

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

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

Sahnoun Meryem et Bendaho Fatima Zahra

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité :

Chimie Inorganique

Thème

**Etude des propriétés structurale, spectroscopique
et thermiques des argiles modifiées par des liquides
ioniques**

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

Président	ZAOUI Fatiha	Maître de conférences classe B	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
Encadreur	HADDAD Boumediene	Maître de conférences classe A	Univ Dr Moulay Tahar de Saida
Examineur	MIMANNE Goussem	Maître de conférences classe A	Univ de Sidi-Bel-Abbès
Examineur	RAMDANI Amina	Maître de conférences classe A	Univ Dr Moulay Tahar de Saida

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire de PFE à l'université Dr. Moulay Tahar- de Saida.

Tout d'abord, nous remercions le bon Dieu pour nous avoir menés jusqu'ici. Pourquoi ne pas le dire, dans cette épreuve où seuls le courage et la maîtrise des connaissances ne suffisent pas, la force qui donne l'impulsion ne peut provenir que de Dieu.

On pense tout particulièrement à notre encadreur **Mr HADDAD Boumediene**, Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida qui nous a initiés à la recherche. On le remercie pour le choix du sujet très approprié à notre spécialisée, Merci de nous avoir tant appris sur le monde de la spectroscopie vibrationnelle et sur tout les mesures thermiques. On espère sincèrement rencontrer et croiser à nouveau des personnes comme lui dans notre futur professionnel.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Mme : Zaoui Fatiha Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, qui nous fait l'honneur de présider ce jury.

On adresse nos plus vifs remerciements à Mme : Mimanne Goussef Maître de conférence à l'université Sidi-Bel-Abbés. Merci d'accepter nos remerciements pour votre participation.

Tous nos remerciements également à Mme : Ramdani Amina, Maître de conférence à l'université Dr. Moulay Tahar-Saida, pour le temps consacré à la participation à ce jury.

Nous tenons également à remercier Madame **ANNALISA Poalone**, Professeur à l'université de Rome, qui grâce à sa collaboration, nous a permis de réaliser les mesures ATG-DTG et la caractérisation spectroscopiques des argiles modifiées par liquides ioniques.

A tous nos collègues d'université et nos camarades du laboratoire, nous leur sommes redevable des meilleurs moments qu'on a passé ensemble.

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

Dédicace

Je dédie ce travail à du plus gentil des parents, l'amie, et le frère.

mon père **BRAHIM** , recais ce travail comme le fruit de ta patience et la récompense de tous les moments qui tu as supporte à mon égard .

A celle qui m'a mise au monde , ma douce et chère mère qui m'a donne le gout de vivre et le gout d'apprendre , reçois ce travail en témoignage de tous les espoirs que tu avais place en moi .

A ma chère frère **AMINE** , et ma chères sœurs **Karima** et **Amina** , qui n'ont jamais cesse de prier pour moi , qui ont toujours été a mes cotes et m'ont tendu la main dans les moments les plus difficiles.

Acceptez donc ici l'hommage de ma gratitude et mon grand merci .

A ma chère copine et binôme **Fatima Zohra** , et mes chères amies **Setti** , **kaltoum** , **Asma** et **zineb** ,qui ont été à mes cotes , je vous souhaite une merveilleuse vie .

Meryem. S

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Aux deux être le plus chers au monde, qui ont souffert nuit et jour pour nous couvrir de leur amour, mes parents.

A mon père "Mohamed" pour son patient avec moi et son encouragement.

A ma source de bonheur, ma mère "Zohra ".

Que le bon ALLAH vous garde en bonne santé.

Je dédie aussi ce modeste travail :

A mes sœurs : Naïma ; Amîna et Wiam.

A mes chers frères: Laïd; Nouri; Brahim El khlil .

A mon très cher binôme : Meryem pour son

Accompagnement pour sa patience

A mes chères amies : chaïmaa ;chahra ;wahîba ;karîma

A tous ceux qui me sont chers

A toutes la famille :bendaïho et brahimî.

Je dis « merci »

Fatima Zahra .ben

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile.

Tableau I.2 Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).

Chapitre II

Tableau II.1 relation entre la densité et du nombre d'atome.

Tableau II.2 Les différents liquides ioniques et leurs variations de température.

Chapitre III

Tableau III.1 Détails des quantités utilisées dans la procédure de l'organomodification.

Tableau III.2 Détails Structurelles des liquides ioniques utilisés dans la procédure de l'organomodification.

Chapitre IV (1,2,3)

Tableau IV.1. 1 Distances intercalaires des argile échangées par les LIs.

Tableau IV.2.1 Caractéristiques spectrales des trois LIs.

Tableau IV.2.2 Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute et la montmorillonite MMt-KsF

Tableau IV. 3.1 Récapitulatif des propriétés thermiques pour les trois liquides ioniques.

Tableau IV.3.2 Récapitulatif des propriétés thermiques pour deux argiles modifiées avec les trois liquides ioniques

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 Argile naturelle.

Figure I.2 Structure phyllosilicate.

Figure I.3.1 Elément structuraux : les tétraèdres [6].

Figure I.3.2 Elément structuraux : les octaèdres.

Figure I.4	Structure de kaolinite.
Figure I.5	Kaolinite.
Figure I.6	Structure d'illite.
Figure I.7	Illite.
Figure I.9	Clichés pris au MEB de la structure de la montmorillonite.
Figure I.10	Domaines d'études des argiles [23] .
Figure I.11	Rôle des argiles dans l'environnement [26] .
Chapitre II	
Figure II.1	Structure des cations qui forment des LIs.
Figure II.2	Structure des anions qui forment des LIs.
Chapitre III	
Figure III.2	Mode de purification de la bentonite naturelle.
Figure III.3	La suspension argileuse.
Figure III.4	L'élimination des matières organique par H ₂ O ₂ .
Figure III.5	Protocole de l'organo-modification de la bentonite.
Figure III.6	Schéma représentant le principe de la diffraction.
Figure III.7	Spectromètre IR Agilent Cary 660.
Figure III.8	Montage des mesures thermique (ATG-DTG) par Setaram Setsys 1200 TG.

Chapitre IV (1,2,3)

Figure IV.1.1	Comparaison entre deux DRX de la bentonite brute et de la bentonite purifiée
Figure IV.1.2	DRX de la montmorillonite commerciale.
Figure IV.1.3	Comparaison entre la bentonite et bentonite modifier par les LIs.
Figure IV.1.4	Comparaison entre la montmorillonite et montmorillonite modifier par les Lis. Le tableau 11 montre les angles de diffraction et les distances inter réticulaires des deux argiles modifiées par les trois liquides ioniques.
Figure IV.1.5	Mode d'arrangement de cations compensateurs entre les feuillets de la bentonite
Figure IV.1.6	Mode d'arrangement de [C ₅ MIM ⁺][Br ⁻] entre les feuillets de la bentonite.
Figure IV.1.7	Mode d'arrangement de bis([Phe-MIMI ⁺][PF ₆ ⁻] ₂) entre les feuillets de la bentonite.
Figure IV.1.8	Mode d'arrangement de bis([Phe-MIMI ⁺][Cl ⁻] ₂) entre les feuillets de la bentonite.
Figure IV.2. 1	Spectres IR de [C ₅ MIM ⁺][Br ⁻] , bis([phe-MIM ⁺][Cl ⁻] ₂) , bis([phe-MIM ⁺][PF ₆ ⁻] ₂).

- Figure IV.2. 2** Spectres IR de $[C_5MIM^+][Br^-]$.
- Figure IV.2. 3** Spectres IR de $bis([phe-MIM^+][Cl^-]_2)$.
- Figure IV.2. 4** Spectres IR de $bis([phe-MIM^+][PF_6^-]_2)$.
- Figure IV.2.5** Spectre infrarouge de la bentonite brute.
- Figure IV.2.6** spectre infrarouge de la montmorillonite commerciale MMt-KsF.
- Figure IV.2.7** Spectre infrarouge de la Ben modifiée et MMt-KsF modifiées par $[C_5MIM^+][Br^-]$.
- Figure IV.2.8** Spectre infrarouge de la BP modifiée et MMt-KsF modifiée par $bis([phe-MIM^+][PF_6^-]_2)$.
- Figure IV.2.9** Spectre infrarouge de la BP modifiée et MMt-KsF modifiée par $bis([phe-MIM^+][Cl^-]_2)$.
- Figure IV.2.10** structure de IL : 1-bentyl-3-méthylimidazolium $[C_5MIM^+][Br^-]$.
- Figure IV.2.11** structure de IL : dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène diméthylène)-bis(1H-imidazolium) $bis([phe-MIM^+][Cl^-]_2)$.
- Figure IV.2.12** Structure de IL : bis(hexafluorophosphate) de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène diméthylène)-bis(1H-imidazolium) $bis([phe-MIM^+][PF_6^-]_2)$.
- Figure IV.2.13** Spectre infrarouge de la BP modifiée par $[C_5MIM^+][Br^-]$ dans la gamme de température 20-90°C et la gamme de fréquence 500-400 cm^{-1}
- Figure IV.2.14 :** Spectre infrarouge de la BP modifiée par $[C_5MIM^+][Br^-]$ dans la gamme de température 20-80°C et la gamme de fréquence 2000-4000 cm^{-1}

LISTE DES ABREVIATIONS

Ben : bentonite.

MMt-Ksf : montmorillonite

BP : bentonite purifiée

LI : liquide ionique

DRX : diffraction des Rayons X

IR : spectroscopie infrarouge

ATG : analyse thermique gravimétrique.

DTG : thermogravimétrie différentielle

T (°) : température.

T (%): intensité.

T : transmittance.

d_{hkl} : distance interfeuillelet (Å)

Sommaire

Remerciement	I
Dédicace	III
Listes des figures	IV
Listes des tableaux	V
Liste des abreviations	VII
I. Introduction générale	01
Chapitre I: Généralités Sur Les Argiles	
I. Généralité	04
I.1 Les argiles	04
I.2 Transformation des minéraux argileux	04
I.3 Structure et propriété des argiles	05
I.3.1 Couches tétraédriques	06
I.3.2 Couches octaédriques	06
I.4 Classification	07
I.4.1 Minéraux type1 (OU T-O)	07
I.4.2 Minéraux type2 (ou T-O-T)	07
I.4.3 Minéraux type3 (ou T-O-T-O)	07
I.4.4 Inter stratifiés :	07
I.5 Principaux types d'argile	07
I.5.1 Kaolinite	07
I.5.2 Illite	08
I.5.3 Montmorillonite	08
I.6 Synthèse et caractérisation des argiles	09
I.6.1 Préparation et modification des matériaux argileux	09
I.6.2 Techniques de caractérisation	10
I.7 Impuretés dans les argiles	10
I.8 Les montmorillonites	10
I.8.1 Introduction	10
I.8.2 Formule chimique de la montmorillonite	11
I.8.3 La capacité d'échange cationique	11
I.8.4 Propriétés de gonflement	11
I.8.5 Domaine d'utilisation de la montmorillonite	11
I.9. Bentonite	12
I.9.1 Introduction	12
I.9.2 les différents types de bentonite	12
I.9.3 L'utilisation de la bentonite	13
I.10 Domaines d'études	13
I.11 Argiles et environnement	14
I.12 Conclusion	15
Références Bibliographiques	16
Chapitre II. Généralités sur les liquides ioniques	

II.1 Introduction	19
II.2 Définition	19
II.3 Définition générale	20
II.4 Historique	20
II.5 Propriétés des liquides ioniques (physico-chimiques)	20
II.5.1 Viscosité	20
II.5.2 Densité	21
II.5.3 Stabilités thermique	21
II.5.4 Solubilité	21
II.5.5 Température de fusion	22
II.5.6 Polaires et non polaires	23
II.6 Utilisations	23
II.7 Electrochimie	24
II.7.1 Conductivité	24
II.7.2 Stabilité électrochimique	24
II.8 Toxicité et dangerosité	25
Références Bibliographiques	26
Chapitre III: Matériaux et techniques expérimentales	
III.1 Introduction	31
III.2 Les étapes de purification	31
III.2 .1. Processus de Purification par sédimentation	32
III.2 .2. Traitement chimique de l'argile	33
III.2 .3. Préparation des matériaux argileux	34
III.2 .3.4. Synthèse des liquides ioniques	34
III.2 .3. 5. Modification des deux argiles par les liquides ioniques	35
III.3. Techniques de caractérisation	37
III.3.1. Diffraction des rayons X	37
III.3.1.1. Introduction	37
III.3.1.2. Principe de la méthode	38
III.3.2. Spectroscopie infrarouge IR	39
III.3.3. Mesures thermiques	39
III.3.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG)	39
Référence bibliographiques	41
Chapitre IV :Résultats et discussions	
Chapitre VI.1: Caractéristiques structurales des Argiles Modifiées	
IV.1. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	43
IV.1.1.Caractérisation DRX de la bentonite brute, purifiée et commercialisée	43
IV.1.2 Caractérisation DRX des bentonites modifiées	45
IV.1.3. Caractérisation DRX des montmorillonites modifiées	46
IV.1.4. Formation des Argiles organophiles	48
Références bibliographiques	51

Chapitre IV.2:Caractéristiques Spectroscopique IR des Argiles Modifiées	
IV.2. Caractéristiques Spectroscopique IR des Argiles Modifiées	54
IV.2.1. Introduction	54
IV.2.2. Détails du Spectres infrarouges	54
IV.2.3. Spectroscopie infrarouge des liquides ioniques purs	55
IV.2.3. Spectroscopie infrarouge de la bentonite et la montmorillonite	58
IV.2.4. Spectroscopie infrarouge de la bentonite et la montmorillonite (BP et MMT) modifiées par des liquides ioniques	61
IV.2.4.1. Spectroscopie infrarouge de la bentonite et la montmorillonite (BP et MMT) modifiées par [C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	61
IV.2.4.2. Spectroscopie infrarouge de la bentonite et la montmorillonite (BP et MMT) modifiées par bis([phe-MIM ⁺][PF ₆ ⁻] ₂) et par Bis([phe-MIM ⁺][Cl ⁻] ₂)	62
IV.2.5. L'effet de la température sur les propriétés spectroscopiques IR	64
IV.2.5. Conclusion	65
Références bibliographiques	68
Chapitre IV.3:Caractéristiques Thermiques ATG-DTG des Argiles Modifiées	69
IV.3. Caractéristiques Thermiques ATG-DTG des Argiles Modifiées	
IV.3.1. Introduction	74
IV.3.2. Caractérisation ATG-DTG des argiles pures	74
IV.3.3. Caractérisation ATG-DTG des liquides ioniques	74
IV.3.3.a. Thermogramme ATG-DTG de [C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	76
IV.3.3.b. Thermogramme ATG-DTG de Bis([phe-MIM ⁺][Cl ⁻] ₂)	76
IV.3.3.c. Thermogramme ATG-DTG de bis([phe-MIM ⁺][PF ₆ ⁻] ₂)	77
IV.3.4. Discussion	78
IV.3.5. Relation structures-propriétés thermiques (T _d)	79
IV.3.6. Caractérisation ATG-DTG des argiles modifiées	80
IV.3.7. Mécanisme de dégradation thermique (T _d) dans les argiles modifiées	81
Références bibliographiques	83
Conclusion générale	85

Introduction générale

Introduction générale

L'argile est non toxique pour l'homme, elle est efficace et peu coûteuse. Elle est respectueuse de l'environnement, elle constitue un matériau stratégique à long terme. En plus, grâce à ses propriétés bien spécifiques (élasticité, isolation, absorption, propriétés catalytique, gonflement...), elle attire de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de ses applications dans les domaines industriels, pétrochimiques... Elle est généralement utilisée dans les matériaux de constructions, céramiques, cosmétiques, pharmacie, pétrochimie, traitement des eaux...

Cette dernière décennie, une nouvelle barrière solide à base des minéraux argileux (La bentonite, la montmorillonite Ksf, K10, Kaolinite, Charbons...etc) modifiée par des composés ioniques à suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique et particulièrement les spécialistes des nanocomposites.

Plusieurs travaux ont été effectués dans la littérature montrent que les propriétés physico-chimiques des ces matériaux sont modifiables par la variation des molécules insérés dans la distance interlamellaire et ces argiles organophiles sont souvent considérées comme des composés modifiables. Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (adsorption, les composites etc.....

D'autres parts, ces matériaux solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites, appelés communément argiles modifiée est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. De nombreux travaux rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation de ces argiles.

Cette nouvelle famille des argiles intervienne suite à leurs propriétés d'absorption qui consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, et d'adsorption qui regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

L'objectif de ce travail est l'étude de propriétés structurelle, spectroscopiques et thermiques des deux argiles différentes, la première est une argile type bentonite Algérienne et la deuxième une montmorillonite MMT-KsF modifiées par des sels ioniques en faisant varier le type de sel ionique point du vue de la structure et a la fois la nature de l'anion combiné.

L'investigation de ces deux argiles modifiées par la diffraction de rayon X, spectroscopie vibrationnelle à savoir la spectroscopie Infrarouge est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à

des informations liées à l'ordre structural à courte, qu'à moyenne ou grande distance, ainsi qu'aux des interactions qui ont lieu entre les sels ioniques et les surfaces d'aluminosilicates.

Finalement, une analyse thermique (ATG-DTG), nous a permis de renseigner sur la stabilité thermique (argile + liquide ionique) ainsi que sur le pourcentage de liquide ionique et d'eau intercalée. Ces dernières mesures thermiques (ATG-DTG) 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.

Notre travail repose sur les étapes suivantes :

1. Purification de la bentonite provenant du gisement de hammam boughrara, qui est située à 15 km au nord-est de la ville de maghnia et à 3 km au nord-ouest du village de hammam boughrara.
2. Préparation de deux familles d'argile à savoir la bentonite déjà purifiée et la montmorillonite Ksf par l'insertion des liquides ioniques (type imidazolium, dans la distance interlamellaire de ces deux argiles.
3. Etude de propriétés structurelle, spectroscopiques et thermiques, Cette dernière perspective représente la pierre angulaire de notre projet de recherche.

Dans ce but, ce mémoire s'organise en quatre chapitres.

Dans la première partie de ce travail, Nous présentons l'étude bibliographique. Nous commençons par introduire dans un premier chapitre les différentes caractéristiques des argiles connues telles que : la structure, le type, la surface spécifique, l'origine etc....

Le second chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques, consacré à leur définition, leur historique, leur synthèse, leurs importantes propriétés physico-chimiques et leurs applications.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale, les matériaux, les produits chimiques, l'appareillage, les méthodes d'analyse et les expériences de modification des bentonites sont aussi présentés. Une première partie de ce chapitre porte sur la description de méthode expérimentale sur la synthèse des trois liquides ioniques à base d'imidazolium, mono et dicationiques puis la mise en évidence de leurs structures.

Une deuxième partie est consacrée à l'étude de l'organo-modification des deux argiles par les liquides ioniques.

Dans le quatrième chapitre, nous abordons une étude structurale par diffraction des rayons X afin d'assurer la bonne intercalation des ces liquides ionique dans la distance interlamellaire.

La nécessité de compléter cette première étude par une caractérisation spectroscopique IR en fonction de la température sera nécessaire pour bien menu notre travail.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés thermiques des échantillons purs et modifiées dans la plage de température où les différentes transitions thermodynamiques des argiles et liquides ioniques ont lieu.

A la fin de ce travail, une conclusion générale qui représente les résultats les plus importants de ce mémoire est donnée.

I. Généralité:

I.1 Les argiles :

Les argiles sont définies comme des minéraux à grains fins, qui peuvent être de nature plastique, les argiles peuvent être durcies lorsqu'ils sont déchargés ou cuits et qu'ils contiennent des teneurs en eau appropriées. Les argiles contiennent généralement phyllo silicates, cependant l'autre contenu présent peut soit se plastifier soit se durcir quand frits ou séchés [1]. Les argiles peuvent être différenciées des autres sols à grains fins par leur différence minéralogie et taille. Adeyemo et al [2]. Ont rapporté montmorillonite-sematic, kaolinite, Illite, bentonite et chlorite les principales classes d'argiles. Le groupe de la kaolinite comprend la kaolinite minérale, dickite, halloysite et nacrite. Le groupe des smectites comprend la pyrophyllite, le talc, la vermiculite, la sauconite, la saponite, la Montmorillonite et la montmorillonite. Le groupe illite comprend les micas d'argile.



Figure I.1 : Argile naturelle.

I.2 Transformation des minéraux argileux :

Les minéraux néoformés ou hérités peuvent évoluer pour prendre un nouveau statut en équilibre avec le nouveau milieu. On distingue les transformations par dégradation (soustraction d'ions) et par aggradation (par fixation d'ions supplémentaires). Ces transformations ont lieu aussi bien au cours de l'altération que de la diagénèse.

Kaolinite ----> Chlorite

Smectites -----> Illite

L'argile contient en moyenne les éléments présentés dans le tableau suivant :

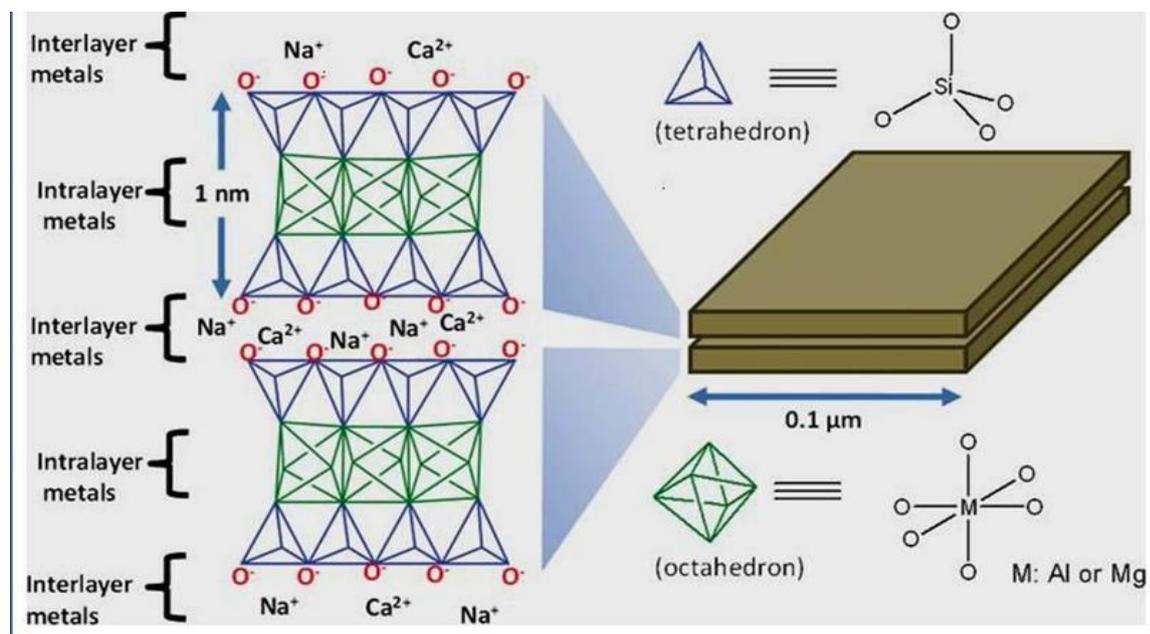
Tableau.1: Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile [3].

Eléments	Pourcentage
Silice	40 à 60
Alumine	15 à 48
Fer	0.5 à 4
Calcium	0.15 à 5
Potassium	0.85 à 4
Magnésium	0.05 à 2
Autre seuls minéraux	4 à 15

I.3 Structure et propriété des argiles :

Les argiles sont des aluminosilicates à structure phylliteuses bidimensionnelle [4], ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux faite partie du type des phyllo silicates, donne la formule $(\text{SiO}_4 \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots n\text{H}_2\text{O})$.

