CH correspondant à l'élongation et à la vibration du noyau et des chaînes aliphatiques liées au noyau imidazolium pour les deux liquides ioniques.

Finalement, Il est à noter que, le manque de temps et sur tout les moyens de caractérisations ne nous a pas permis à identifier avec exactitude le type des transformations de la structure de ces charbons après modifications. Autre mot dire, malgré les informations fournées par la diffraction

de rayons X (DRX), IR et ATG-DTG. Il nous reste des analyses primordiales comme la BET, fluorescence X, et MEB. Ces dernières mesures considérées comme des pierres angulaires pour à bien menu notre sujet.

Les résultats obtenus sont d'une grande utilité et ouvre des perspectives intéressantes vers l'investigation des autres charbons par des nouveaux liquides ioniques pour obtenir des propriétés importantes dans les applications bien ciblées, ex :comme des adsorbants pour l'élimination des déchets toxiques.

Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classées en cinq catégories selon la classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller appelée couramment la classification B.D.D.T. (**figure 1**). Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente pour l'échantillon analysé.

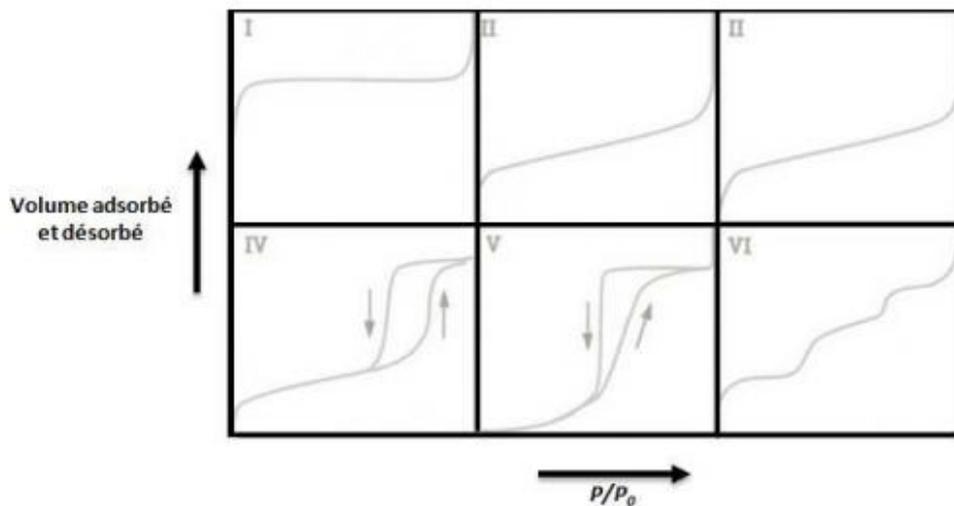


Figure. Isothermes physiques d'adsorption selon la classification BDDT

L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par une forte adsorption initiale puis par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement.

L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Mais la désorption de l'azote condensé par

capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, donc on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption du **type III et V** sont beaucoup plus rares. Elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbé sont faibles.

L'isotherme d'adsorption à marches, du **type VI**, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

المخلص :

تطلب تطوير فئة جديدة من المعادن في مجال الادمصاص عالي الأداء من خلال عملية بسيطة تتمثل في التحكم والتحكم في البنية والمورفولوجية. في يومنا هذا ، عائلة جديدة من المعادن الصلبة الصغيرة التي يسهل اختراقها والتي تتصف بنفاذية عالية التحكم، يطلق عليها اسم الفحم المنشط يتم درسها بشكل جاذب للانتباه من طرف العديد من المخابر في آفاق مختلفة لتطبيقات متعددة. المغزى من الأعمال هو الإثمار بمعلومات حول مختلف الطرق لصنع و توصيف هذا المعدن.

تم انجاز هذا العمل لخدمة البحث العلمي، فهو يصبو إلى وضع إستراتيجية عمل تسمح بتغيير تركيبة هذا المعدن عن طريق استعمال السوائل الأيونية، و هذا من خلال تغيير من ناحية طبيعة الشاردة الموجبة و السالبة لنواة الإيميدازوليوم الخاصة بالسوائل الشاردية ومن جهة أخرى نوع الفحم المنشط المستخدم.

تهدف المنهجية التي اتبعناها إلى تغيير بنية الفحم المنشط بواسطة السوائل الأيونية أحادية الشاردة و ثنائية الشاردة الموجبة و هذا من اجل دراسة تأثير هذا التغيير على الخصائص البنيوية، الطيفية والحرارية.

موضوع هذا العمل المتواضع، يهدف بالتحديد إلى فهم الخصائص البنيوية، الطيفية والحرارية التي تنتمي إلى هذا المعدن المعدل. التمكن و التحكم في بنية ومورفولوجية هذه المعادن التي المتحصل عليها يمثلان حجر الزاوية في عملنا.

الكلمات المفتاحية: الفحم المنشط، السوائل الأيونية، الاميدازوليوم.

Résumé :

Le développement de nouvelle classe de matériaux comme génération d'adsorbants très performants par une simple fonctionnalisation nécessite impérativement une maîtrise et un contrôle de la structure et de la morphologie.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité bien contrôlée appelés communément les charbons actifs est très largement étudiés par de nombreux laboratoires de différents horizons pour des applications variées. L'intérêt de ces travaux rapporte des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de ces charbons.

Ce travail s'inscrit dans ce cadre de recherche, il s'agit d'établir une stratégie d'élaboration permettant d'accéder à une variété de charbons actifs modifiés par des liquides ioniques en modifiant d'une part la nature de cations et d'anions des noyau imidazolium des liquides ioniques ex : (monocationique et dicationique) et d'autre part le type de charbon actif utilisé.

Notre méthodologie consiste à modifier la structure d'un charbon actif par un liquide ionique monocationique et dicationique afin d'étudier l'influence de cette modification sur les propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques.

Notre sujet de recherche consiste précisément à la compréhension des ces propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques dans ces charbons modifiés, d'autre part, une maîtrise et un contrôle de la structure et de la morphologie des ces matériaux obtenus est une pierre angulaire de notre travail.

Mots clés: charbon actif, liquides ioniques, imidazolium.

Abstract

The development of new class of materials as high performance adsorbents generation by a simple fictionalization requires imperatively a control and a control of the structure and the morphology.

Nowadays, a new family of microporous solids with well controlled porosity commonly called activated carbons is very widely studied by many laboratories of different horizons for various applications. The interest of this work reports information on the different methods of synthesis and characterization of these clays.

This work is part of this research framework, it is a question of establishing a strategy of elaboration allowing to access a variety of active carbons modified by ionic liquids by modifying on the one hand the nature of cations and d imidazolium nucleus anions of ionic liquids eg: (monocationic and dicationic) and secondly the type of activated carbon used.

Our methodology consists in modifying the structure of an active carbon by a monocationic and dicationic ionic liquid in order to study the influence of this modification on the structural, spectroscopic and thermal properties.

Our research topic is precisely the understanding of these structural, spectroscopic and thermal properties in these modified carbons, on the other hand, a mastery and control of the structure and morphology of these materials obtained is a cornerstone of our work.

Keywords: activated carbon, ionic liquid, imidazolium