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associer des études montrent que ces couches ne sont que des chaines tétraédrique et octaédrique [5], par ailleurs les études en montres aussi qu' il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfollière ou un espace interlamellaire.

**Figure I.2:** Représente structure phyllosilicates.

I.3.1 Couches tétraédriques :

Sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par Des ions de silicium et les sommets par des oxygènes, et par des atomes de Si^{4+} , Al^{3+} , et Fe^{3+} .

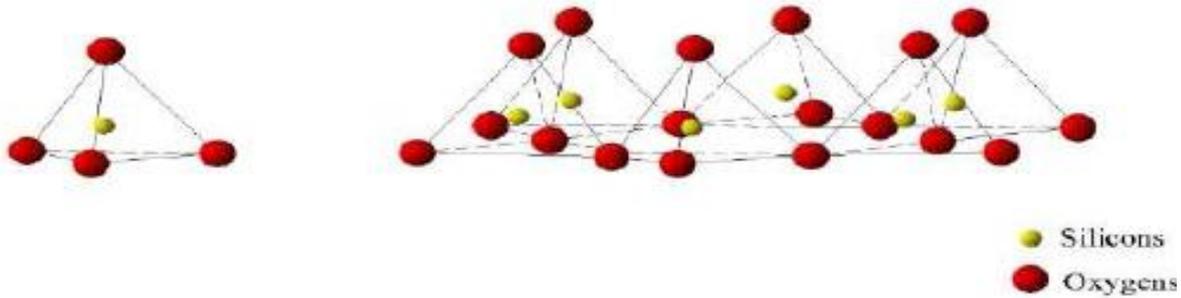


Figure I.3.1 : Eléments structuraux : les tétraèdres [6].

I.3.2 Couches octaédriques :

Elle est constituée par un enchaînement octaédrique, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} .

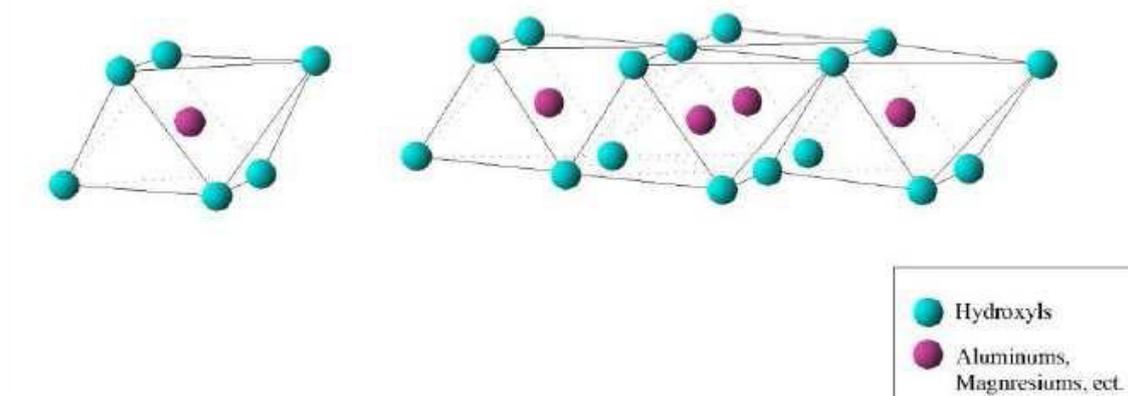


Figure I.3.2: Eléments structuraux : les octaèdres. [6]

I.4 Classification :

Il existe différentes classifications des argiles. la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure de feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [7].

I.4.1 Minéraux type1 (OU T-O) :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. A ce type correspond le groupe de la kaolinite.

I.4.2 Minéraux type2 (ou T-O-T) :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaèdre. A ce type correspond les groupes du talc, semectite et des micas.

I.4.3 Minéraux type3 (ou T-O-T-O) :

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillet T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire .a ce type correspond le groupe de chlorite.

I.4. 4 Inter stratifiés :

Il existe bien entendu des minéraux inters stratifiés, formes d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents.

Lorsque l'un des feuillets est de type semectites, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de e kaolinite –montmorillonite, la saponite-chlorite, montmorillonite-mica, l'illite- montmorillonite.

I.5 Principaux types d'argile :

Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la Géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la Montmorillonite [8].

I.5.1 Kaolinite :

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la Fixation de cations hydratables ne se trouvant qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le Diamètre de la particule est de l'ordre de 1µm.

N'ayant pas de substitution isomorphique les **liaisons** entre feuillets sont **très stables**.

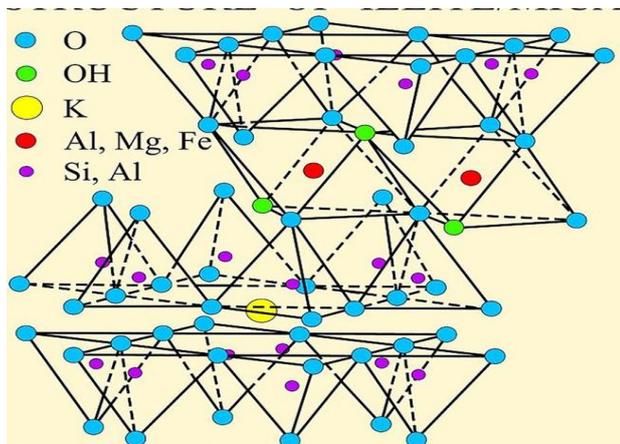


Figure I.4 : Structure de kaolinite .

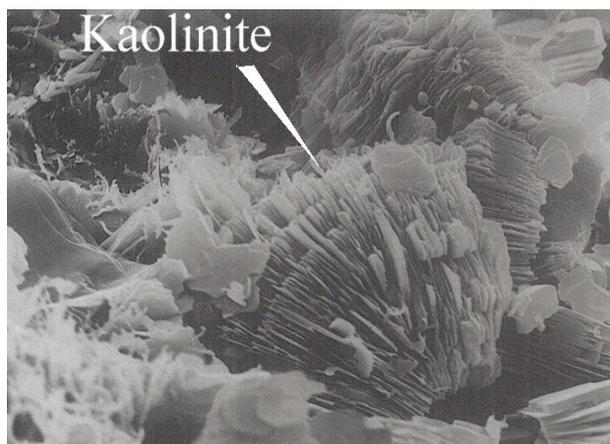


Figure I.5: kaolinite.

I.5.2 Illite :

Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^+ anhydres situés entre les feuillets.

Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute Hydratation et expansion foliaire .

La particule primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de $0,3 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 10 nm .

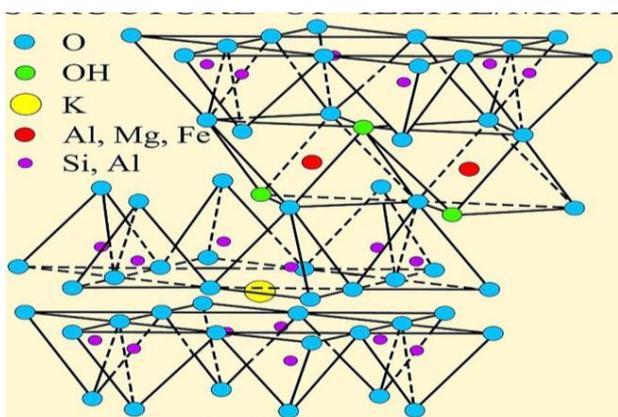


Figure I.6 : Structure d'illite.

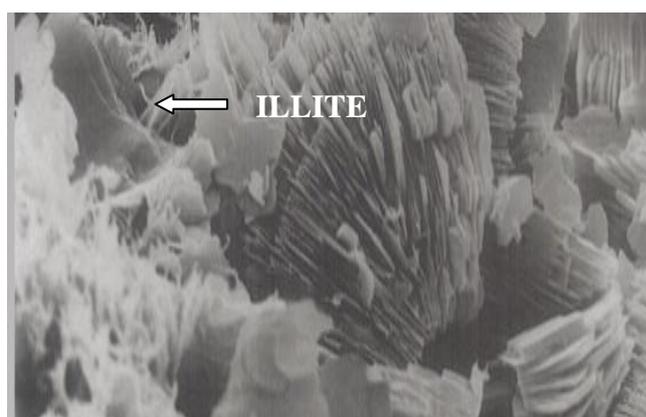


Figure I.7 : Illite

I.5.3 Montmorillonite :

Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{3+} en couche octaédrique par des cations Mg^{+2} . Ce déficit de charge qui en résulte est

compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets (Fig. 8). L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations Échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un Assemblage bord à bord de particules primaires qui constituent des rubans plus ou moins Chiffonnés. Le mécanisme de l'hydratation est dominé dans les montmorillonites par la porosité Inter agrégats et la porosité interarticulaire .

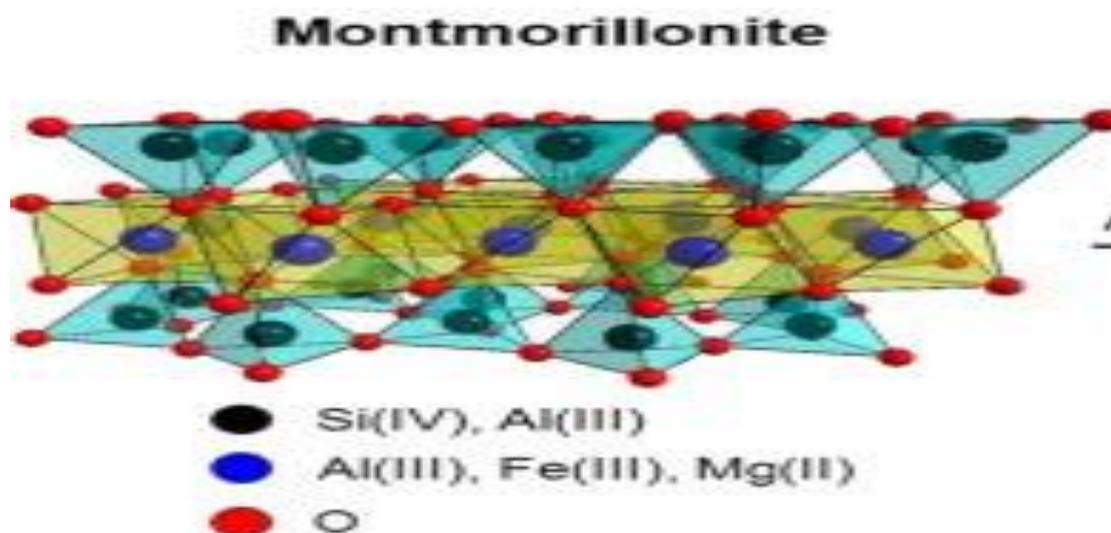


Figure I.8: Structure de Montmorillonite.

I.6 Synthèse et caractérisation des argiles :

I.6.1 Préparation et modification des matériaux argileux :

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia, Sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant.[9] :

Tableau I-2: Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).[10]

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

I.6.2 Techniques de caractérisation:

Une connaissance précise des propriétés texturales et structurales (la distance Inter lamellaire, les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique (Ssp), la porosité des argiles contribue à une meilleure identification et quantification des différents constituants de ces matériaux et à une meilleure compréhension des mécanismes de rétention des polluants organiques et inorganiques. Ces propriétés nécessitent l'association de plusieurs techniques analytiques qui permettent de caractériser ces matériaux. En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, la chimie et la morphologie.

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour

Caractériser nos échantillons sont : la diffraction par rayons X (DRX), la

Spectroscopie Infrarouge(IR) et analyse thermogravimétrie différentielle(DTG) et analyse thermique gravimétrique (ATG).

I.7 Impuretés dans les argiles :

Les argiles sont rarement pures. Elles ont été souillées, soit en cours de sédimentation, soit au contact avec certaines couches telles que celles de lignite. Quelques unes de ces impuretés auront une influence sur la plasticité. D'autres seront considérées comme « fondants », c'est-à-dire que même si elles ne seront pas elles mêmes fusibles, combinées avec des éléments de l'argile, elles formeront des éléments de l'argile, elles formeront des éléments fusibles.

Ces impuretés sont :

- 1- La silice à l'état de quartz de grosseur très diverses.
- 2- Les fondants, sels de fer, de chaux, de magnésie et des alcalis.
- 3- Les matières organiques.
- 4- Le titane et le manganèse (en petites quantités).
- 5- Des corps à l'état colloïdal.
- 6- Des hydrates, généralement d'alumine.
- 7- De très faibles quantités de corps qui peuvent avoir une grande influence sur certaines caractéristiques de l'argile : des sulfures et sulfates, des chlorures [11].

I.8 Les montmorillonites :

I.8.1 Introduction :

C'est un minéral phyllosilicate très doux qui appartient à la smectite. Montmorillonite (membre de la famille de smectite) a 2: 1 treillis cristallin en expansion. Le groupe smectite fait référence à une

famille de non métalliques les argiles composées principalement de silicate hydraté de calcium et d'aluminium, un groupe de minéraux de type argileux monocliniques de formule générale $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [12-13]. Chimiquement, il est hydraté sodium calcium aluminium l'hydroxyde de silicate de magnésium $(\text{Na}, \text{Ca})_x (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Potassium, fer et les autres cations sont des substitués communs et le rapport exact des cations varie selon la source [14]. L'unité structurale de base est une couche composée de deux feuilles tétraédriques pointant vers l'intérieur avec une feuille d'alumine centrale octaédrique.

I.8.2 Formule chimique de la montmorillonite :

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire :

$[(\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x) (\text{Al}_{(4-y)}\text{Mg}_y) \text{O}_{20} \cdot \text{OH}_4]^{(x+y)-} \text{CE}_{(x+y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

- $(\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x) (\text{Al}_{(4-y)}\text{Mg}_y) \text{O}_{20} \cdot \text{OH}_4$: Macro anion qui compose le feuillet.

- Y/8: Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.

- X/4: Proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

- $\text{CE}_{(x,y)}$: Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire [15].

I.8.3 La capacité d'échange cationique :

Dans le cas d'argile Montmorillon que le remplacement en couche octaédrique d'un Al^{3+} par un cation divalent, il y a un ou plusieurs charges positives à ce niveau-là. Dans ce cas la substitution se fait au niveau de la couche octaédrique. L'excès de cette charge négative est lié par des cations alcalins ainsi des cations alcalino-terreux par exemple : $(\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} \dots)$, ces cations sont localisés à la surface externes des particules et entre les feuilles et peuvent être échangés par d'autres cations présents dans la solution saline. La capacité d'échange cationique (C.E.C) a exprimée en milliéquivalent par gramme, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 60 et 120 milliéquivalents pour 100 grammes d'argiles.

I.8.4 Propriétés de gonflement :

Une des propriétés les plus remarquables de la montmorillonite est leur grande capacité de gonflement résultant à la présence d'eau dans l'espace interfoliaire, ce gonflement est dû aux forces électrostatiques de type de Van Der Waals qui sont vaincues par pénétration d'eau d'un autre liquide polaire dans le domaine interfoliaires. [16].

I.8.5 Domaine d'utilisation de la montmorillonite :

Puis que la montmorillonite possède un gonflement important et une grande capacité d'échange elle a connu un champ d'application très varié, sont couramment employées en [17]: Chromatographique, papeterie (terres absorbantes et décolorantes).

Fabrication des boues de forage.

-Travaux publics (aménagement des barrages, routes).

-Peinture et vernis (émulsionnant).

-Pharmacie (pour certaines préparations).

-Industrie du pétrole (catalyseur).

-Epuración des eaux usées.

-Céramique.

-Fabrication des graisses bentonites.

I.9. Bentonite :

I.9.1 Introduction :

La bentonite est un adsorbant de phyllosilicate d'aluminium, argile impure importante, contenant généralement montmorillonite. La structure de la montmorillonite est une couche de gibbsite prise en sandwich entre deux feuilles de silice pour former l'unité structurale [18]. Les substitutions sont principalement dans l'octaèdre couche (Mg^{2+} , Fe^{2+}) et dans une moindre mesure à l'intérieur de la couche de silicate (Al^{3+} / Si^{4+}). Le produit chimique la composition du minéral argileux est basé sur une structure d'hydroxyl-aluminosilicate. Le cristal les structures des minéraux argileux sont formées par une combinaison de feuilles de silice tétraédrique et alumino octaédrique. Une partie de l'Al trivalent est substituée par du Mg divalent ou du Fe dans certains cas. Dans de tels cas, la substitution est accompagnée de l'addition de métaux alcalins tels que Na et K ou des métaux alcalino-terreux tels que Mg et Ca pour fournir un équilibre de charge [18-19].

I.9.2 les différents types de bentonite :

Il existe différents types de bentonite qui est nommés en ce qui concerne la présence de dominant élément en eux tels que le calcium, le potassium, l'aluminium et le sodium. La bentonite est couramment produite en raison de l'altération des cendres volcaniques principalement en présence d'eau. Deux principaux les classes de bentonite sont la bentonite de calcium et de sodium, principalement utilisée pour des applications industrielles. La bentonite de calcium est un adsorbant efficace des ions non seulement en solution mais aussi dans les huiles et les graisses. Bentonite de sodium lorsqu'elle est ajoutée dans l'eau; absorber plusieurs

fois que sa masse sèche présente dans l'eau et se dilater quand il est mouillé, il est très important en raison de ses merveilleuses propriétés colloïdales. C'est pour l'étude géotechnique et environnementale par forage de boues pour puits de pétrole et de gaz [20-21]. Par échange d'ions, la bentonite calcique peut être transformée en bentonite sodique atteindre un certain nombre de propriétés de la bentonite de sodium. La bentonite est écologique et est bénéfique dans le processus de vinification pour enlever la quantité supplémentaire de protéines des vins blancs. En raison de ses propriétés d'adsorption, il est également utilisé comme dessicant, ils ont été utilisés pour protéger nutraceutical,

produits pharmaceutiques et de diagnostic de prolonger la durée de vie et la dégradation de l'humidité. Selon les propriétés d'adsorption de la bentonite, elle a une charge neutre globale sur son réseau charge négative excessive qui est caractérisée par une structure à trois couches avec deux couches de silicate, enveloppées par une couche d'aluminate lorsque les charges opposées s'attirent, charge négative les surfaces ont une affinité pour le colorant cationique. Un certain nombre de colorants cationiques ont été absorbés par la bentonite Argile [22]. Jusqu'à présent, l'argile pourrait éventuellement être utilisée pour l'élimination des colorants en raison de son efficacité, disponibilité, abondance et économiquement bénéfique.

I.9.3 L'utilisation de la bentonite :

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, donc elles ont plusieurs applications dans différents domaines (céramique, peinture, pharmacie, terres décolorants).

I.10 Domaines d'études :

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau. Sa capacité d'absorption est utilisée pour la réalisation des cosmétiques et de médicaments (Smectite du Smecta, Attapulgit). L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs civils s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants .

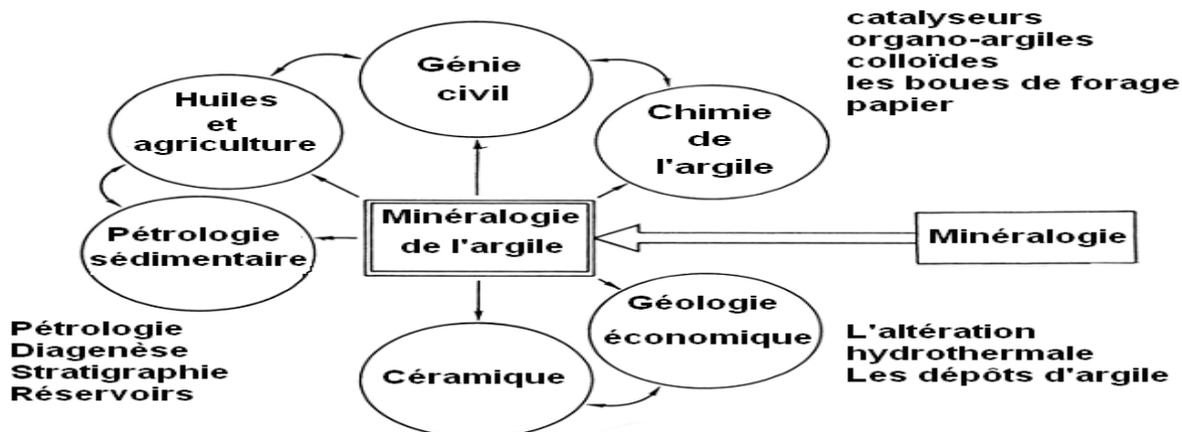


Figure I.9: Domaines d'études des argiles [23].

I.11 Argiles et environnement :

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de L'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [24-25]- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl).

- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

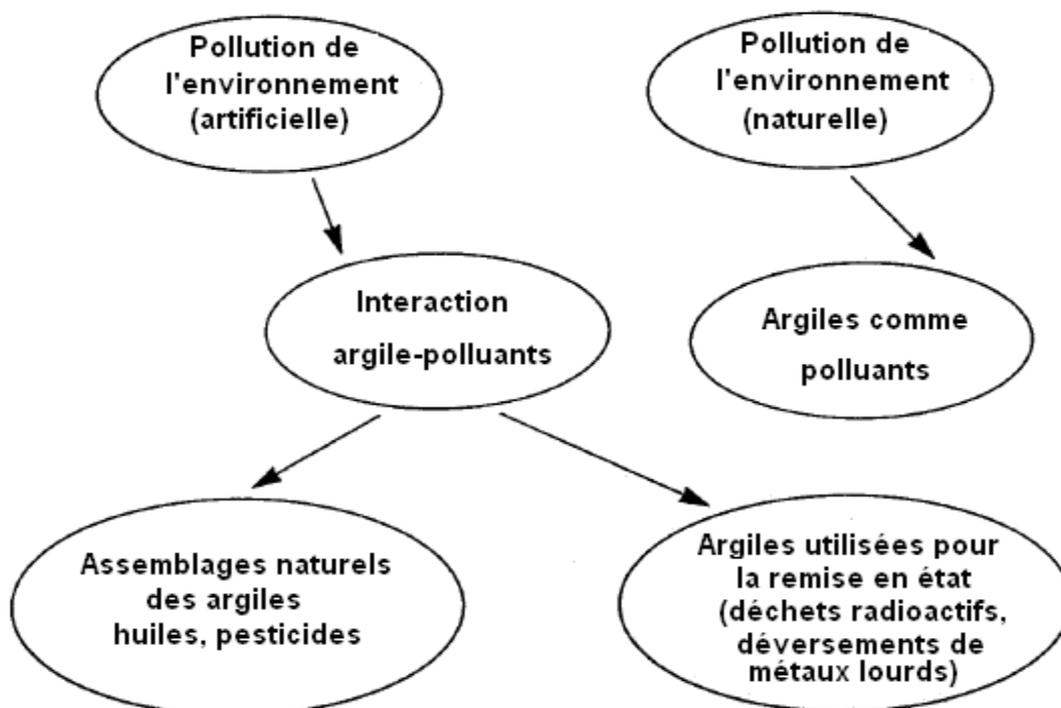


Figure I.10: Rôle des argiles dans l'environnement [26].

I.12 Conclusion :

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les argiles en général, puis sur bentonites et les montmorillonites soit brute ou purifiée ainsi les différentes propriétés et application en particulier.

Références Bibliographiques:

- [1] Murray, H. H. (2007). *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite and Common Clays*, Elsevier's Science & Technology Right Department in Oxford, UK.
- [2] Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O., & Bello, O. S. (2017). Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, 7(2), 543-568..
- [3] FOURNIE, R., & COELHO, R. (2000). Diélectriques: bases théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, 3(D2300), 2300-1.
- [4] Qunhui, Ohrya .G., Negishi. Y, *Membrane Sci. J* 98,233,(1995)
- [5] Feng, X., & Huang, R. Y. (1996). Pervaporation with chitosan membranes. I. Separation of water from ethylene glycol by a chitosan/polysulfone composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 116(1), 67-76. and *Biomonitoring Potential during 1980*, *Hydrobiol.*, 163, (1988) :149-171.
- [6]-. Havas H.E, et Hutchinson T.C. , *International Conference on Heavy Metals in the Environments. Volume II*, (1987) pp.430-432. [7] Jozja, N. (2003). *Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation" multi-échelle" d'une bentonite magnésienne* (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
- [8] PLUMELLE, C., B6 Chapitre1 (version 8/10/02) CNAM Paris –GEOTECHIQUE.
- [9] Kallay N., et Zalac S. 2000 (*Chrged Surfaces and Interfacial Ions J. Colloid Interface Sci.*230,pp. 1-11) [10] Lyklema J.1987 (*Academie press London, Th. F Tardos, chap.3 pp.64-90*).
- [11] Jourdain. A., *La technologie des produits céramiques réfractaire, produits silico –argileux*
- [12] Adeyemo A.A., Adeoye I.O., Bello O.S., *Adsorption of dyes using different types of clay: a review*, *Applied Water Science*, 7 (2017) 543-568.
- [13] Ogata, F., Ueta, E., & Kawasaki, N. (2016). Adsorption Capability of Ionic Dyes onto Pristine and Calcined Activated Clay. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 14, 209-215.
- [14] Jaafar, S. N. S. (2006). *Adsorption study-dye removal using clay*(Doctoral dissertation, KUKTEM).
- [15] Ahtabi Oum Chikh Nadia Et Smahi Hanane , *Caracterisation Par Relaxation Dielectrique D'une Matrice Argileuse A Base Des Composes Organiques. Soutenu Le 02/06/2016. Universite Dr Moulay Tahar De Saida.*
- [16] Marshall, C. E. (1935). Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 91(1-6), 433-449.

- [16] Hendrikis ,S.B.,(lattice structure of clay minerals and someproprties of clays),J.Geol,50,276-(1942).
- [18] Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O., & Bello, O. S. (2017). Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, 7(2), 543-568.
- [19] Zakaria, R. M., Hassan, I., El-Abd, M. Z., & El-Tawil, Y. A. (2009). Lactic acid removal from wastewater by using different types of activated clay. In *Thirteenth international water technology conference (IWTC)*, Hurghada (Vol. 13, pp. 403-416).
- [20] Uddin, F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals, *Metal. Mater. Transact. A*. 39 (2008) 2804-2814.
- [21] Murray, H.H. Bentonite applications, *Develop. Clay Sci.* 2 (2006) 111-130.
- [22] Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., & Sivanesan, S. (2006). Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3), 138-144.
- [23] Eslinger, E., & Pevear, D. R. (1988). *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogis ts.
- [24] Jonscher, A. K., (*Dielectric Relaxation in Solids*), London: Chelsea Dielectric., 1983.
- [25] Schönhals, A. (2002). *Molecular Dynamics in Polymer Model Systems in Broadband Dielectric Spectroscopy*. Kremer, F.; Schönhals, A., eds.
- [26] Besq, A. (2000). *Ecoulements laminaires de suspensions de bentonites industrielles. Caractérisation rhéométrique. Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du génie civil (Doctoral dissertation, Poitiers)*.

Chapitre II
Généralité sur
les liquides ioniques

II.1 Introduction:

Les liquides ioniques (LIs) sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport Aux solvants organiques classiques et sont par conséquent considérés comme des solvants verts.

Leurs propriétés physico-chimiques telles que leur stabilité thermique élevée, Leur faible tension de vapeur, leur bonne conductivité électrique et leur haute conductivité thermique. De plus, certaines propriétés physiques et chimiques des LIs sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation permettant ainsi de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées telles que les batteries thermiques, l'électrochimie, la synthèse organique, inorganique et enzymatique, la catalyse.

Après un historique sur les liquides ioniques, ce chapitre bibliographique présentera les propriétés physico-chimiques et propriétés spécifiques des LIs qui permettent leur utilisation en tant que solvants/électrolytes.

II.2 Définition :

Les sels (généralement des sels de cations organiques: ammoniums, phosphoniums, imidazoliums, pyridiniums, etc.) qui ont des points de fusion inférieurs à 370 K sont appelés liquides ioniques (LI) [1]. La plupart des LI se composent d'un cation volumineux [2], pour les anions mis en œuvre sont des anions atomiques inorganiques comme le Fluor [F⁻], le Chlore [Cl⁻], l'Iode [I⁻] et le Brome [Br⁻], ainsi que des anions moléculaires inorganique comme le tétrafluoroborate [BF₄⁻] et le hexafluorophosphate [PF₆⁻], on trouve aussi des anions organique surtout des anions fluorés et sulfonique comme [CF₃CO₂⁻]; [CF₃SO₃⁻]; [C₄F₉SO₃⁻]; [(CF₃SO₂)₂N⁻] et [(CF₃SO₂)₃C⁻] [3].

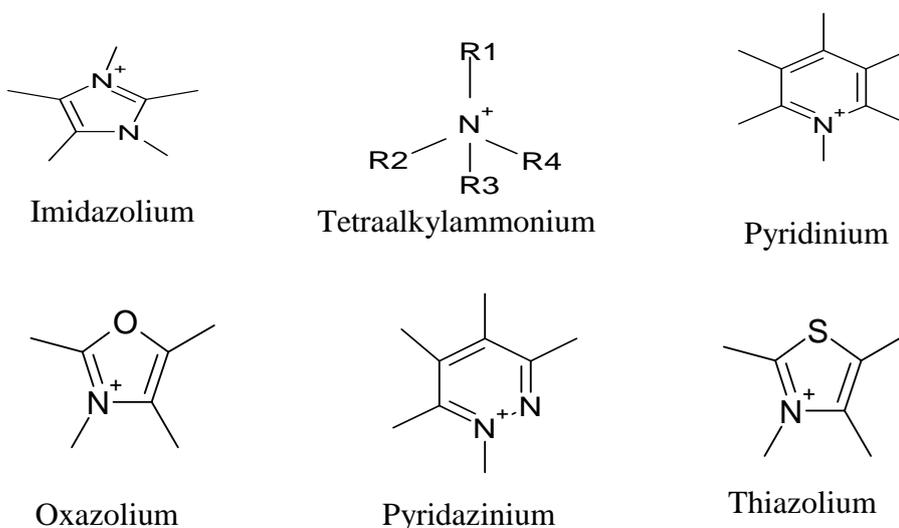


Figure II-6: Structure des cations qui forment des LIs.

Cl, Br, BF₄, ClO₄, PF₆, SbF₆, NO₃, MeCO₂, CF₃SO₃, C₈H₁₇SO₄.

FigureII- 2 : Structure des anions qui forment des LIs.

II.3 Définition générale :

Les liquides ioniques sont généralement définis par « Room temperature ionic liquids (RTILs) » ou comme un sous-ensemble de sels fondus dont le point de fusion (T_m) est inférieur à 100 ° C [4]. Pour les multiples propriétés spécifiques des les LIs ont été de plus en plus utilisés dans des nombreuses applications, telles que la conductivité ionique élevée, la pression de vapeur négligeable et la stabilité dans une large gamme de températures. En raison de leur pression de vapeur, les RTIL sont considérées comme des « solvants verts » [5].

II.4 Historique :

Le nitrate d'éthylammonium est la première liquide ionique, été signalés pour la première fois en 1914 a un point de fusion de 12 ° C et a été synthétisé par Paul Walden [6].

Durant les années 1970 et 1980, ces LIs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Ce fut une importante avancée, cependant les liquides basés sur des chloroaluminates, qu'ils soient constitués de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent. Une étape supplémentaire fut de préparer des LIs stables à l'air, qui soient simples à préparer et sans précautions particulières. En 1992, Wilkes et al. Ont publié la préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique correspondant à ces conditions [7].

Enfin, en 1992, Wilkes et ses collaborateurs publient des travaux sur de nouveaux liquides ioniques stables à l'air et dans l'eau . Cette grande première a ouvert la voie à la synthèse d'un grand nombre de liquides ioniques dits « stables à l'air et dans l'eau » [8].

Les liquides ioniques trouvent de nombreuses applications dans différents domaines : solvant [9] , catalyse [10] , séparation [11] et extraction [12] électrochimie [13] et Domaine médical [14].

II. 5 Propriétés des liquides ioniques (physico-chimiques) :

II.5.1 Viscosité :

Parmi toutes les propriétés des LIs, la viscosité des LIs est la caractéristique la plus significative que les chercheurs peuvent étudier commodément au sujet de la pureté des LIs [15] , la viscosité élevée

des liquides ioniques en général et de ceux ayant un anion chlorure [16], la viscosité est rapportée dans la littérature [17-18- 19] que la longueur de la chaîne alkyle latérale et ses ramifications augmentent la viscosité du liquide ionique, que les interactions de type Van der Waals et liaisons hydrogènes en gouvernent aussi la viscosité, **Ma, Y et al** démontre que la viscosité pour les LI de pyridinium est fiable : ($[b_2m\text{py}] [\text{BF}_4] \gg [b_3m\text{py}] [\text{BF}_4] \text{ et } [b_4m\text{py}] [\text{BF}_4]$), alors, il existe une relation entre la structure moléculaire et la viscosité pour liquides pyridiniumioniques [20].

II.5.2 Densité :

Zec, N et al ont trouvé que la densité des liquides ioniques étudiés dépend du nombre total d'atomes de carbone [21], le tableau suivant explique le résultat selon **Zec, N** et al:

Tableau.1 : relation entre la densité et du nombre d'atome.

LIs	Nombre d'atomes de carbone	Densité
$[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}] [\text{Br}]$	3 atomes de carbone	$1,39460 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$[\text{C}_4\text{C}_{12}\text{im}] [\text{Br}]$	16 atomes de carbone	$1,05599 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Généralement la densité des IL à base de phosphonium est inférieure à celle de l'imidazolium et du pyridinium [22].

II.5.3 Stabilités thermique :

- L'influence des anions sur la stabilité thermique est plus élevée que celle des cations, étant les plus stables ($[\text{NTf}_2^-]$ et $[\text{OTf}^-]$). $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{NTf}_2] > [\text{P}_{6,6,6,14}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3] \approx [\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{Pyrr}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ [23].

-La stabilité thermique de $[\text{Bmim}] [\text{NTf}_2]$ a été évaluée par des expériences TGA et les résultats ont révélé que l'IL était thermiquement stable jusqu'à 612,5 K - 662,67 K [24].

-La stabilité thermique du bisimidazolium est affectée par le type de structure isomérique du groupe latéral alkyle. (la température de début de décomposition pour l'enzylbisimidazolium, il est proche de 400-480 °C, pour le butylbisimidazolium, il est proche de 380-460 °C, pour le diméthylbisimidazolium, il est proche de 360-420 °C et pour le méthylbisimidazolium, il est proche à 350-420 °C), Le type d'anion a un effet sur la stabilité thermique des bisimidazolium-IL, La stabilité thermique augmente dans l'ordre suivant [25] :



II.5.4 Solubilité :

- Les propriétés des ILS peuvent changer de manière significative en faisant varier la longueur des groupes alkyle qui sont incorporés dans le cation et les types d'anions. Par exemple, pour le cation 1-

alkyl-3-alkylimadazolium, le remplacement de l'anion (PF_6^-) par (BF_4^-) augmente considérablement la solubilité de l'IL dans l'eau, alors que le remplacement de l'anion par l'ion (Tf_2N^-) diminue cette résultant demontre par Han, D et al [26].

- les liquides ioniques, qui sont des solvants polaires, sont inoffensifs pour l'environnement, non volatils, ininflammables; la plupart d'entre eux ont une bonne solubilité dans l'eau et sont stables dans l'air [27].

II.5.5 Température de fusion :

Les faibles interactions intermoléculaires et la faible densité de charge des ions IL sont deux raisons principales pour les bas points de fusion de cette classe de sels : imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, ammonium, phosphonium et pipéridinium aussi, différents anions pouvant fournir un effet important sur leurs points de fusion [28] , Gharagheizi, F et al trouve que la température de fusion des liquides varie de 250 à 350 k, Le tableau ci-dessous résume les différents liquides ioniques et leurs variations de température selon Gharagheizi, F et al [29] :

Classe	LI	T_m^{exp} (k)
1	1,3-Dialkyl imidazolium	183.95–422.15
2	1-Alkyl imidazolium	250.15–357.15
3	Amino acids	248.15–459.15
4	Ammonium	181.15–542.65
5	Double imidazolium	322.35–455.15
6	Guanidinium	276.15–351.15
7	Isoquinolinium	304.15–345.15
8	Morpholinium	231.15–364.15
9	Oxazolidinium	269.15–413.15
10	Phosphonium	280.45–374.95
11	Piperazinium	266.15–266.15
12	Piperidinium	230.95–365.15
13	Pyridazinium	259.15–259.15
14	Pyridinium	262.15–438.15
15	Pyrrolidinium	257.15–440.15
16	Pyrroline	292.15–384.15
17	Quinary alkyl imidazolium	391.15–486.15
18	Sulfonium	239.15–317.65
19	Tetra-alkyl imidazolium	419.15–459.15

20	Tetrazolium	324.15–459.15
21	Thiazolium	384.15–459.15
22	Tri-alkyl imidazolium	234.15–467.15
23	Triazolium	218.35–484.05
24	Uronium	273.15–305.15

Tableau 1: Les différents liquides ioniques et leurs variations de température.

II.5.6 Polaires et non polaires :

La polarité est souvent perçue comme l'interaction existant entre un solvant et les espèces qui y sont dissoutes. La polarité d'un liquide ionique est un paramètre caractéristique dont découle sa capacité à solvater d'autres espèces.

- Les liquides ioniques sont des solvants de forte polarité, estimés entre l'acétonitrile et le méthanol, et potentiellement capables de dissoudre les composés organiques, les sels métalliques, les enzymes [30].

- Les liquides ioniques ont des capacités de solvation de produits organiques et inorganiques comparables aux solvants polaires [31].

-En plus d'influencer directement l'environnement de solvation, il a été montré que les ILS présentent des caractéristiques structurales internes distinctes, telles que la formation de structures hétérogènes, c'est-à-dire avec la ségrégation de domaines polaires et non polaires [32].

II.6 Utilisations :

-Les liquides ioniques sont des composés couramment utilisés comme solvants dans de nombreux domaines de la chimie tels que l'électrochimie ou les techniques de séparation [33].

- Les liquides ioniques ont également été utilisés comme réactifs de lixiviation pour le traitement des minéraux et des minerais afin d'extraire divers métaux de leur matrice hôte [34].

-Les liquides ioniques (LI) ont fait l'objet d'une attention générale comme alternative aux solvants organiques dans divers systèmes de réaction, en raison de leur recyclabilité, de leur faible pression de vapeur et de leur faible inflammabilité entraînant une réduction des risques associés à l'utilisation de solvants [35].

- les liquides ioniques sont potentiellement utiles comme électrolytes dans les batteries, les cellules photoélectrochimiques et l'électroplaque [36].

- L'utilisation de liquides ioniques (LIs) pour modifier les nanomatériaux de métaux nobles afin d'améliorer leurs performances en électrocatalyse a suscité un intérêt soutenu pour la recherche en raison de leurs propriétés électrochimiquement importantes, de leur bonne conductivité et de leurs grandes fenêtres potentielles [37].
- Les découvertes actuelles en science des membranes indiquent que l'application de liquides ioniques appropriés dans le but de récupérer le butanol augmente la sélectivité des membranes de pervaporation [38].
- Plusieurs études ont montré que certains liquides ioniques hydrophiles (LI) sont capables de dissoudre divers biopolymères tels que la cellulose, l'amidon et la fibroïne de soie, et la dissolution partielle de feuillus et de résineux dans quelques liquides ioniques [39].

II.7 Electrochimie :

Les applications des LIs en électrochimie, en particulier les applications liées au stockage et à la conversion de l'énergie électrochimique, ont été incluses dans les dernières recherches sur les IL. Les caractéristiques les plus importantes des IL pour utilisation dans les batteries sont leur conductivité ionique et leur stabilité électrochimique [40].

II.7.1 Conductivité:

La quantité de données expérimentales précises disponibles sur la conductivité thermique des liquides ioniques est encore limitée, et les résultats sont parfois incohérents et discordants, Par exemple, la conductivité thermique de [C₂mim] [NTf₂] à 293K a été rapportée par Ge et al [41] $\lambda=0.130 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ mais $\lambda=0.1202 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ par Froba et al [42]. L'écart entre les deux auteurs est de 8,15%. C'est probablement pour deux raisons: différence dans la pureté de l'échantillon et différence dans la méthode de mesure.

II.7.2 Stabilité électrochimique :

Zhang, Y et al ont démontré des solutions «eau-dans-liquide ionique» comme support des électrolytes ainsi que leurs conductivités ioniques, sur la dépendance des types de groupes cationiques et anioniques de liquides ioniques et leurs molalités dans l'eau. montrent des ondes électromagnétiques de 3 à 4,4 V, ce qui en fait des électrolytes favorables [43].

The electrochemical stability window (ESW) of water

II.8 Toxicité et dangerosité :

Les liquides ioniques ne sont pas volatils, ils peuvent donc être utilisés dans des systèmes à vide poussé et éliminer de nombreux problèmes de confinement, Ils ne s'évaporent pas [44].

Ventura, S. et al trouve que la toxicité est plus élevée pour l'anion [TOS] que pour l'anion [MeSO₄] [45].

Hernández-Fernández, F et al trouve Les liquides ioniques [BMPyr⁺] [TFO], [BMPyr⁺] [Cl], [HOPMIM⁺] [FCH₂COO] et [HOPMIM⁺] [glycolate] à base de cations de pyrrolidine et d'hydroxyalkylimidazolium se sont avérés moins toxiques que les solvants organiques conventionnels tels que le toluène et chloroforme, selon le test de toxicité Microtox [46]. L'utilisation du cation pyrrolidinium, cation cationique non aromatique, réduit la toxicité vis-à-vis de l'utilisation de l'imidazolium ou du pyridinium, qui contiennent un cation cyclique aromatique. De plus, il a également été trouvé que l'introduction d'un groupe hydroxyle dans la chaîne alkyle du cation réduit la toxicité des liquides ioniques [47].

Gouveia, W., et al ,L'influence de la longueur de la chaîne alkyle liée au cation méthylimidazolium influence également la toxicité. L'IL avec une chaîne plus petite, [C₄mim][Br], était moins toxique que [C₆mim][Br] [48].

Références Bibliographiques :

- [1] Vioux, A., Viau, L., Volland, S., & Le Bideau, J. (2010). Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications. *Comptes Rendus Chimie*, 13(1-2), 242-255.
- [2] Asenbauer, J., Hassen, N. B., McCloskey, B. D., & Prausnitz, J. M. (2017). Solubilities and ionic conductivities of ionic liquids containing lithium salts. *Electrochimica Acta*, 247, 1038-1043.
- [3] Aoun, B. (2010). *Liquides ioniques: structure et dynamique*(Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
- [4] Rybińska-Fryca, A., Sosnowska, A., & Puzyn, T. (2018). Prediction of dielectric constant of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*.
- [5] Bharti, A., Verma, R., Namdeo, S., Malviya, A., Banerjee, T., & Sandler, S. I. (2018).
- [6] Claus, J., Sommer, F. O., & Kragl, U. (2018). Ionic liquids in biotechnology and beyond. *Solid State Ionics*, 314, 119-128.
- [7] Revelli, A. L. (2010). *Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de l'Environnement*(Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL).
- [8] Traore, Y. (2012). *Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [9] Liquid-liquid equilibria and COSMO-SAC modeling of organic solvent/ionic liquid-hydroxyacetone-water mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 462, 73-84.
- [10] Wilson, M., Kore, R., Ritchie, A. W., Fraser, R. C., Beaumont, S. K., Srivastava, R., & Badyal, J. P. S. (2018). Palladium-poly (ionic liquid) membranes for permselective sonochemical flow catalysis. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 545, 78-85.
- [11] Karpińska, M., Wlazło, M., & Domańska, U. (2017). Investigation on the ethylbenzene/styrene separation efficiency with ionic liquids in liquid-liquid extraction. *Chemical Engineering Research and Design*, 128, 214-220.
- [12] Kim, B. K., Lee, E. J., Kang, Y., & Lee, J. J. (2017). Application of Ionic Liquids for Metal Dissolution and Extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- [13] Horwood, C., & Stadermann, M. (2018). Evaluation of a Ag/Ag₂S reference electrode with long-term stability for electrochemistry in ionic liquids. *Electrochemistry Communications*, 88, 105-108.
- [14] De Boeck, M., Dubrulle, L., Dehaen, W., Tytgat, J., & Cuypers, E. (2018). Fast and easy extraction of antidepressants from whole blood using ionic liquids as extraction solvent. *Talanta*, 180, 292-299.

- [15] Baghban, A., Kardani, M. N., & Habibzadeh, S. (2017). Prediction viscosity of ionic liquids using a hybrid LSSVM and group contribution method. *Journal of Molecular Liquids*, 236, 452-464.
- [16] Parra, C. J., Zambrano, J. R., Bermejo, M. D., Martín, Á., Segovia, J. J., & Cocero, M. J. (2015). Influence of water concentration in the viscosities and densities of cellulose dissolving ionic liquids. Correlation of viscosity data. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 91, 8-16.
- [17] Hagiwara R., Ito Y., *Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. **105**(2): p. 221-227.
- [18] Endres F., Abbott A. P., MacFarlane D. R., *Electrodeposition from ionic liquids*. WILEYVCH, 2008. Weinheim, Germany.
- [19] Bonhote P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M., *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**(5):p. 1168-1178.
- [20] Ma, Y., Liu, Y., Su, H., Wang, L., & Zhang, J. (2018). Relationship between hydrogen bond and viscosity for a series of pyridinium ionic liquids: Molecular dynamics and quantum chemistry. *Journal of Molecular Liquids*, 255, 176-184 .
- [21] . Zec, N., Vraneš, M., Bešter-Rogač, M., Trtić-Petrović, T., Dimitrijević, A., Čobanov, I., & Gadžurić, S. (2018). Influence of the alkyl chain length on densities and volumetric properties of 1, 3-dialkylimidazolium bromide ionic liquids and their aqueous solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 121, 72-78.
- [22] Eva. R., Alberto. A., Ana S (2018). Measurements of the density, refractive index, electrical conductivity, thermal conductivity and dynamic viscosity for Tributylmethylphosphonium and Methylsulfate based Ionic Liquids.
- [23] Parajó, J. J., Villanueva, M., Otero, I., Fernández, J., & Salgado, J. (2018). Thermal stability of aprotic ionic liquids as potential lubricants. Comparison with synthetic oil bases. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 116, 185-196.
- [24] Wang, W., Ma, X., Grimes, S., Cai, H., & Zhang, M. (2017). Study on the absorbability, regeneration characteristics and thermal stability of ionic liquids for VOCs removal. *Chemical Engineering Journal*, 328, 353-359.
- [25] Makhoukhi, B., Villemin, D., & Didi, M. A. (2016). Synthesis of bisimidazolium–ionic liquids: Characterization, thermal stability and application to bentonite intercalation. *Journal of Taibah University for Science*, 10(1), 168-180.
- [26] Han, D., & Row, K. H. (2010). Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, 15(4), 2405-2426.

- [27] Xiaohua, X., Liang, Z., Xia, L., & Shengxiang, J. (2004). Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography: Analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids. *Analytica chimica acta*, 519(2), 207-211.
- [28] Keshavarz, M. H., Pouretedal, H. R., & Saberi, E. (2018). A novel method for predicting melting point of ionic liquids. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 333-339.
- [29] Gharagheizi, F., Ilani-Kashkouli, P., & Mohammadi, A. H. (2012). Computation of normal melting temperature of ionic liquids using a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 329, 1-7.
- [30] . Durand, J., Teuma, E., & Gómez, M. (2007). Ionic liquids as a medium for enantioselective catalysis. *Comptes Rendus Chimie*, 10(3), 152-177.
- [31] . Kadari, M., Belarbi, E. H., Moumene, T., Bresson, S., Haddad, B., Abbas, O., & Khelifa, B. (2017). Comparative study between 1-Propyl-3-methylimidazolium bromide and trimethylene bis-methylimidazolium bromide ionic liquids by FTIR/ATR and FT-RAMAN spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 91-99.
- [32]. Player, L. C., Chan, B., Turner, P., Masters, A. F., & Maschmeyer, T. (2018). Bromozincate ionic liquids in the Knoevenagel condensation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 228-233.
- [33]. Rybińska-Fryca, A., Sosnowska, A., & Puzyn, T. (2018). Prediction of dielectric constant of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*.
- [34]. Azizi, D., & Larachi, F. (2018). Immiscible dual ionic liquid-ionic liquid mineral separation of rare-earth minerals. *Separation and Purification Technology*, 191, 340-353.
- [35] . Player, L. C., Chan, B., Turner, P., Masters, A. F., & Maschmeyer, T. (2018). Bromozincate ionic liquids in the Knoevenagel condensation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 228-233.
- [36] . Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., & Hussey, C. L. (1982). Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 21(3), 1263-1264.
- [37] . Zhang, Y., Cao, Y., Chen, D., Cui, P., & Yang, J. (2018). Ionic liquid assisted synthesis of palladium nanoclusters for highly efficient formaldehyde oxidation. *Electrochimica Acta*, 269, 38-44.
- [38]. Rdzanek, P., Marszałek, J., & Kamiński, W. (2017). Biobutanol concentration by pervaporation using supported ionic liquid membranes. *Separation and Purification Technology*.
- [39] . Padmanabhan, S., Kim, M., Blanch, H. W., & Prausnitz, J. M. (2011). Solubility and rate of dissolution for Miscanthus in hydrophilic ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 309(1), 89-96.

- [40] . Martins, V. L., & Torresi, R. M. (2018). Ionic liquids in electrochemical energy storage. *Current Opinion in Electrochemistry*.
- [41] . Ge, R., Hardacre, C., Nancarrow, P., & Rooney, D. W. (2007). Thermal conductivities of ionic liquids over the temperature range from 293 K to 353 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(5), 1819-1823.
- [42] . Fröba, A. P., Rausch, M. H., Krzeminski, K., Assenbaum, D., Wasserscheid, P., & Leipertz, A. (2010). Thermal conductivity of ionic liquids: measurement and prediction. *International Journal of Thermophysics*, 31(11-12), 2059-2077.
- [43] . Zhang, Y., Ye, R., Henkensmeier, D., Hempelmann, R., & Chen, R. (2018). “Water-in-ionic liquid” solutions towards wide electrochemical stability windows for aqueous rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*.
- [44] . Wu, K. J., Zhao, C. X., & He, C. H. (2013). Development of a group contribution method for determination of thermal conductivity of ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 339, 10-14.
- [45]. Ventura, S. P., Marques, C. S., Rosatella, A. A., Afonso, C. A., Goncalves, F., & Coutinho, J. A. (2012). Toxicity assessment of various ionic liquid families towards *Vibrio fischeri* marine bacteria. *Ecotoxicology and environmental safety*, 76, 162-168.
- [46]. Hernández-Fernández, F. J., Bayo, J., de los Ríos, A. P., Vicente, M. A., Bernal, F. J., & Quesada-Medina, J. (2015). Discovering less toxic ionic liquids by using the Microtox® toxicity test. *Ecotoxicology and environmental safety*, 116, 29-33..
- [47] Gouveia, W., Jorge, T. F., Martins, S., Meireles, M., Carolino, M., Cruz, C., ... & Araújo, M. E. M. (2014). Toxicity of ionic liquids prepared from biomaterials. *Chemosphere*, 104, 51-56.

Chapitre III

Matériaux et techniques expérimentales

III.1 Introduction :

La procédure d'organomodification des argiles par des liquides ioniques ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique, scientifique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans leurs propriétés tel que ; la surface spécifique très élevée, la capacité d'échange cationique [1-3], par rapport aux argiles brutes ou celles échangées par d'autre matières organiques.

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

En deuxième lieu, nous décrivons la stratégie de synthèse pour les trois liquides ioniques $[C_5MIM^+][Br^-]$, $bis([phe-MIM^+][Cl^-]_2)$ et $bis([phe-MIM^+][PF_6^-]_2)$ ainsi que le protocole expérimental utilisé pour la procédure de l'organo-modification de la bentonite après la purification et la montmorillonite commercial de type KsF.

On note également que la bentonite brute doit être soumise à une préparation adaptée à l'exigence de leur utilisation. C'est-à-dire, le traitement de la bentonite naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium (Na^+). Afin de simplifier la lecture des parties suivantes, nous la symboliserons ces deux argiles par Ben et MMt-Ksf.

III.2 Les étapes de purification :

Les argiles que nous avons utilisées dans ce travail, est une bentonite de couleur blanche prélevée du gisement:(Maghnia) et une montmorillonite commercial de type KsF.

1^{er} –Étape : purification :

Nous avons préparé nos bentonites selon les différents protocoles cités dans littérature [3-8]. Pour cela, 20 g de la bentonite naturelle est dispersé dans un litre d'eau distillé et laissé sous agitation magnétique (250tr/min) pendant 2h à une température ambiante (figure III.7).



Figure III.8 : Mode de purification de la bentonite naturelle.

III.2 .1. Processus de Purification par sédimentation :

La séparation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée à 2μ [3-6]. Le principe est que pour des particules bien dispersée dans un liquide, il existe une relation entre la taille des particules et leur vitesse de chute V :

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

Avec

r : rayon de la particule supposée sphérique.

φ : masse volumique de la particule.

δ : viscosité de l'eau.

η : 10 poises à $T=20^\circ\text{C}$.

Cette opération permet l'élimination d'une partie de quartz, car ce dernier présente des particules de diamètres plus importants que les argiles, il se dépose avant les particules de minéral argileux. Par la suite la suspension argileuse est laissée au repos pendant 24h dans une éprouvette de 1 litre (Figure III.9).



Figure III.10 : La suspension argileuse.

Après décantation, la partie surnageant est séchée à 40-60°C, le produit obtenu est broyé au mortier.

III.2 .2. Traitement chimique de l'argile :

Le but traitement chimique est l'élimination des sulfures de fer, des matières organique des hydroxydes et oxydes d'aluminium qu'ils existent dans le volume interlamellaire. Le mélange bentonite HCl est centrifugé à 4000 tr/min pendant 20 minutes. Le culot de bentonite est lavé deux fois par HCl 0,05 M (1,5 L) pendant 5 heures. Après décantation ; on acidifie l'argile par HCl (5ml +1000ml de l'eau distille).

Même étape avec 36g de la bentonite avec 1 litre de solution de HCl a été appliquée. La suspension acidifiée est agitée pondant 2h, ensuit le mélange agile/acide est séparé par centrifugation. Finement, la phase solide est lavée plusieurs fois avec l'eau distillé pour éliminer l'excès du chlorure ζ (test par AgNO_3), et laissée pour séchée.

2^{ème} – Etape : l'élimination des matières organique par H_2O_2 :

43.14 g de la bentonite est redispersée dans 2,5 L d'eau oxygénée (H_2O_2 :400 ml) pendant 2h, puis chauffée à 70°C pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique, (une quantité de Fe^{+2} pourrait être réoxydée en Fe^{+3}), le mélange est filtré par centrifugation à 4000tr/min. finalement l'argile est séchée et broyée.



Figure III.11 :L'élimination des matières organique par H₂O₂.

3^{ème} –Etape : Saturation par NaCl :

23.91g d'argile séchée sont dispersées dans solution sature de NaCl pendant 4h, le mélange est séparé par centrifugation, ensuite la phase solide est lavée plusieurs fois avec l'eau distillé pour éliminer l'excès du chlorure (teste par AgNO₃).

III.2 .3. Préparation des matériaux argileux :

III.2 .3. 1. Synthèse des liquides ioniques :

Ces trois 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 [C₅MIM⁺][Br⁻] et bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂), ensuite une métathèse pour l'échange anionique bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂). Les modes opératoires de ces liquides ioniques similaires à la littérature [9-10].

III.2 .3. 2. Protocole de Synthèse [C₅MIM⁺][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 [C₅MIM⁺][Br⁻], la phase supérieure est l'acétate d'éthyl et

l'excès de méthylimidazole solubilisé. La phase supérieure est éliminée. Un liquide translucide de couleur jaune est obtenu.

III.2 .3. 3. Protocole de Synthèse du dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylédiméthylène)-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'-(biphénylédiméthylène) ont été dissous dans le toluène (20 ml) et le mélange a été agité à 70°C pendant 5 heures. Le mélange réactionnel a été évaporé sous vide et le produit lavé avec l'éther diéthylique (5x 20 ml). Le dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylédiméthylène)-bis(1H-imidazolium) a été obtenu avec un rendement de 89%.

III.2 .3. 4. Protocole de Synthèse du bis(hexafluorophosphate) de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylédiméthylène)-bis(1H-imidazolium) bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) :

Dans une fiole, le bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) est dissous dans un 20 ml d'eau distillée. Dans une fiole, l'hexafluorophosphate d'ammonium est dissous dans un 20 ml d'eau distillée. Après le mélange des deux solutions, deux phases se séparent : la phase inférieure est le liquide ionique, la phase supérieure est la phase aqueuse. La phase aqueuse est éliminée. Le liquide ionique est lavé avec deux fois 25 ml d'eau distillée pour éliminer les sels en excès. Au dernier lavage, le liquide ionique est séparé à l'aide d'une seringue de la phase aqueuse après 30 secondes de centrifugation. Après isolation, le liquide obtenu est un liquide visqueux jaune foncé.

III.2 .3. 5. Modification des deux argiles par les liquides ioniques :

Pour la modification la bentonite (Ben) et la montmorillonite (MMt), par les trois liquides ioniques : [C₅MIM⁺][Br⁻] sont forme liquide et bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) et (Bis [phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) sont forme solide, le protocole suivant a été adapté :

On agite dans un becher une quantité de liquide ionique avec l'eau distillé (20 ml) et on agite parallèlement dans un autre becher une quantité d'une argile avec l'eau distillé (20 ml).

Le temps qui le liquide ionique est dissoudre totalement dans l'eau (2 h), on mélangé les deux solutions dans un erlenmayer, comme montre la figure après, dans une table d'agitation horizontale, on laisse le mélange pendant 24h sous agitation ordinaire.



Figure III.12 : Protocole de l'organo-modification de la bentonite.

Après cette opération de l'insertion, les bentonites modifiées sont récupérées par filtration, et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les anions qui restent à la surface.

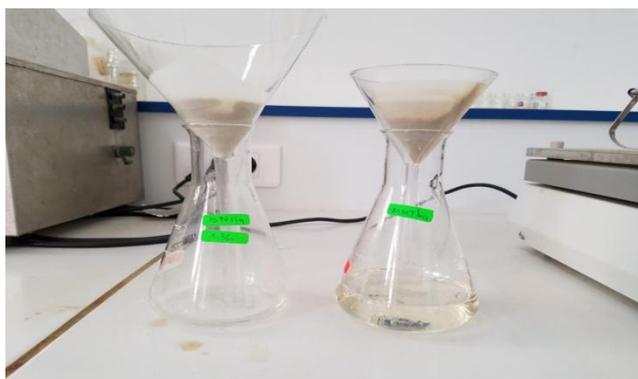


Figure III.13 : Mode de filtration des mélanges (bentonite+ LIs).

Ci après un tableau détaillé pour toutes les quantités utilisées :

LI	[C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]		bis([phe-MIM ⁺][Cl ⁻] ₂)		bis ([phe-MIM ⁺][PF ₆ ⁻] ₂)	
Masse de LIs (g)	1.5298	1.3656	0.846	0.6948	0.4775	0.3646
Argiles	MMt-Ksf	Ben	MMt-Ksf	Ben	MMt-Ksf	Ben
Masse de l'argile (g)	4.5894	4.5	2.538	2.0844	1.4325	1.0938

Tableau III.1 : Détails des quantités utilisées dans la procédure de l'organomodification.

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 [11].

III.3.1.2. 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.

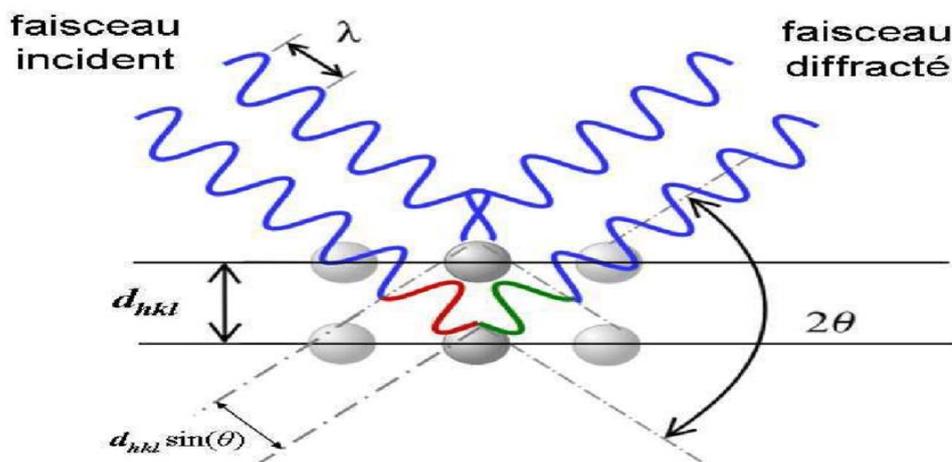


Figure III.6 : Schéma représentant le principe de la diffraction.

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.3.2. 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.

Les échantillons de Ben, BP, MMt-Ksf, bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) et bis([phe-MIIM⁺][Cl⁻]₂) avant et après la modification 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.

Seul le [C₅MIM⁺][Br⁻] qui a été analysé à l'état liquide dans les même conditions citées auparavant.



Figure III.7 : Spectromètre IR Agilent Cary 660.

III.3.3. Mesures thermiques

III.3.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DTG):

Cette une 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 [12]. 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 Setaram Setsys 1200 TG. Dans chaque analyse, une masse initiale de ~ 20 mg a été utilisée; la température de chauffage a été fixée à $5^\circ \text{C} / \text{min}$ sous atmosphère d'hélium dynamique avec un flux de $60 \text{ ml} / \text{min}$ (figure ci-après).



Figure III.8 : Montage des mesures thermique (ATG-DTG) par Setaram Setsys 1200 TG.

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). Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de 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 polysulfone nanocomposite membranes. *Applied Clay Science*, 48(1-2), 127-132.
- [4] Mémoire de MASTER , Houcine Mohamed Abdelbasset «spectroscopique et Dielectrique d'Une Bentonite à base liquides Ionique » Université Moulay Tahar de Saida Soutenu le 24/06/2015.
- [5] Silva, M. M., Gomes, S. S., Fonseca, M. G., Sousa, K. S., Espínola, J. G., & da Silva Filho, E. C. (2014). Synthesis and characterization of a silylated Brazilian clay mineral surface. *Chemical Papers*, 68(7), 950-958.
- [6] Leite, I. F., Soares, A. P. S., Carvalho, L. H., Raposo, C. M., Malta, O. M., & Silva, S. M. (2010). Characterization of pristine and purified organobentonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(2), 563-569.
- [7] Zhansheng, W. U., Chun, L., Xifang, S., Xiaolin, X. U., Bin, D. A. I., & Hongsheng, Z. H. A. O. (2006). Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang1. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(2), 253-258.
- [8] Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A., & Eren, E. (2009). Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 242-248.
- [9] Haddad, B., Paolone, A., Villemin, D., Lohier, J. F., Draï, 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.
- [10] 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.
- [11] https://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie_aux_rayons_X
- [12] https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique

Chapitre IV.1
Interprétation des résultats
(DRX)

IV.1. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Dans cette première partie de ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés structurales par la Diffraction des rayons X (DRX). L'intérêt de cette étude repose sur l'investigation de distances interfoliaires des deux argiles modifiées par les trois liquides ioniques, appelé aussi, les bentonites intercalées, pontées, insérées ou expansées. Ces termes désigneront toujours des bentonites mises en contact avec les différentes solutions pontantes et sont appelés complexes organo-bentonites ou bentonites organophiles.

Comme déjà mentionné dans la partie expérimentale, les deux argiles utilisées dans cette étude, la première est une argile bentonite qui a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 km au nord est de Maghnia et ses réserves actuelles d'argiles sont estimées à 8.2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). Et une deuxième argile type montmorillonitique Mmt-KsF commercialisée d'origine France.

IV.1.1 Caractérisation DRX de la bentonite brute, purifiée et commercialisée :

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et purifiée et de préciser la nature des minéraux argileux.

L'analyse des échantillons d'argiles et d'argiles modifiées par les trois liquides ioniques $[C_5MIM][Br^-]$, bis($[phen-MIIM^+][PF_6^-]_2$) et bis($[phe-MIIM^+][Cl^-]_2$) 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 $Cu K\alpha$ 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.

L'attribution des distances interréticulaires de la phase correspondante est basée sur des cartes originales des groupes de minéraux argileux disponibles dans la littérature [1-4].

Le spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute (BN) et purifiée (BP) est montré sur la figure IV.1.1.

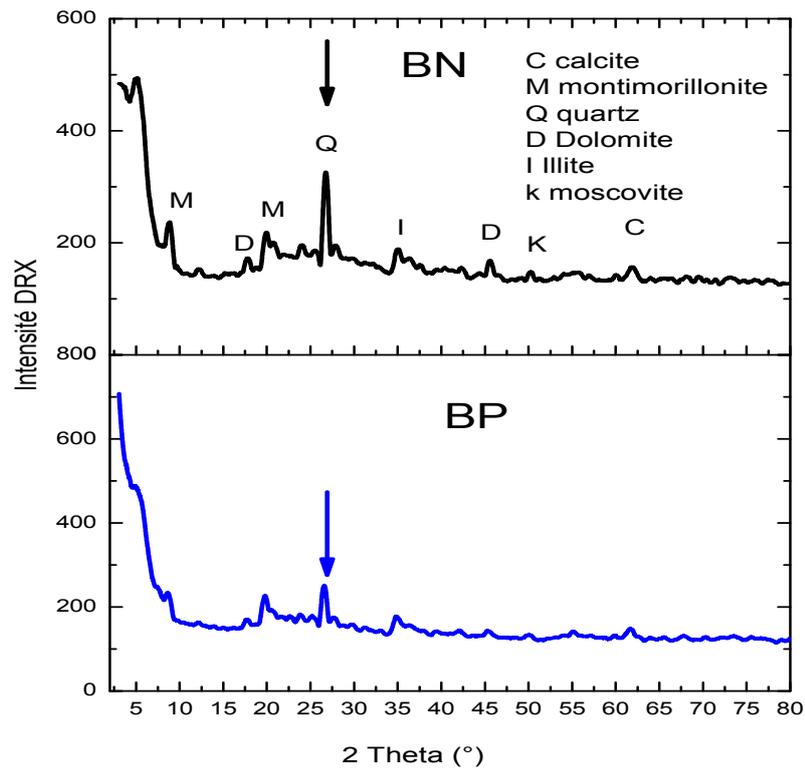


Figure IV.1.1: Comparaison entre deux DRX de la bentonite brute et de la bentonite purifiée.

L'examen préliminaire du diffractogramme (IV.1.1) montre que la bentonite naturelle présente un pic à $2\theta=4.92^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001}=9.22 \text{ \AA}$.

la comparaison de nos résultats avec les données disponibles dans la littérature et l'utilisation des normes ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant la bentonite brute, d'après une lecture simple de ce spectre, on peut dire que notre bentonite est composée des minéraux suivants : Montmorillonite, Illite, Dolomite, cristoballite, calcite et des impuretés cristallines (quartz) [3].

D'autre part, l'échantillon purifiée correspond à $2\theta=5.20^\circ$ qui présente à une distance de 9.74 \AA , cette augmentation est dues aux molécules d'eau adsorbées pendant le processus de lavage (purification).

L'examen détaillé du diffractogramme d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ($18^\circ < 2\theta < 20^\circ$), et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite. Par contre les pics à ($2\theta = 34,65^\circ$) et à ($2\theta = 53,01^\circ$) sont attribués à la présence de l'illite et calcite [1-5].

La figure Figure IV.1.2 présente le diffractogramme de montmorillonite commerciale, Nous remarquons que la distance interfoliaire a subi une augmentation par rapport à la bentonite naturelle, cette différence est due à la présence de couche d'eau à l'intérieur de cette argile.

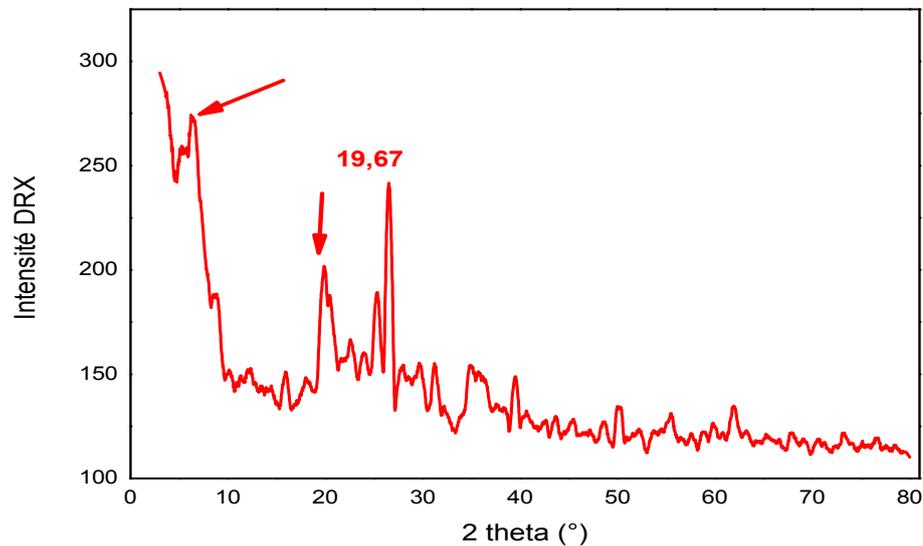


Figure IV.1.2: DRX de la montmorillonite commerciale.

Nous observons également la présence de plusieurs pics contenus des impuretés (quartz et l'illite et de calcite).

IV.1.2 Caractérisation DRX des bentonites modifiées :

l'examen des pics pour les diffractogrammes du bentonite modifiée, montre que les intercalations obtenues par l'utilisation de liquide ionique mono-cationique $[C_5MIM^+][Br^-]$ est plus importante par rapport à celles obtenues par rapport à celles obtenues par les liquides ioniques (bis $[Phe-MIMI^+][PF_6^-]_2$) et (bis $[Phe-MIMI^+][Cl^-]_2$). D'autre terme, l'intercalation de liquide ionique entre les feuillets de la bentonite est réalisée grâce à leur adsorption par échange cationique vis-à-vis de l'argile purifiée pour laquelle elle manifeste le maximum de sélectivité [9-12].

$$d_{BN-[C_5MIM^+][Br^-]} > d_{BN-bis[Phe-MIMI^+][PF_6^-]_2} > d_{BN-bis[Phe-MIMI^+][Cl^-]_2}$$

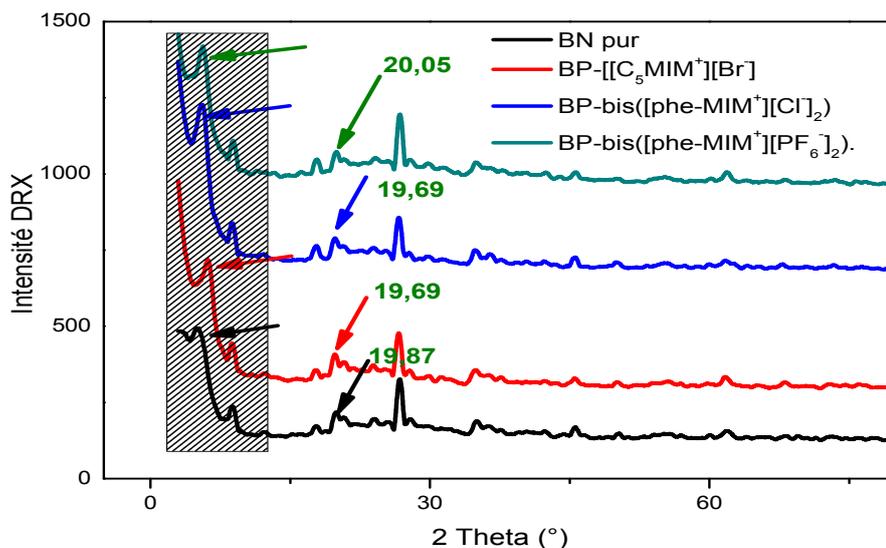


Figure IV.1.3: Comparaison entre la bentonite purifier et bentonite modifier par les LIs.

IV.1.3. Caractérisation DRX des montmorillonites modifiées :

L'examen des pics pour les diffractogrammes de montmorillonite modifiée, montre que :

$$d_{\text{MMt}-[\text{C5MIM}][\text{Br}]} > d_{\text{MMt}-\text{bis}([\text{Phe-MIM}][\text{PF6}]\text{-}2)} > d_{\text{MMt}-\text{bis}([\text{Phe-MIM}][\text{Cl}]\text{-}2)}$$

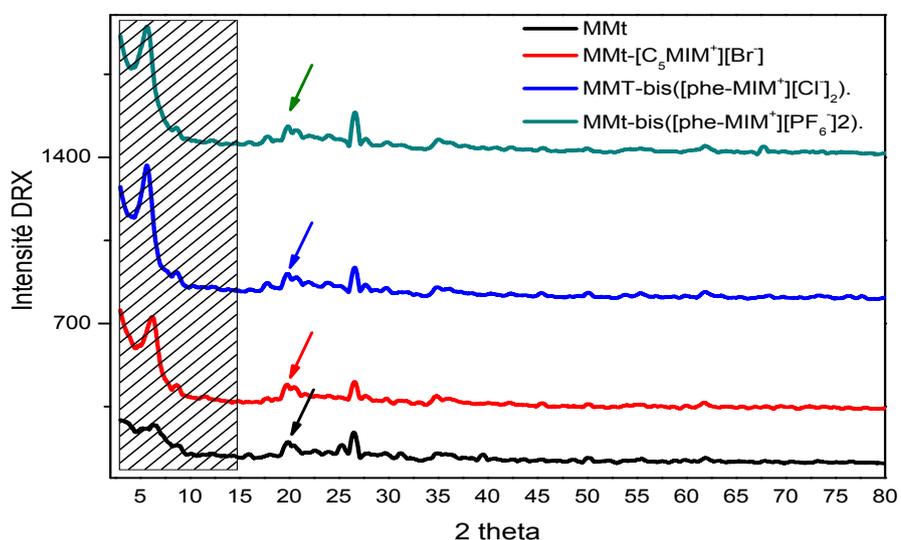


Figure IV.1.4: Comparaison entre la montmorillonite et montmorillonite modifier par les LIs.

Le tableau 11 montre les angles de diffraction et les distances inter réticulaires des deux argiles modifiées par les trois liquides ioniques.

Argile modifiée avec liquide ionique	2θ (°)	d_{hkl} (Å)
BN brute	4.92	9.22
BN purifiée.	5.20	9.74
BN-[C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	6.16	11.54
BN- bis([Phe-MIMI ⁺][PF ₆ ⁻] ₂)	5.60	10.49
BN-bis([Phe-MIMI ⁺][Cl ⁻] ₂)	5.46	10.23
MMt	5.12	9.54
MMt-[C ₅ MIM][Br ⁻]	6.24	11.67
MMt- bis([Phe-MIMI ⁺][PF ₆ ⁻] ₂)	5.70	10.68
MMT-bis([Phe-MIMI ⁺][Cl ⁻] ₂)	5.66	10.61

Tableau IV.1: Distances intercalaires des argile échangées par les LIs.

Comme montre le tableau 1, l'examen de ces résultats, montre que l'addition de liquide ionique mono-cationique le [C₅MIM⁺][Br⁻] provoque un déplacement du pic caractéristique vers les angles $2\theta=06.16^\circ$ et par conséquent une augmentation du $d_{001}=11.54 \text{ \AA}$, pour la montmorillonite, le résultat indique presque même augmentation du $d_{001}=11.67 \text{ \AA}$. Cette augmentation indique qu'il ya une intercalation des chaînes du 1-bentyl-3-méthylimidazolium dans les galeries interfoliaires de la bentonite et la montmorillonite par un simple échange cationique [8-12].

D'autre part, l'insertion de bis([Phe-MIMI⁺][PF₆⁻]₂) et bis([Phe-MIMI⁺][Cl⁻]₂) donne des distances inférieure à celle obtenue par le mono liquide ionique. (Voir le tableau).

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

$$D_{\text{Argile-[C5MIM][Br-]}} > d_{\text{Argile-(bis[methylphenylxylene][2PF6-])}} > d_{\text{Argile-(bis[methylphenylxylene][2Cl-])}}$$

IV.1.4. Formation des Argiles organophiles :

L'incorporation des liquides ioniques dans les argiles constitue un sujet important, bien que la compréhension des facteurs réagissant la structure locale des ces complexe formées à fait de grand progrès au cours de la dernière décennie elle reste toujours loin d'être complète [02-12].

L'insertion de liquides ioniques entre les feuillets des argiles se traduit alors par le déplacement des distances interlamellaires observées par diffraction des rayons X [9]. Les propriétés et la structure minéralogique des minéraux argileux jouent un rôle importants et déterminant dans la formation des complexe liquide ionique-argile leur surface spécifique d'absorption d'eau et de gonflement multiple leur possibilité d'échanges ioniques, la géométrie, la charge et la nature du liquide ionique jouent un rôle prépondérant dans la formation des argiles organophile ou complexe organique-argiles [7-9].

Pour la suite nous nous sommes intéressés au mécanisme d'insertion des trois liquides ioniques dans les sites d'échanges interfolaire de la bentonite. Autre mot, nous développons des explications possibles et relatives aux nos résultats obtenus, en particulier ce mécanisme peut être discutée comme suit :

-Les particules de la bentonite s'organisent dans une structure correspondant à un minimum d'énergie libre.

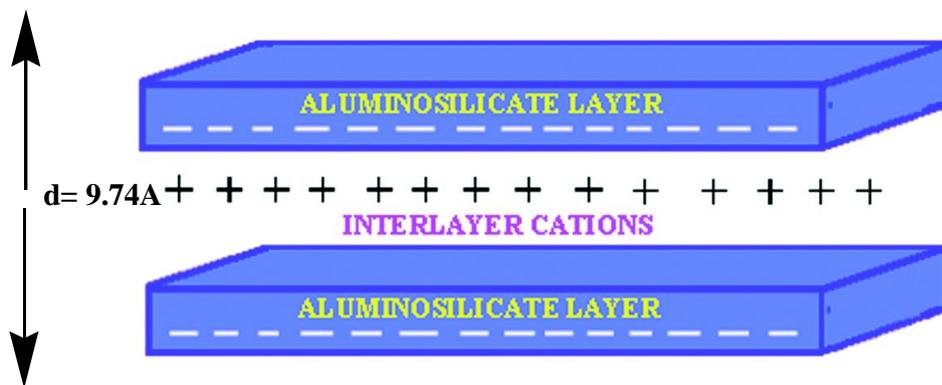


Figure IV.1.5: Mode d'arrangement de cations compensateurs entre les feuillets de la bentonite.

Pour des suspensions diluées, lors de l'échange dans l'eau, la dispersion stable de la bentonite présente sous forme de feuillets et par conséquent, l'effet de double couche électrique provoque une organisation face à face des feuillets. Ce qu'on appelle une agrégation parallèle.

Lorsqu'on met le liquide ionique avec de l'eau, provoque la production des ions appelés cation-anions : $[C_5MIM^+][Br^-]$, bis($[Phe-MIMI^+][PF_6^-]_2$) ou bis($[Phe-MIMI^+][Cl^-]_2$)

- Lors de l'opération d'échange cationique, la présence des ions compensateurs dans la distance interfoliaire de l'argile, dans ce cas les molécules liquide ionique dans une solution diluée vont créer des charges positives $[C_5MIM^+]$ et commencent à se rassembler pour former une couche à la surface de bentonite sous forme des réactions d'interactions entre la surface de la bentonite négative (O^-) et le groupe cationique de l'imidazolium $[C_5MIM^+]$. Ce qui augmente la quantité adsorbée. Dans ce cas, on insiste que la CEC est en état d'équilibre, c'est-à-dire chaque cation compensateur va faire l'échange avec un liquide ionique (Figure IV.1.6).

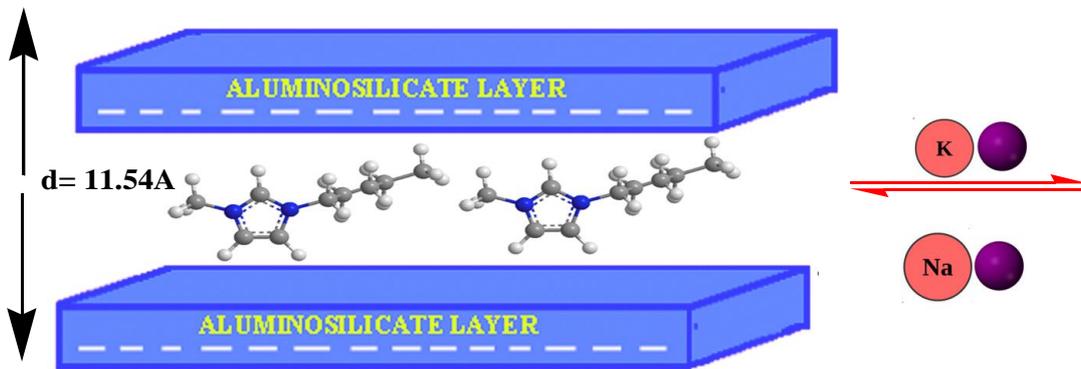


Figure IV.1.6: Mode d'arrangement de $[C_5MIM^+][Br^-]$ entre les feuillets de la bentonite.

Par contre dans le cas des liquides ioniques dicationiques bis($[Phe-MIMI^+][PF_6^-]_2$) ou bis($[Phe-MIMI^+][Cl^-]_2$), l'échangeabilité dans ce cas est doublée, c'est-à-dire deux cations compensateurs va faire l'échange avec un seul cation de liquide ionique (voir la Figure IV.1.7).

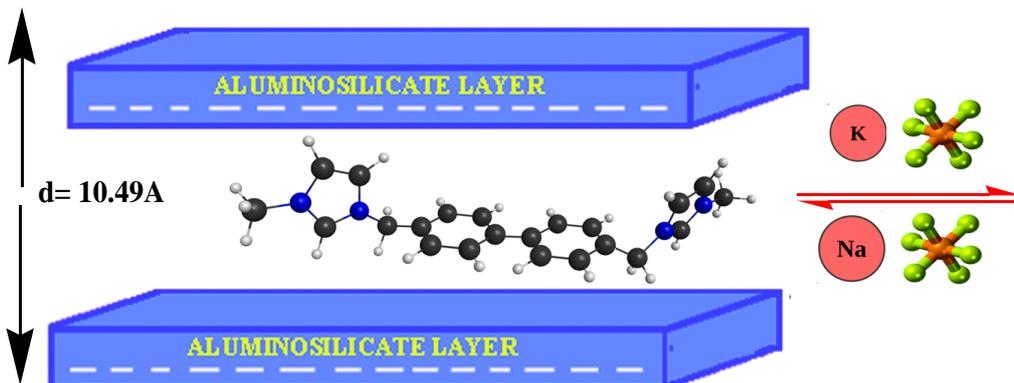


Figure IV.1.7: Mode d'arrangement de bis([Phe-MIMI⁺][PF₆⁻]₂) entre les feuillets de la bentonite.

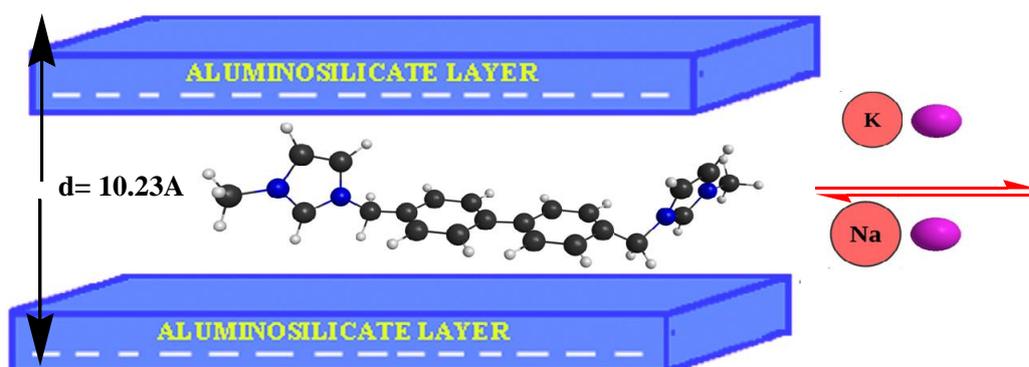


Figure IV.1.8: Mode d'arrangement de bis([Phe-MIMI⁺][Cl⁻]₂) entre les feuillets de la bentonite.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la distance interfoliaire obtenue par le LI monocationique [C₅MIM⁺][Br⁻] est plus importante par rapport à celle obtenue par les deux liquides ioniques di-cationique bis([Phe-MIMI⁺][Cl⁻]₂) et bis([Phe-MIMI⁺][PF₆⁻]₂). Cette différence est due au mode d'insertion des liquides ioniques à l'intérieur des galeries de la bentonite comme nous avons proposé dans le mécanisme d'interaction. En fait, la longueur de le mode d'arrangement des chaînes alkylque (Bentyl-C₅) greffée dans le cycle imidazolium dans le [C₅MIM⁺][Br⁻] est supérieure à celle de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène)-bis(1H.1imidazolium), ainsi leurs arrangement dans les galeries de la bentonite.

Références Bibliographiques :

- [1] ASTM : American Society for Testing and Material (<https://www.astm.org/>)
- [2] Zhirong, L., Uddin, M. A., & Zhanxue, S. (2011). FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu (II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(5), 1013-1016.
- [3] Haddad, B., Villemin, D., Dahamni, K., Belarbi, H., Moumene, T., Bresson, S., Haouzi, A., Rahmouni, M. (2016). Preparation and thermal properties of organically modified bentonite with ionic liquids. *ChemXpress* 9(4), 295-302, (2016).
- [4] MOUAZIZ, S. (2012). Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium—Application à l'adsorption du bleu Telon.
- [5] Masindi, V., Gitari, M. W., Tutu, H., & DeBeer, M. (2017). Synthesis of cryptocrystalline magnesite–bentonite clay composite and its application for neutralization and attenuation of inorganic contaminants in acidic and metalliferous mine drainage. *Journal of Water Process Engineering*, 15, 2-17.
- [6] Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A., & Eren, E. (2009). Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 242-248.
- [7] Önal, M., & Sarıkaya, Y. (2007). Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders. *Powder Technology*, 172(1), 14-18.
- [8] Wang, S., Dong, Y., He, M., Chen, L., & Yu, X. (2009). Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 43(2), 164-171.
- [9] Makhoukhi, B., Didi, M. A., & Villemin, D. (2008). Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization. *Materials letters*, 62(16), 2493-2496.
- [10] Makhoukhi, B., Didi, M. A., Moulessehoul, H., Azzouz, A., & Villemin, D. (2010). Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. *Applied Clay Science*, 50(3), 354-361.
- [11] Makhoukhi, B., Villemin, D., & Didi, M. A. (2013). Preparation, characterization and thermal stability of bentonite modified with bis-imidazolium salts. *Materials Chemistry and Physics*, 138(1), 199-203.
- [12] Sakizci, M., Alver, B. E., Alver, Ö., & Yörükoğullari, E. (2010). Spectroscopic and thermal studies of bentonites from Ünye, Turkey. *Journal of Molecular Structure*, 969(1-3), 187-191.

[13]Galamboš, M., Kufčáková, J., Roskopfová, O. G., & Rajec, P. (2010). Adsorption of cesium and strontium on natrified bentonites. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 283(3), 803-813.

[14]Elias, A., Abdellah, Z. N., Villemin, D., & Didi, M. A. (2017). Effect of microwave irradiations on the sorption of alkylimidazolium salts on bentonite. *Chemical Papers*, 71(1), 59-65.

Chapitre IV.2
Interprétation des résultats (IR)

IV.2. Caractéristiques Spectroscopique IR des Argiles Modifiées

IV.2.1. Introduction :

Comme nous avons déjà mentionné dans la l'introduction générale, l'objectif de notre travail est l'étude de propriétés spectroscopiques et thermiques des deux types d'argiles (une bentonite Algérienne locale et une montmorillonite MMT-KsF commercialisée d'origine France) modifiées par des liquides ioniques en faisant varier la structure et la nature du couple cation-anion des liquides ioniques ; $[C_5MIM][Br^-]$, bis($[phe-MIM^+][PF_6^-]_2$) et bis($[phe-MIM^+][Cl^-]_2$).

D'autres termes, l'investigation de ces argiles organophiles par la spectroscopie vibrationnelle à savoir la spectroscopie Infrarouge est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à l'ordre structural à courte, qu'à moyenne ou grande distance, ainsi qu'aux des interactions qui ont lieu entre les liquides ioniques et la surfaces des aluminosilicates.

La spectroscopie infrarouge est une technique primordiale nécessaire permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. Pour cela, nous avons souhaité confirmer par cette étude infrarouge les structures de liquides ioniques de départ, la structure pour les deux aluminosilicates et sur tout après l'organo-modification des liquides ioniques dans l'espace inter lamellaire, en fait, nous discuterons dans cette partie, les principales caractéristiques des spectres infrarouge. Les données spectroscopiques sont en conformité avec les données bibliographiques [1-4].

Les spectres d'absorption des liquides ioniques, des argiles et des argiles modifiés ont été mesurés sur un appareil spectromètre Agilent Cary 660 équipé d'une source céramique, d'un détecteur DTGS et d'un séparateur de faisceau de KBr, dans une gamme spectrale de 4000 à 600 cm^{-1} avec résolution de 4 cm^{-1} . 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.

IV.2.2. Détails du Spectres infrarouges

L'objectif de cette partie et de confirmer par cette technique infrarouge (IR) l'insertion des trois liquides ioniques ; le premier IL $[C_5MIM^+][Br^-]$ qui est monocationique, et les deux ILs : bis($[phe-MIM^+][Cl^-]_2$) et bis($[phe-MIM^+][PF_6^-]_2$) qui sont dicationiques , en terme des charges dans l'espace inter lamellaire de deux argiles (Ben et MMT-KsF). Nous discuterons les principes caractéristiques des spectres infrarouges de ces bentonites modifiées.

Des explications spectroscopique sont relatives et bien confirmes avec les travaux qui ont été publiées dans la littérature [5-11].

IV.2.3. Spectroscopie infrarouge des liquides ioniques purs:

Ces trois liquides ioniques ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) à l'université de Caen, et ils ont utilisés dans un autre travail similaire avec nos collègues dans un processus d'organomodification des charbons actifs.

Les spectres des trois liquides ioniques sont superposés et représentés sur la figure II.2. 1 Les bandes de ces spectres obtenus ont été analysées sur la base des données fournies dans les travaux de Haddad et al. [12], la littérature [13-15] et spécialement de le papier publié par Erdogdu et al [16].

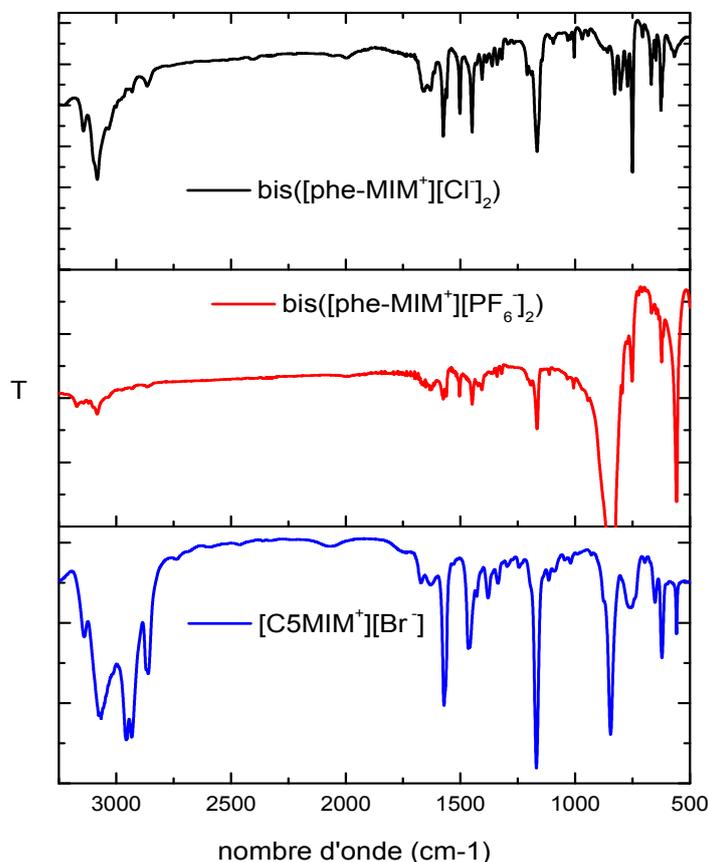


Figure IV.2. 1 : Spectres IR de $[C_5MIM^+][Br^-]$, $bis([phe-MIM^+][Cl^-]_2)$, $bis([phe-MIM^+][PF_6^-]_2)$.

L'attribution des différentes bandes des spectres des liquides ioniques synthétisés a fait l'objet de nombreuses études. Cependant, les travaux de Paschoal et al [17] décrivent de façon détaillée les différentes bandes composant un spectre de liquide ionique dérivé d'imidazolium.

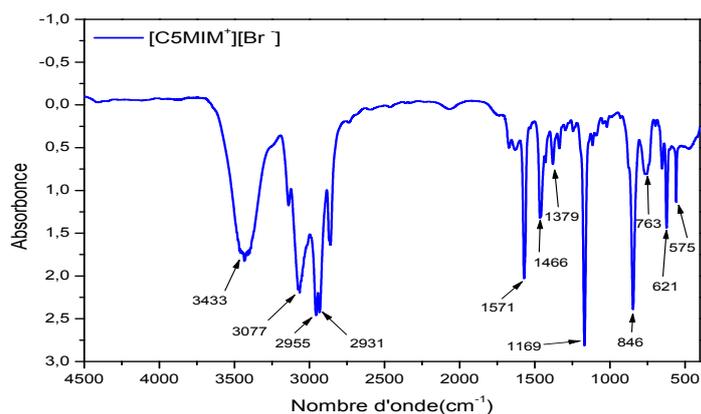


Figure IV.2. 2 : Spectres IR de [C₅MIM⁺][Br⁻].

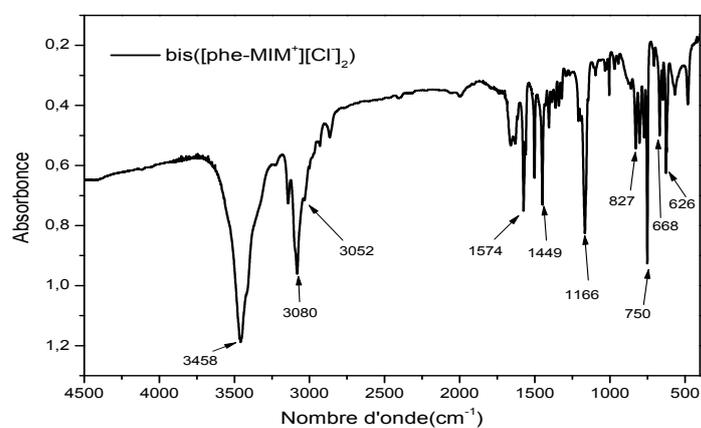


Figure IV.2. 3 : Spectres IR de bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂).

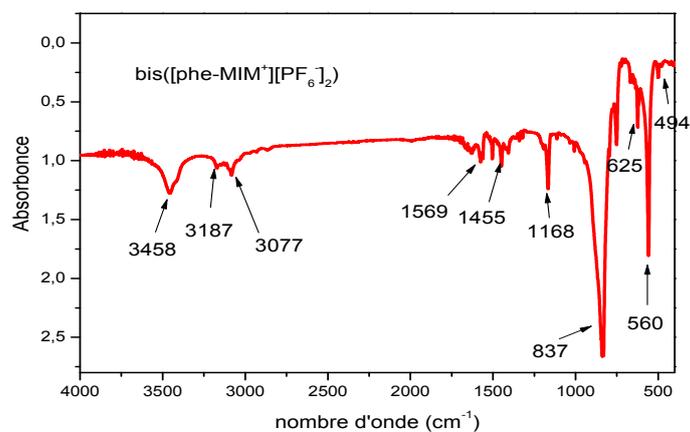


Figure IV.2. 4 : Spectres IR de bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂).

Les spectres IR des trois LIs 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 méthyle attaché au noyau imidazole peuvent être facilement identifiées aux alentours de 2940 et 2960 cm^{-1} pour les trois liquides ioniques $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$, $\text{bis}([\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2)$ et $\text{bis}([\text{phe-MIM}^+][\text{PF}_6^-]_2)$.
- 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 des spectres IR de $\text{bis}([\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2)$ et $\text{bis}([\text{phe-MIM}^+][\text{PF}_6^-]_2)$ fait apparaître des nouvelles bandes.
- Une bande forte entre 750-850 cm^{-1} (820 cm^{-1}) correspondant à la vibration de la liaison P-F.
- 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 à la présence de la liaison C-H de groupement méthylène

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.II.1.

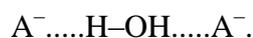
$[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$	$\text{bis}([\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2)$	$\text{bis}([\text{phe-MIM}^+][\text{PF}_6^-]_2)$	Attribution	Références
557		194/560	Mode de vibration de Imidazole :C–N/ C=N	[12-20]
621	626	625	Mode de vibration de CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN	[12-20]
763	750	753	Mode de vibration de CH ₂ , N-Me	[12-20]
	827		Mode de vibration de déformation	[12-20]
		837	Mode de vibration de la liaison P-F	[12-20]
846		1168	Mode de vibration de C-C-C	[12-20]
1169	1166		Mode de vibration de CH ₂ (N) and CH ₃ (N) CN , CCstr, Mode de vibration de groupement Phenyl C–C stretching, C- C-H dans le plan,	[12-20]
1379			Mode de vibration de Imidazole :C–N/ C=N	[12-20]
	1449	1455	Mode de vibration de Imidazole :C–N/ C=N, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	[12-20]
1466			Mode de vibration de Imidazole :C–N/ C=N et H-C-H, H-C-H scissor	[12-20]

1571	1574	1569	vas NCN, rCH, Mode de vibration des liaisons C=C	[12-20]
2868			v as(CH ₂), CH ₂ élongation symétrique	[12-20]
2931			CH ₂ in (methylene)	[12-20]
2955			(N)CH ₃ asymmetric stretch	[12-20]
	3052		C-H stretching, CH ₃ élongation antisymétrique C-H aromatiques	[12-20]
3077		3077	C-H stretching, CH ₃ élongation antisymétrique C-H aromatiques	[12-20]
	3080		C-H stretching, CH ₃ élongation antisymétrique C-H aromatiques	[12-20]
3433	3458	3458	Mode de vibration des liaisons O-H de l'eau	[12-20]

Tableau IV.2.1 : Caractéristiques spectrales des trois LI.

L'examen de la littérature montre que les bandes intense à 3458 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 [RMIM⁺][Br⁻]. Cependant, Earle et Seddon en 2000 ont 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 a 2 M en fonction du type du liquide ionique, de l'humidité relative et de la température [21].

Il semble que dans les IL comportant les contre-anions PF₆⁻ et Cl⁻NTf₂⁻, l'eau soit sous forme « libre », c'est-à-dire liée par des liaisons hydrogènes à l'anion selon [22] :



Une autre étude indique que ces liaisons sont fortes dans le cas de Cl⁻ et beaucoup plus faibles dans le cas de PF₆⁻ [22].

IV.II.3. Spectroscopie infrarouge de la bentonite et la montmorillonite :

Figure IV.2.5 montre le spectre infrarouge dans la région spectrale 500- 4000 cm^{-1} de la bentonite naturelle. L'attribution des bandes caractéristiques est essentiellement basée sur les travaux de Kim, Bottino, Ding et al. [23-25].

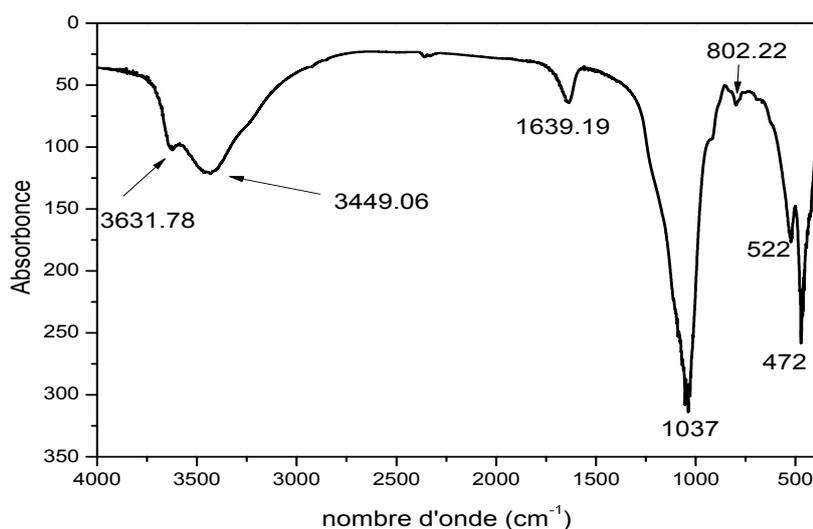


Figure IV.2.5: Spectre infrarouge de la bentonite brute.

L'examen de ce spectre et par comparaison avec les résultats trouvés dans la littérature, fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau 1.

Les fréquences (cm ⁻¹)	V (cm ⁻¹): OH	V (cm ⁻¹): Si-O-Si	V (cm ⁻¹): Al-OH	V (cm ⁻¹): Si-O-Al
Bentonite	3631.78/3449.06/1639.19	1037	802.22	522/472
montmorillonite MMT-KsF	3404.6/1643	1072.22	784	527/465

Tableau IV.2.2 : Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute et la montmorillonite MMT-KsF.

Ces détails spectraux sont divisés en trois régions prioritaires :

a- Région OH

-Nous observons deux bandes dans le domaine situé entre 3200 cm⁻¹ et 3800 cm⁻¹, exactement vers 3631.78/3449.06 cm⁻¹ et une bande dans le domaine situé entre 1600 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹.

Ces bandes correspondent à la vibration du groupement hydroxyle (OH) et au mode de vibration d'élongation de l'eau interfoliaire (l'eau de constitution) [26].

b- Région Si-O :

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

-La bande qui s'étale entre 900-1200 cm⁻¹ est centrée vers 1037 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation des liaisons (Si-O). D'autre côté, cette bande apparaît à 1072.22 cm⁻¹ dans la montmorillonite MMT-KsF [2, 23-40]. Ce léger déplacement vers les hautes fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al³⁺) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques [26].

-La liaison M-OH la bande située à 802 cm^{-1} , selon la littérature [2, 26-43], cette bande représente la vibration de déformation du groupement (AlAlOH).

c- Région Si-O-M (M=Al, Mg, Fe) :

-La bande située à 793.66 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation des liaisons (Si-O-Al).

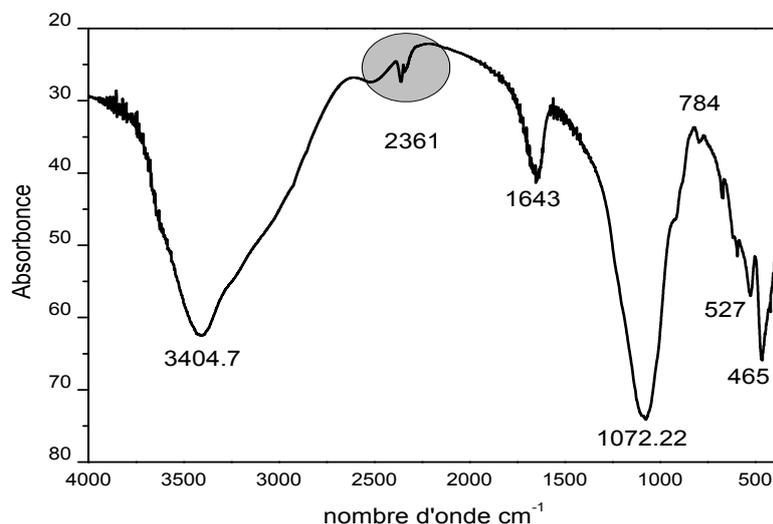


Figure IV.2.6: spectre infrarouge de la montmorillonite commerciale MMT-KsF.

Le spectre IR de la montmorillonite MMT-KsF présente dans la figure IV.2.6 l'analyse de cette figure donne clairement les observations suivantes :

- Une bande large vers 3404.7 cm^{-1} , représente une bande de vibration des OH. L'augmentation de l'intensité de cette dernière, indique que certaines molécules d'eau étaient dans le Mmt-KsF [2, 23-25,43].
- l'allure de bande qui s'étale vers 2361 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations de traces de la matière organiques existe sous forme impureté.
- Une bande à 1072.22 cm^{-1} représente une bande de vibration de valence Si-O dans les couches tétraédriques [2, 25,40].
- Quatre bandes à 465 cm^{-1} , 527 cm^{-1} , 592 cm^{-1} et 688 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des déformations angulaires de Si-O-M, M peut être : Al, Mg, Fe, et la bande de Quartz apparue vers 784 cm^{-1}

IV.2.4. Spectroscopie infrarouge de la bentonite et la montmorillonite (BP et MMT) modifiées par des liquides ioniques :

IV.2.4.1. Spectroscopie infrarouge de la bentonite et la montmorillonite (BP et MMT) modifiées par $[C_5MIM][Br]$:

Sur la figure IV.2.7 nous avons donné les deux spectre IR de la bentonite et celle de la montmorillonite modifiées par IL monocationique $[C_5MIM^+][Br^-]$.

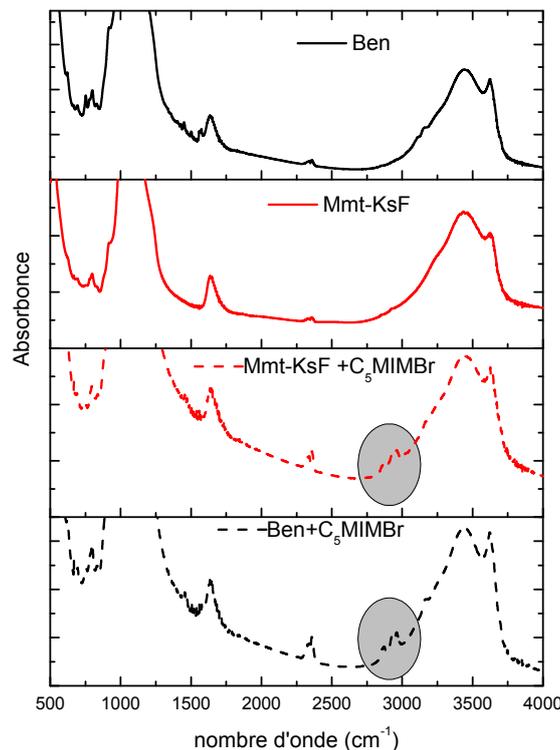


Figure IV.2.7 : Spectre infrarouge de la Ben modifiée et MMT-KsF modifiées par $[C_5MIM^+][Br^-]$.

D'après cette figure IV.2.7 , nous constatons qu'il n'y a pas juste les bandes caractéristiques de la bentonite mais également l'apparition des nouvelles bandes relatives aux les liquide ionique $[C_5MIM^+][Br^-]$ insérer dans la bentonite confirmant la réalité de l'intercalation de ces deux ILs dans les galeries interfoliaires.

Des nouvelles bands sont observées dans la région située entre 2815 et 3000 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations d'élongation CH_3 et CH_2 du groupe alkyle (la chaine hydrocarbonée du pentyl) [2, 23-25].

Les bandes situées entre 1450 à 1650 cm^{-1} sont attribuée aux vibrations d'élongations de liaison $C=C$ de noyau imidazole.

Les petites bandes entre ($1480-1567\text{ cm}^{-1}$) de C-N [12] et la bande vers (1446 cm^{-1}) de C-C notes bien dans le Bentonite [40-42], de cycle imidazolium.

On observe aussi une augmentation remarquable et importante de l'intensité des bandes correspondant à la vibration d'élongation de OH du groupement hydroxyle (OH) située entre $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ pour les argiles, ceci s'explique par la présence des molécules d'eaux pendant le lavage.

IV.2.4.2. Spectroscopie infrarouge de la bentonite et la montmorillonite (BP et MMT) modifiées par bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) et par bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) :

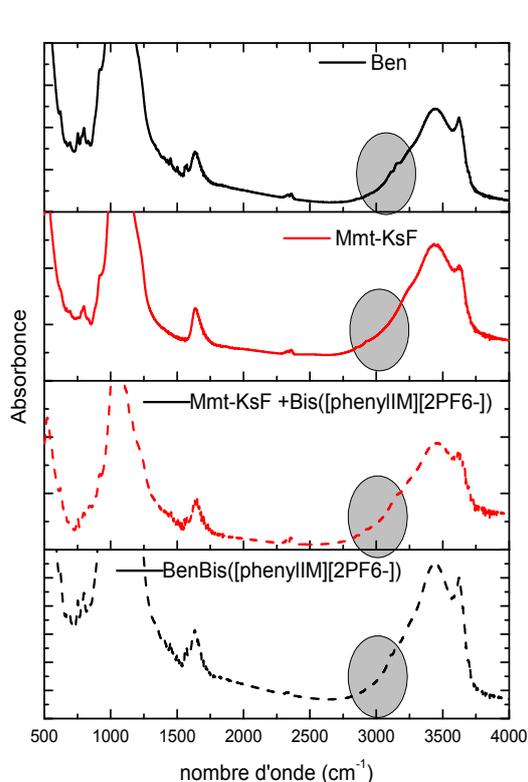


Figure IV.2 : Spectre infrarouge de la BP modifiée et MMT-KsF modifiée par bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂).

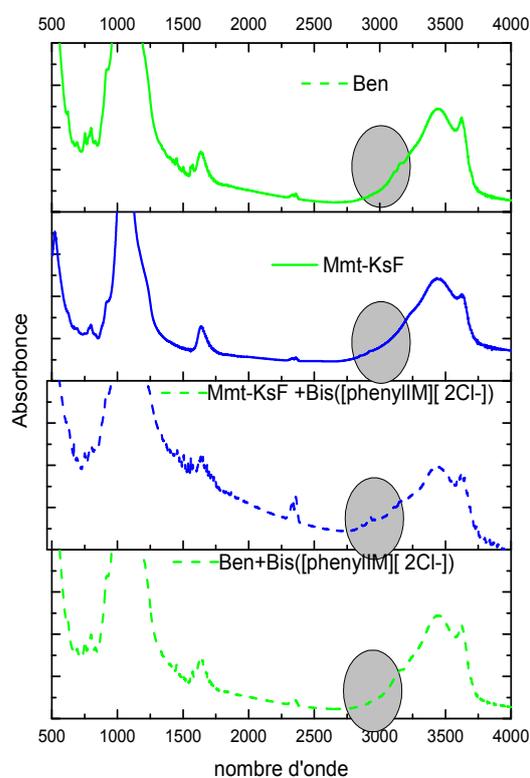


Figure IV.3 : Spectre infrarouge de la BP modifiée et MMT-KsF modifiée par bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂).

De manière plus générale l'analyse des spectres infrarouge de la bentonite et la montmorillonite modifiées par bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) est très similaire par rapport au bentonite modifiée par bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂).

-La bande qui s'étale environ 1600 cm^{-1} due à allongements de liaison O-H de l'eau de constitution.

-Des bandes très intenses (fortes) entre 3200- 3600 cm^{-1} correspond aux vibrations de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique [2,40-43].

-Les bandes de liaison Si-O située entre 900 et 1200 cm^{-1} due à la déformation de liaison Si-O-Al.

Toujours une bande qui s'étale entre 866 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} correspond aux vibrations de liaisons Si-O.

on remarque certains changements avec faible intensité surtout dans le spectre MMT modifié par bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂). Une seule remarque a été notée, que dans la MMT-KsF modifiée par bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) on observe de petites modifications dans les bandes situées à 1556 cm^{-1} vibration du C-C et C-N de cycle phenyl respectivement.

En parallèle, d'autres petites bandes observées dans la gamme spectrale entre 3050 et 2800 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons CH et CH₂ (dans le spectre MMT-KsF modifié par bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) est bien remarquable).

Les phénomènes ainsi observés peuvent être discutés comme suit :

L'étude comparative entre les spectres des argiles pures et les spectres des argiles modifiées révèle bien des bandes de vibration très caractéristiques de la bentonite et la montmorillonite brutes mais aussi des bandes correspondant aux vibrations des liaisons de liquide ionique 1-bentyl-3-méthylimidazolium [C₅MIM⁺][Br⁻] qui présente à l'état liquide et monocationique. Ces deux caractères assurent bien et confirment une bonne adsorbabilité dans les surfaces aluminosilicatées.

Parmi ces bandes de vibration qui montrent clairement cette modification, on cite :

les bandes d'allongement des liaisons C-H de la chaîne hydrocarbonée du [C₅MIM⁺][Br⁻] à 2800 - 2900 cm^{-1} et de déformation de ces mêmes liaisons à 1370-1465 cm^{-1} , les bandes caractéristiques de la bentonite, notamment les : allongements O-H libre de structure (eau de constitution) à 3620 cm^{-1} , allongements de la liaison Si-O aux environs de 1000 cm^{-1} et celles relatives aux déformations des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg aux environs de 450-510 cm^{-1} .

D'autres bandes correspondant aux vibrations de différentes liaisons de la bentonite modifiée par le dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène diméthylène)-bis(1H-imidazolium) bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) et le bis(hexafluorophosphate) de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène diméthylène)-bis(1H-imidazolium) bis([phe-MIM][PF₆]₂) sont aussi observées, à savoir : les allongements O-H des molécules d'eau adsorbées sur l'argile ou fixées sur le sel à 3432 cm^{-1} . Plus des déformations AlAlO-H et (Mg ou Fe)AlO-H (OH est partagé entre deux atomes d'aluminium ou entre les atomes de Al et de Fe ou Mg en position octaédrique) à 600-915 cm^{-1} [2, 23-25]. Une remarque importante

est que pour toute la gamme de nombres d'onde enregistrés, aucune variation significative dans les spectres IR des argiles modifiées avec ces deux liquides ioniques qui présentent un aspect solide et dicationique n'a été observée. Ce qui montre que ces deux liquides ioniques ne sont pas adsorbés par les deux argiles. Dans ce cas c'est la question de la solubilité de ces deux liquides ioniques dans l'eau lors de la procédure de l'échange, cette dernière dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation.

Le liquide ionique le bromure de 1-bentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+] [Br^-] présente sous forme un molécule monocationique charge positivement (groupement imidazolium) et négativement (anion bromure) (voir la figure IV.2.10), en fait,

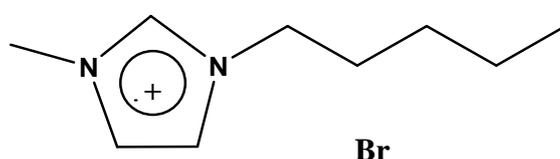


Figure IV.4: Structure de IL : 1-bentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+][Br^-].

Les ions H^+ échangeables se trouvant déjà dans la bentonite ou la montmorillonite comme cations compensateurs, donc, dans le premier cas ; on constate que ce liquide ionique qui monocationique est bien intercalé dans les deux argiles, c'est-à-dire , les spectres IR des deux argiles montrent un changement très remarquable, en fait, on observe réellement des bandes vers 2850 confirment une bonne intercalation, ceci s'explique par l'échange entre les cations compensateurs et les cation de 1-bentyl-3-méthylimidazolium [C_5MIM^+], ce dernier est responsable à cette échange. D'autres termes, le comportement monocationique de groupement imidazolium cationique dans ce cas développent une bonne échangeabilité avec les cations compensateurs [2, 40-43]. D'autres part, le volume et la structure de ce liquide ionique respecté bien la CEC de deux argiles (capacité d'échange cationique

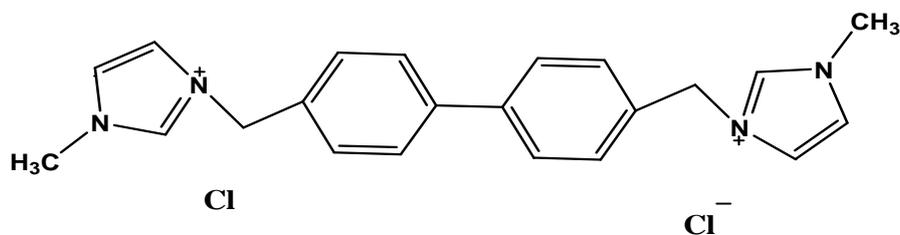


Figure IV.2.5 : structure de IL : dichlorure de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène diméthylène)-bis(1H-imidazolium) bis([$phe-MIM^+$][Cl^-] $_2$).

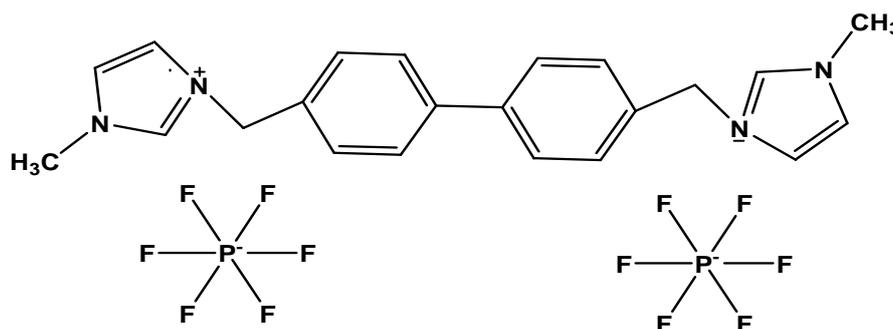


Figure IV.2.6 : Structure de IL : bis(hexafluorophosphate) de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène)diméthylène)-bis(1H-imidazolium) bis([phe-MIM]⁺[PF₆]⁻)₂.

Dans le deuxième cas, les spectres IR des deux liquides ioniques dicationiques bis([phe-MIM]⁺[PF₆]⁻)₂) et bis([phe-MIM⁺][Cl]⁻)₂) ne montrent aucun changement au niveau des spectres, en fait, ceci s'explique par le caractère des charges qui présentent ces deux argiles dicationiques. L'insertion de liquides ioniques entre les feuillets de la bentonite se traduit par le déplacement des distances interlamellaires d_{001} , qui ont été présentés dans la partie précédente. Ces résultats ont été bien déjà confirmés par les mesures de la diffraction (DRX).

IV.2.5. L'effet de la température sur les propriétés spectroscopiques IR :

Afin d'explorer l'effet de la température sur les interactions inter-ioniques et les propriétés vibrationnelles IR entre les liquides ioniques et les deux argiles ; la bentonite (Ben) et la montmorillonite (MMt-KsF), tous nos trois argiles organophiles ont été analysés dans une gamme de température comprises entre 20 et 90 °C (voir Figure 6). En effet, aucune variation dans cette gamme à été remarquée pour deux argiles modifiées avec les deux liquides ioniques dicationiques nommés ; bis([phe-MIM⁺][PF₆]⁻)₂) et bis([phe-MIM⁺][Cl]⁻)₂). Dans un autre côté, les mesures IR pour la bentonite modifiée avec le liquide ionique monocationique eg ; [C₅MIM⁺][Br⁻] donne des résultats importants méritent une discussion détaillée.

Dans cette partie, notre discussion est centrée la variation des intensités du spectre IR dans différentes températures, spécialement, la gamme 1500-1600 cm⁻¹, 2700-3100 cm⁻¹ et 3200-3600 cm⁻¹

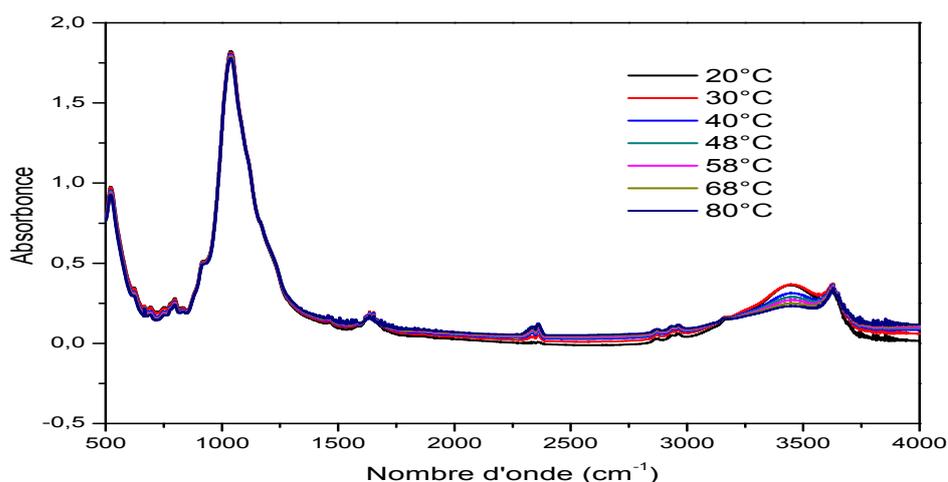


Figure IV.2.7 : Spectre infrarouge de la BP modifiée par $[C_5MIM^+][Br^-]$ dans la gamme de température 20-90°C et la gamme de fréquence 500-400 cm^{-1} .

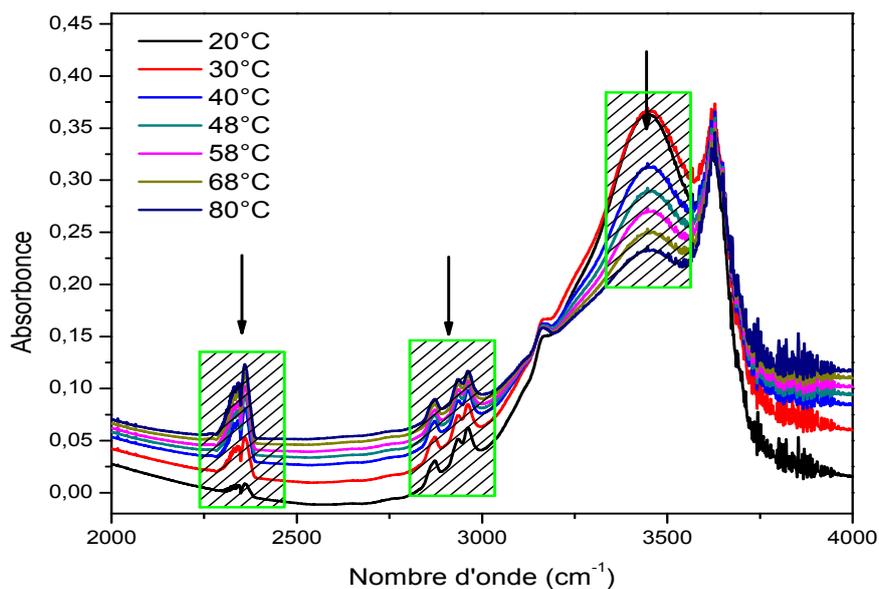


Figure IV.2.8 : Spectre infrarouge de la BP modifiée par $[C_5MIM^+][Br^-]$ dans la gamme de température 20-80°C et la gamme de fréquence 2000-4000 cm^{-1} .

L'investigation des matériaux organo-argileux par la spectroscopie IR est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations importantes liée aux phénomènes crié dans la nouvelle matrice composée entre l'argile qui est une matière inorganique et le liquide ionique piégé à l'intérieur.

Les études thermiques des spectres IR dans la littérature sont rares, cette partie pour une objective de

démontré le type d'interaction entre le liquide ionique monocationique $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ et la bentonite (Ben). L'examen de cette gamme spectrale révèle bien des bandes de vibration très caractéristiques de la bentonite mais aussi des bandes correspondant aux vibrations des liaisons de liquides ionique $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ dans la gamme $2700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. Cela confirme que cette molécule est bien intercalée dans la bentonite.

Parmi ces bandes de vibration qui montrent clairement cette modification, on cite:

Les bandes d'allongement des liaisons C-H de la chaîne hydrocarbonée du $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ à $2800\text{ - }2900\text{ cm}^{-1}$ et de déformation de ces mêmes liaisons à $1370\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$ [2, 40-43].

D'après cette figure IV.2.14, et lors de la montée en température, on constate une diminution importante des intensités des bandes caractéristiques des allongements O-H libre de structure (eau de constitution) à 3570 cm^{-1} .

Cette intensité est plus importante à basse température que celle à hautes. Dans ce cas, lorsqu'on chauffe l'échantillon, on note un départ très important de l'eau.

D'autres part, les bandes situées entre $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations de déformation de la liaison O-H dues aux molécules d'eau adsorbées entre les feuillets montrent le même comportement déjà observé auparavant.

Pour la gamme spectrale $2700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, aucune variation significative n'a été observée après l'intercalation des liquides ioniques dans les distances interfoliaires de la bentonite avec augmentation de la température.

IV.2.5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales caractéristiques des spectres infrarouges avant et après la modification de la bentonite et la montmorillonite Ksf par ces trois liquides ioniques, et nous avons bien confirmé une bonne intercalation de liquide ionique monocationique dans la distance réticulaire.

Références Bibliographiques :

- [1] Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, M. A. B. H., & Watanabe, M. (2005). Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6103-6110.
- [2] Reinert, L., Batouche, K., Lévêque, J. M., Muller, F., Bény, J. M., Kebabi, B., & Duclaux, L. (2012). Adsorption of imidazolium and pyridinium ionic liquids onto montmorillonite: characterisation and thermodynamic calculations. *Chemical engineering journal*, 209, 13-19.
- [3] Livi, S., Duchet-Rumeau, J., Pham, T. N., & Gérard, J. F. (2010). A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites. *Journal of colloid and interface science*, 349(1), 424-433.
- [4] Lins, L. C., Bugatti, V., Livi, S., & Gorrasi, G. (2018). Phosphonium ionic liquid as interfacial agent of layered double hydroxide: Application to a pectin matrix. *Carbohydrate polymers*, 182, 142-148.
- [5] Tournassat, C., Tinnacher, R. M., Grangeon, S., & Davis, J. A. (2018). Modeling uranium (VI) adsorption onto montmorillonite under varying carbonate concentrations: A surface complexation model accounting for the spillover effect on surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220, 291-308.
- [6] González, B., Muñoz, B., Vicente, M. A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., & Korili, S. (2018). Photodegradation of 1, 2, 4-Trichlorobenzene on Montmorillonite–TiO₂ Nanocomposites. *ChemEngineering*, 2(2), 22.
- [7] Almasri, D. A., Rhadfi, T., Atieh, M. A., McKay, G., & Ahzi, S. (2018). High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal. *Chemical Engineering Journal*, 335, 1-12.
- [8] Lupi, C. P., Franzin, B. T., Pereira, P. R., Damaceno, A. J., de Lima Dadamos, T. R., dos Santos, C. C. M., ... & Fertonani, F. L. (2018). Thermal and electrochemical studies of Cu (II) 8-hydroxyquinoline organophilic montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(1), 799-810.
- [9] Pelayo, M., Marco, J. F., Fernández, A. M., Vergara, L., Melón, A. M., & del Villar, L. P. (2018). Infrared and Mössbauer spectroscopy of Fe-rich smectites from Morrón de Mateo bentonite deposit (Spain). *Clay Minerals*, 1-29.
- [10] Tsiantos, C., Gionis, V., & Chryssikos, G. D. (2018). Smectite in bentonite: Near infrared systematics and estimation of layer charge. *Applied Clay Science*.

- [11] Verma, A., & Riaz, U. (2018). Spectral, thermal and morphological characteristics of ultrasonically synthesized poly (anisidine-co-phenylenediamine)/bentonite nanocomposites: A potential anti-diabetic drug carrier. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 1-13.
- [12] Haddad, B., Paolone, A., Villemin, D., Taqiyeddine, M., Belarbi, E. H., Bresson, S., ... & Kiefer, J. (2017). Synthesis, conductivity, and vibrational spectroscopy of tetraphenylphosphonium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Journal of Molecular Structure*, [1146](#), 203-212
- [13] Jeon, Y., Sung, J., Seo, C., Lim, H., Cheong, H., Kang, M., ... & Kim, D. (2008). Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(15), 4735-4740.
- [14] Moschovi, A. M., Ntais, S., Dracopoulos, V., & Nikolakis, V. (2012). Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide. *Vibrational Spectroscopy*, 63, 350-359.
- [15] Güllüoğlu, M. T., Erdogdu, Y., Karpagam, J., Sundaraganesan, N., & Yurdakul, Ş. (2011). DFT, FT-Raman, FT-IR and FT-NMR studies of 4-phenylimidazole. *Journal of Molecular Structure*, 990(1), 14-20.
- [16] Erdogdu, Y., Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, S., & Dereli, Ö. (2012). DFT simulations, FT-IR, FT-raman, and FT-NMR spectra of 4-(4-chlorophenyl)-1H-imidazole molecules. *Optics and Spectroscopy*, 113(1), 23-32.
- [17] Paschoal, V. H., Faria, L. F., & Ribeiro, M. C. (2017). Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chemical reviews*, 117(10), 7053-7112.
- [18] Erdogdu, Y., Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, S., & Dereli, Ö. (2012). DFT simulations, FT-IR, FT-raman, and FT-NMR spectra of 4-(4-chlorophenyl)-1H-imidazole molecules. *Optics and Spectroscopy*, 113(1), 23-32.
- [19] Haddad, B., Mokhtar, D., Gousse, 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*, 1134, 582-590.
- [20] 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.
- [21] Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and applied chemistry*, 72(7), 1391-1398.
- [22] 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.

- [23] Kim, N. H., Malhotra, S. V., & Xanthos, M. (2006). Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1-3), 29-35.
- [24] Bottino, F. A., Fabbri, E., Fragalà, I. L., Malandrino, G., Orestano, A., Pilati, F., & Pollicino, A. (2003). Polystyrene-Clay Nanocomposites Prepared with Polymerizable Imidazolium Surfactants. *Macromolecular Rapid Communications*, 24(18), 1079-1084.
- [25] Ding, Y., Guo, C., Dong, J. Y., & Wang, Z. (2006). Novel organic modification of montmorillonite in hydrocarbon solvent using ionic liquid-type surfactant for the preparation of polyolefin-clay nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 102(5), 4314-4320.
- [26] 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.
- [27] Paluszkiwicz, C., Holtzer, M., & Bobrowski, A. (2008). FTIR analysis of bentonite in moulding sands. *Journal of Molecular Structure*, 880(1-3), 109-114.
- [28] Do Nascimento, G. M., Constantino, V. R., Landers, R., & Temperini, M. L. (2004). Aniline polymerization into montmorillonite clay: a spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer. *Macromolecules*, 37(25), 9373-9385.
- [29] Madejová, J., Pálková, H., & Komadel, P. (2006). Behaviour of Li⁺ and Cu²⁺ in heated montmorillonite: Evidence from far-, mid-, and near-IR regions. *Vibrational Spectroscopy*, 40(1), 80-88.
- [30] Zhirong, L., Uddin, M. A., & Zhanxue, S. (2011). FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu (II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(5), 1013-1016.
- [40] Li, Y., Chen, H., Wu, J., He, Q., Li, Y., Yang, W., & Zhou, Y. (2018). Preparation and characterization of APTES modified magnetic MMT capable of using as anisotropic nanoparticles. *Applied Surface Science*.
- [41] Holešová, S., Kulhánková, L., Martynková, G. S., Kukutschová, J., & Čapková, P. (2009). An effective route to montmorillonite intercalation with imidazole complexes: Experiment and theory. *Journal of Molecular Structure*, 923(1-3), 85-89.
- [42] Wang, Z., Ye, C., Li, J., Wang, H., & Zhang, H. (2013). Comparison and evaluation of five types of imidazole-modified silica adsorbents for the removal of 2, 4-dinitrophenol from water samples with the methyl group at different positions of imidazolium ring. *Journal of hazardous materials*, 260, 955-966.]

[43]Montaño, D. F., Casanova, H., Cardona, W. I., & Giraldo, L. F. (2017). Functionalization of montmorillonite with ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium: Effect of anion and length chain. *Materials Chemistry and Physics*, 198, 386-392.

Chapitre IV.3
Interprétation des résultats
(ATG-DTG)

IV.3. Caractéristiques Thermiques ATG-DTG des Argiles Modifiées

IV.3.1. Introduction :

Dans cette troisième partie de ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés thermiques des échantillons purs et modifiées dans la plage de température où les différentes transitions thermodynamiques des argiles et liquides ioniques ont lieu. L'intérêt de cette étude repose sur l'investigation de l'évolution de phénomènes de fusion et de dégradation par l'analyse thermique gravimétrique (ATG-DTG). En fait, cette analyse a été utilisée pour évaluer le degré d'hydratation des assemblages argileux et la stabilité thermique des bentonites modifiées et mesurer le pourcentage de liquides ioniques liés aux feuillets de la bentonite.

D'autre part, cette analyse nous renseigne sur la stabilité thermique (argile + liquide ionique) ainsi que sur le pourcentage de liquide ionique et d'eau intercalée [01]. Ces mesures thermiques (ATG-DTG) 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.

Comme mentionné auparavant, un des objectifs de la modification de l'argile en utilisant des liquides ioniques à base de cation l'imidazolium est d'obtenir des argiles modifiées qui ont une stabilité thermique améliorée, qui est une caractéristique importante dans les applications technologiques. Pour ce raison et pour évaluer les propriétés thermiques de ces argiles modifiées, deux modes d'analyse thermique ont été utilisés, il s'agit de l'ATG et DTG.

IV.3.2. Caractérisation ATG-DTG des argiles pures :

La courbe ATG des trois argiles ; la bentonite, bentonite purifiée et la montmorillonite Ksf montre un départ d'eau marqué à basse température (moins de 180°C) correspondant à l'eau hygroscopique. On note également que la montmorillonite Ksf présente un deuxième départ entre 250 et 300 °C correspondant à la perte d'eau structurale. En se basant sur les données de la littérature [02].

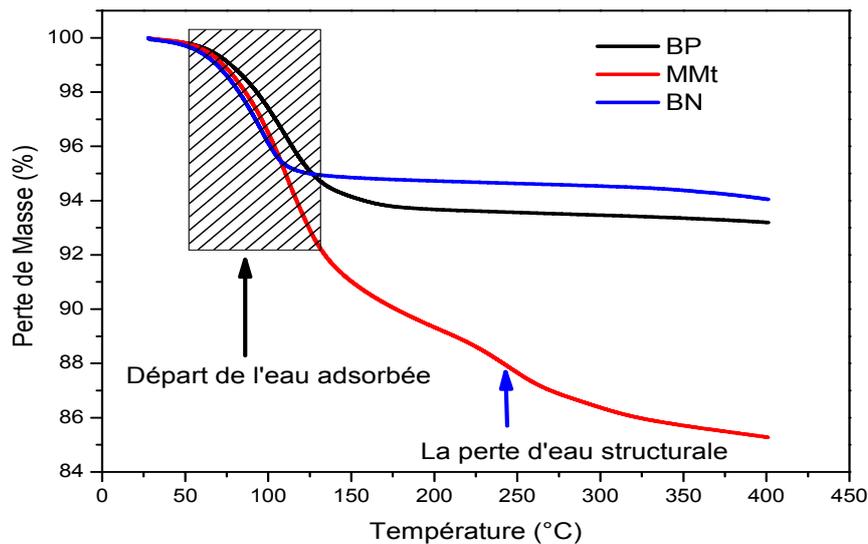


Figure IV-3.1: La courbe thermique ATG de la BN, MMt et BP.

D'autre part, ces spectres nous a permis d'attribuer les différentes pertes de masse aux différents types d'interactions entre l'eau et la bentonite. En effet, on remarque que la bentonite brute et purifiée accusent les pertes de masse respectives de 7.3 % et 9 % avant 150°C en raison du départ de l'eau hydratation des cations métalliques échangeables de bentonite [02-06]. D'autre coté, la montmorillonite Ksf accuse une perte de masse de 31.2 % dans la gamme de température entre 80 à 150 °C correspondre à l'eau d'adsorption des couches intercalaires de l'argile [07].

On augmentant la température, on observe également, une perte de masse de 5.1 % pour la montmorillonite Ksf dans le domaine de température entre 200 ° C 250 °C qui liée au départ de l'eau de constitution de la structure de l'argile (OH des couches octaédriques) qui est considéré comme le minéral majoritaire de ces argiles [03,05].

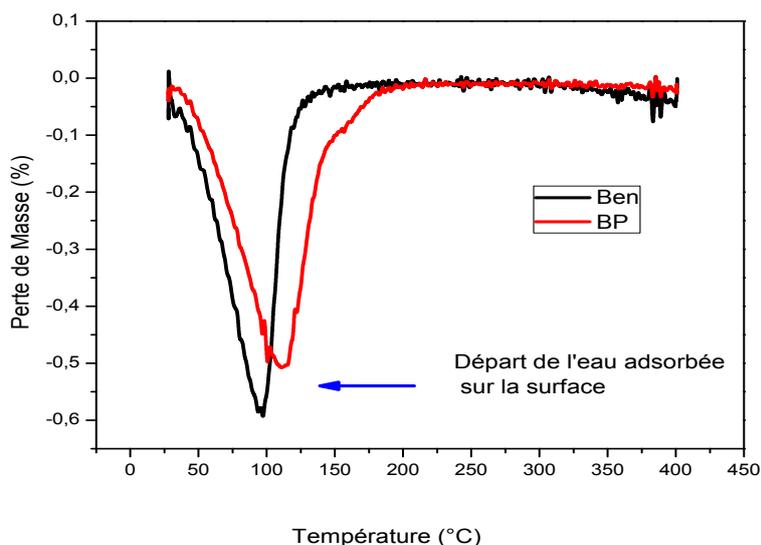


Figure IV-3.2: La courbe thermique DTG de la Ben et BP.

Le spectre DTG correspondant (Figure IV-3.2) montre deux pics endothermiques, le premier pour la bentonite (environ 93 ° C) peut être affecté au départ de l'eau adsorbée, d'autre part, l'échantillon purifiée montre un départ plus élevé vers 112 °C. Cette différence est due à la présence d'une quantité supérieure de l'eau par rapport à l'échantillon pure [08].

IV.3.3. Caractérisation ATG-DTG des liquides ioniques

L'étude en ATG-DTG de ces trois liquides ioniques, montre des pics endothermiques à des températures élevée dans le passage de chauffage, et aucun pic exothermique n'a été détecté durant cette gamme. De même, le liquides ionique $[C_5MIM^+][Br^-]$ présente sous forme d'un liquide visqueux, par contre les deux autres dicationiques le bis($[phe-MIM^+][Cl^-]_2$) et le bis($[phe-MIM^+][PF_6^-]_2$) sont solides à température ambiante.

IV.3.3.a. Thermogramme ATG-DTG de $[C_5MIM^+][Br^-]$

Nous observons lors de la montée en température la présence d'un pic endothermique à un onset de 312.70 °C, est dû à la dégradation de ce liquide ionique, cette décomposition devienne complète vers une température de $T=328.22^\circ C$.

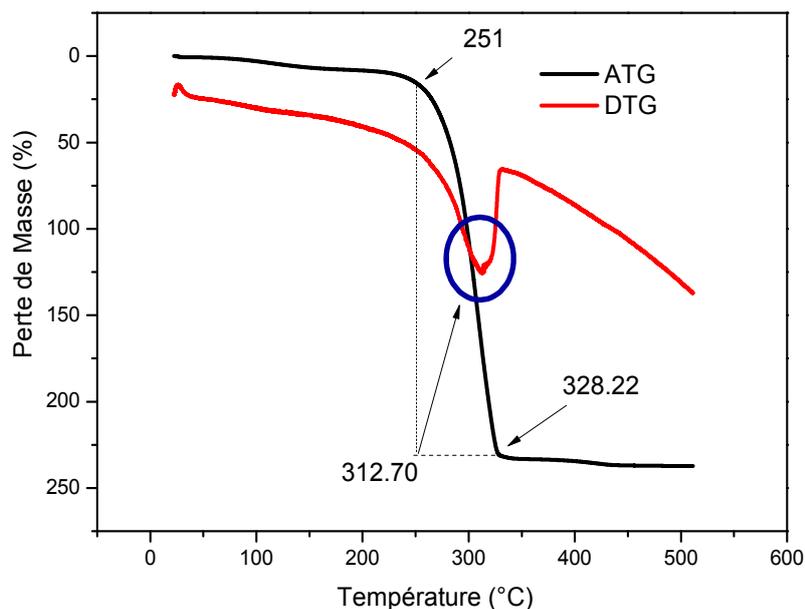


Figure IV-3.3 : la courbe l'analyse ATG-DTG de $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$.

Nakajima et Ohno et al. [09-10], ont observé un comportement similaire chez le $[\text{C}_{2-4}\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ et avec $[\text{Cl}^-]$, et ont confirmé que les liquides ioniques ayant des ions Br^- ou Cl^- ont stabilité inférieure, mais une fois qu'ils commencent à se dégrader, il se décomposent complètement à une température inférieure à 350°C .

IV.3.3.b. Thermogramme ATG-DTG de Bis($[\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2$)

Par la suite, les thermogrammes ATG-DTG des deux liquides ioniques dicationiques Bis($[\text{phe-MIM}^+][\text{X}]_2$) ($\text{X} = \text{Cl}^-$ ou PF_6^-) sont présenté ci-après.

Commençant par le spectre du Bis($[\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2$), le résultat correspondant montre deux pertes de masse, le premier (environ 213°C) peut être affecté au processus de fusion et le deuxième vers 417°C lié à la dégradation de ce dernier.

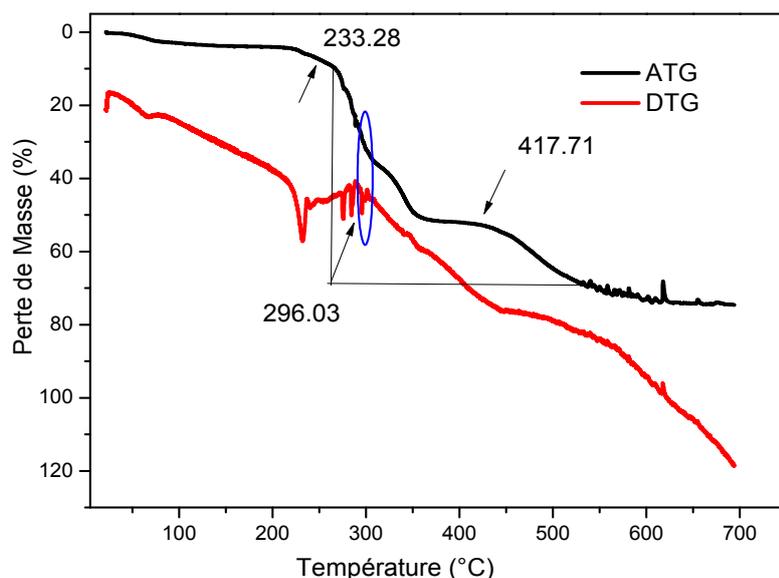


Figure IV-3.4: la courbe l'analyse ATG-DTG de Bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂).

IV.3.3.c. Thermogramme ATG-DTG de bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂)

Finalement, le thermogramme du bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) montre un pic à plus hautes températures 477°C qui ne correspondent pas aux points d'ébullition. Cette perte correspondraient plutôt à la dégradation thermique du ce liquide ionique en accord avec la littérature [10-11].

Les deux premiers signaux DTG apparus dans la figure (IV.3.7 et 8) montrent des pics endothermiques (environ 213 ° C pour Bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) et vers 198 pour bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂)) peuvent être affectés au processus de fusion de ces deux liquides ioniques. En effet, cette différence de points de fusion est due au type d'interaction cation-anion apparentée. Suite aux travaux de Osteryoung et al, Ito et al [12-13], une augmentation de la taille, de l'anisotropie et de la flexibilité interne des ions devrait abaisser la température de fusion. En outre, comme indiqué Wilkes en 2002 [14], les liquides ioniques avec de grands cations et de grands anions devraient avoir des points de fusion encore plus bas, ce qui contrairement observé dans notre cas. Une explication possible, ces deux liquides ioniques sont très volumineux, donc, la charge n'est pas localisée: il génère peu d'interactions avec l'anion [Cl⁻] et [PF₆⁻] [11] .

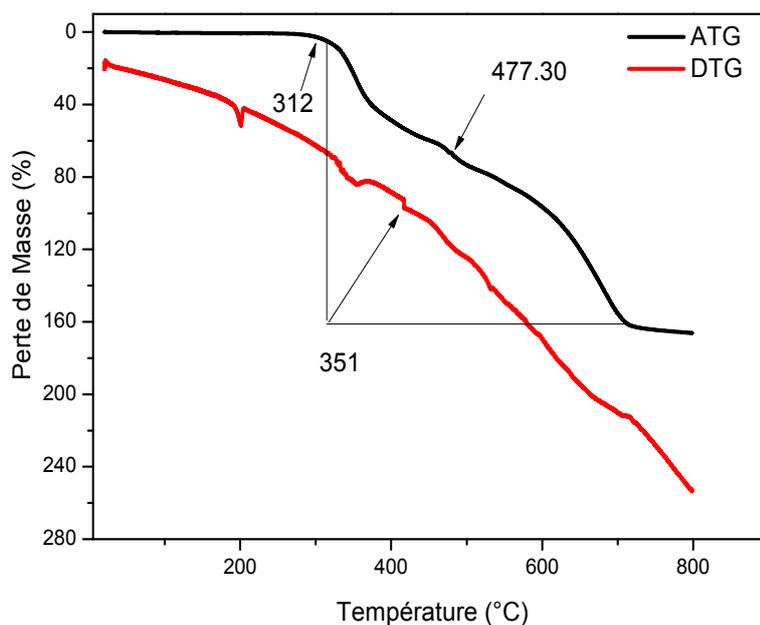


Figure IV-3.5: la courbe l'analyse DTG-ATG de bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂).

IV.3.4. Discussion :

Le thermogramme du [C₅MIM⁺][Br⁻] affiche un pic à plus haute température (328 °C). Ce pic est attribué à la dégradation thermique complète (T_d) de l'ensemble cations-anions du liquide ionique.

Pour le bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂), la première décomposition survient entre 233 et 417°C (apparus sous forme des pertes de masses). Ceci correspondrait à la dégradation des cations (qui sont l'ensemble des chaînes et les cycles imidazolium et les deux cycles phenyl).

Pour le bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂), ce dernier montre une décomposition importante par rapport au premier (entre 312 et 477°C). Cette différence attribuée à la décomposition des anions hexaphluorophosphates (la partie fluorée PF₆⁻). Point de vue structurale, ces deux derniers liquides ioniques constitués de cations et d'anions plus volumineux, PF₆⁻, Cl⁻ ce qui empêche la formation d'un réseau cristallin. Par conséquent, la température de dégradation est influencée par la symétrie et l'encombrement stérique des cations [11-14].

IV.3.5. Relation structures-propriétés thermiques (T_d)

Le tableau (IV.3-1) résume les différentes températures de dégradation pour les trois liquides ioniques

ILs	^a M_{wa} (g mol ⁻¹)	^b T_m (°C)	^c T_d (°C)	^d T_d (°C)
[C ₅ MIM][Br]	232.06	-65 [15]	251	328
Bis([phe-MIM ⁺][2Cl ⁻])	414.14	213	233	417
Bis([phe-MIM ⁺][2PF ₆ ⁻])	634.13	198	312	477

Tableau IV. 3.1 : Récapitulatif des propriétés thermiques pour les trois liquides ioniques.

^a Masse molaire.

^b La température de fusion (onset de pic endothermique T_m).

^c La température de première décomposition (T_d).

^d La température de première décomposition (T_d).

- Non déterminé.

À partir des mesures de ATG-DTG et en s'appuyant sur travaux bibliographique des pionniers dans ce domaine, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

$$T_d[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-] < T_d \text{ Bis}([\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2) < T_d \text{ bis}([\text{phe-MIM}^+][\text{PF}_6^-]_2)$$

Les travaux menés par Fuller et Osteryoung et al. [16], ont montré que les interactions électrostatiques au sein du liquide ionique sont différentes. Elles influent sur la structure du liquide ionique et, par conséquent, sur sa température de dégradation.

Nous observons que température de dégradation le plus élevé est celui du sel bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) avec des anions hexaphluorophosphates (la partie fluorée PF₆⁻). Cela est probablement dû à la grande symétrie du sel et le caractère de l'anion [11].

La deux sels Bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂), bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) sont symétriques présentent des points de dégradation élevés. Généralement, Bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂), bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂). Ces deux liquides ioniques ont la même structure, elles diffèrent seulement par anion couplé. Malgré leurs groupements méthyls identiques, les deux sels étudiés présentent des températures de fusion différentes. Il apparait que le bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) conserve un réseau ordonné.

Dans ces deux cas l'influence de la symétrie n'a pas été significative sur la dégradation. Ceci pourrait être attribué à la différence entre l'halogénure Cl et l'anion perfluoré PF₆⁻,

D'autre part, l'augmentation des interactions de Van der Waals entraîne la diminution des interactions coulombiennes provoquant l'augmentation de la température de fusion.

Les principaux facteurs qui influencent la dégradation des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals [11-16].

Des travaux pionniers effectués par Ngo et al. [17] ont montré que la dégradation de certains liquides ioniques pouvait fortement varier selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis [17].

IV.3.6. Caractérisation ATG-DTG des argiles modifiées :

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de deux argiles modifiées par le $[C_5MIM^+][Br^-]$ sont montrés sur les Figure IV-3.2. Lors du chauffage, nous avons observé que la décomposition thermique se produit dans la plage de température $\approx 200-300^\circ C$, avec une perte de masse qui atteint 12% à $250^\circ C$ pour les deux argiles.

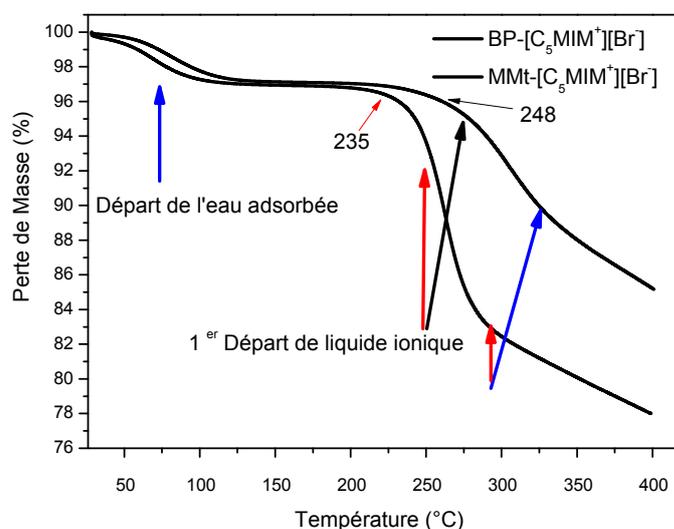


Figure IV-3.6: La courbe d'analyse ATG de la MMt et BP modifier par $[C_5MIM^+][Br^-]$.

L'analyse détaillée des résultats de ATG montre les constats suivants :

La bentonite modifiée par le sel $[C_5MIM^+][Br^-]$ présence une perte de masse de (5.2 % BP) ,(6.3 % MMt) qui peut être assimilée au pourcentage de l'eau libre. Une deuxième perte de masse survient dans les hautes températures, liées au mécanisme de dégradation et des ions 1-méthyl,3-bentylimidazolium physisorbés sur les bords des feuillets [8.18-22]. Nous pouvons dire que seuls 1-méthyl,3-bentylimidazolium physisorbés seront dégradés mais la modification organophile dans l'espace interfoliaire sera maintenue.

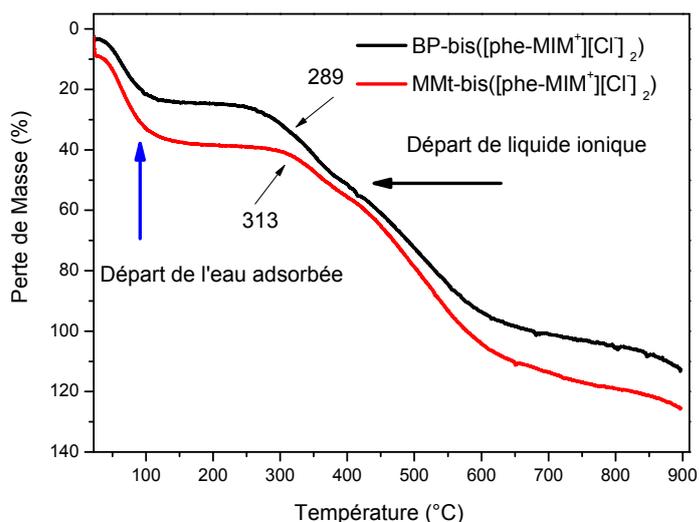


Figure IV-3.7: La courbe d'analyse TG de la MMT et BP modifier.

Les deux bentonites (Ben, MMT-Ksf) modifiées Bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) ont montré 9,5 %, 13,6 % de perte de masse respectivement. Ces valeurs déterminées à partir des courbes d'ATG (figure IV. 10). Cependant, dans le cas de MMT- Bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂), la perte de masse est plus remarquable,

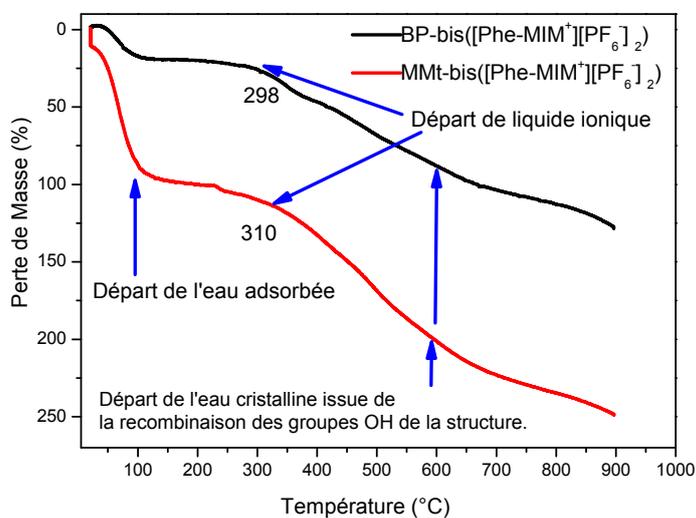


Figure IV-3.8: La courbe d'analyse TG de la MMT et BP modifier par Bis([phe-MIM⁺][PF₆]₂).

On observe :

- La première perte à 98°C pour la MMT-Ksf et à 123°C pour la bentonite correspondant à la désorption de l'eau hygroscopique.

- La deuxième perte à 298°C pour la bentonite et à 310 pour la MMt-Ksf correspondant à la dégradation de liquide ionique qui est simplement absorbés physiquement sur les bords des feuillets de ces deux argiles.
 - Les pertes vers 578°C et à 582°C correspondant quant à eux aux dégradations complètes des liquide ionique qui est liés par interactions ioniques avec les feuillets de la bentonite.
- Ces résultats confirment ceux de Haddad et al [8].

IV.3.7. Mécanisme de dégradation thermique (T_d) dans les argiles modifiées

Le tableau (IV.3-1) résume les différentes températures de dégradation pour deux argiles modifiées avec les trois liquides ioniques

Argiles-ILs	1 ^{er} Départ de IL	dégradation complète
Ben-[C ₅ MIM][Br]	235	335
Ben-bis([phe-MIM ⁺][Cl ⁻] ₂)	289	567
Ben-bis([phe-MIM ⁺][PF ₆ ⁻] ₂)	298	578
MMt-[C ₅ MIM ⁺][Br ⁻]	248	295
MMt-bis([phe-MIM ⁺][Cl ⁻] ₂)	313	578
MMt-bis([phe-MIM ⁺][PF ₆ ⁻] ₂)	310	582

Tableau IV.3.2 : Récapitulatif des propriétés thermiques pour deux argiles modifiées avec les trois liquides ioniques

L'examen de ces résultats montre que les deux liquides ioniques dicationniques Bis([phe-MIM⁺][2Cl⁻]) et Bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) sont plus stables par rapport au liquide ionique monocationique.

A l'intérieur des deux argiles, les trois liquides ioniques ne se dégradent pas à une température unique. Pour le [C₅MIM⁺][Br⁻], le premier départ de masse environs de 212°C, qui est attribué aux dégradation des cations 1-methyl,3-pentylimidazolium qui sont simplement physisorbés sur les particules de bentonite. Alors que les noyaux de l'imidazolium confinées entre les feuillets sont relativement stables à 240°C car cette température n'est pas suffisante pour rompre les interactions ioniques [23-26].

Comparant la dégradation et les pertes des masses obtenues avant et après le processus de l'organo-modification, à vrai dire que cette analyse thermique permis de confirmé les résultats déjà obtenu dans la spectroscopie IR et par la diffraction de rayon.

Pour les deux argiles (la Ben et MMt) modifiées par [C₅MIM⁺][Br⁻], lorsqu'on compare les pertes de masse et les changements des température avant et après intercalation, les valeurs dans ce dernier

est plus grande par rapport à celle obtenue avec les deux liquides ioniques dicationiques bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) et bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂). Cette observation suggère que la quantité [C₅MIM][Br] intercalée dans les couches de l'argile est plus importante que la quantité de bis([phe-MIM⁺][PF₆⁻]₂) et bis([phe-MIM⁺][Cl⁻]₂) intercalée. Les calculs sont basés sur la différence entre les pertes en masses des argiles modifiées et des argiles pures.

Références Bibliographiques :

- [1] Belbachir, I., & Makhoukhi, B. (2017). Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 105-111.
- [2] Leite, I. F., Soares, A. P. S., Carvalho, L. H., Raposo, C. M., Malta, O. M., & Silva, S. M. (2010). Characterization of pristine and purified organobentonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(2), 563-569.
- [3] Abdallah, W., & Yilmazer, U. (2011). Novel thermally stable organo-montmorillonites from phosphonium and imidazolium surfactants. *Thermochimica acta*, 525(1-2), 129-140.
- [4] 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.
- [5] Tong, X., Zhao, H., Tang, T., Feng, Z., & Huang, B. (2002). Preparation and characterization of poly (ethyl acrylate)/bentonite nanocomposites by in situ emulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(11), 1706-1711.
- [6] Calderon, J. U., Lennox, B., & Kamal, M. R. (2008). Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. *Applied Clay Science*, 40(1-4), 90-98.
- [7] Makhoukhi, B., Djab, M., & Didi, M. A. (2015). Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1384-1392.
- [8] Haddad, B., Villemin, D., Dahamni, K., Belarbi, H., Moumene, T., Bresson, S., ... & Rahmouni, M. (2016). Preparation and thermal properties of organically modified bentonite with ionic liquids. *ChemXpress* 9(4), 295-302.
- [9] Nakajima, H., & Ohno, H. (2005). Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives. *Polymer*, 46(25), 11499-11504.
- [10] Hirao, M., Sugimoto, H., & Ohno, H. (2000). Preparation of Novel Room-Temperature Molten Salts by Neutralization of Amines. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(11), 4168-4172.
- [11] Awad, W. H., Gilman, J. W., Nyden, M., Harris Jr, R. H., Sutto, T. E., Callahan, J., ... & Fox, D. M. (2004). Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 409(1), 3-11.
- [11] Haddad, B., Villemin, D., Belarbi, E. H., Bar, N., & Rahmouni, M. (2014). New dicationic piperidinium hexafluorophosphate ILs, synthesis, characterization and dielectric measurements. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(5), 781-787.
- [12] Gale, R. J., Gilbert, B., & Osteryoung, R. A. (1978). Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures. *Inorganic Chemistry*, 17(10), 2728-2729.

- [13] Ito, K., Nishina, N., & Ohno, H. (2000). Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts. *Electrochimica Acta*, 45(8-9), 1295-1298.
- [14] Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2), 73-80.
- [15] Maton, C., De Vos, N., & Stevens, C. V. (2013). Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chemical Society Reviews*, 42(13), 5963-5977.
- [16] Fuller, J., Carlin, R. T., & Osteryoung, R. A. (1997). The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(11), 3881-3886.
- [17] Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.
- [18] Kooli, F. (2013). Effect of C16TMA contents on the thermal stability of organo-bentonites: In situ X-ray diffraction analysis. *Thermochimica acta*, 551, 7-13.
- [19] Gültek, A., İçduygu, M. G., & Seçkin, T. (2004). Preparation and characterization of polybenzimidazole–clay hybrid materials. *Materials Science and Engineering: B*, 107(2), 166-171.
- [20] Modesti, M., Besco, S., Lorenzetti, A., Zammarano, M., Causin, V., Marega, C., ... & Maupin, P. H. (2008). Imidazolium-modified clay-based ABS nanocomposites: a comparison between melt-blending and solution-sonication processes. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(11), 1576-1583.
- [21] Leszczyńska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K., & Banerjee, J. R. (2007). Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. *Thermochimica Acta*, 454(1), 1-22.
- [22] Awad, W. H., Beyer, G., Benderly, D., Ijdo, W. L., Songtipya, P., del Mar Jimenez-Gasco, M., ... & Wilkie, C. A. (2009). Material properties of nanoclay PVC composites. *Polymer*, 50(8), 1857-1867.
- [23] Ramos Filho, F. G., Mélo, T. J. A., Rabello, M. S., & Silva, S. M. (2005). Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polymer Degradation and Stability*, 89(3), 383-392.
- [24] Khalaf, H., Bouras, O., & Perrichon, V. (1997). Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials*, 8(3-4), 141-150.

- [25] Gu, Z., Song, G., Liu, W., Li, P., Gao, L., Li, H., & Hu, X. (2009). Preparation and properties of styrene butadiene rubber/natural rubber/organo-bentonite nanocomposites prepared from latex dispersions. *Applied Clay Science*, 46(3), 241-244.
- [26]Montaño, D. F., Casanova, H., Cardona, W. I., & Giraldo, L. F. (2017). Functionalization of montmorillonite with ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium: Effect of anion and length chain. *Materials Chemistry and Physics*, 198, 386-392.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de recherche, il s'agit d'établir une stratégie de synthèse permettant d'accéder à une variété de supports Argiles/liquides ioniques en modifiant d'une part le nombre et la nature de cations et d'anions des coeurs imidazolium, des liquides ioniques, et d'autre part le type d'argile utilisé (Bentonite, Montmorillonite Ksf).

Notre méthodologie consiste à modifier la structure de l'argile par un liquide ionique choisi afin d'espacer le plus possible le volume interlamellaire des feuillets du minéral argileux et lui donner un caractère hydrophobe et organophile.

La compréhension des propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques dans de supports Argiles/liquides ioniques un point important pour optimiser les performances de ces systèmes.

Le comportement structurale de ces bentonites 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 une augmentation de la distance interfoliaire, elle était de 9.22 Å pour la bentonite brute et elle a atteint les 11.54 et 11.67 Å pour les deux argiles modifiées par le liquide ionique monocationique, nous a permis de confirmer réellement l'insertion de Ils dans l'espace interfeuillets. Par contre à dans le cas des argiles modifiées par les deux liquides ioniques dicationiques bis([Phe-MIMI⁺][PF₆⁻]₂) ou bis([Phe-MIMI⁺][Cl⁻]₂), elle était de 9.22 Å pour la bentonite brute et elle variée entre 10.23 et 10.68 Å.

D'une manière générale, L'étude par DRX montre que l'augmentation suit la séquence suivante pour les deux argiles:



Cette différence remarquée dans les distances interfoliaires, peut être expliquée par la taille des molécules et leur mode d'arrangement dans les galeries de la bentonite et la Montmorillonite Ksf. La géométrie et le volume de la molécule intercalée influent directement sur l'écartement des feuillets des alumino-silicates. Cette différence est due au mode d'insertion des liquides ioniques à l'intérieur des galeries de la bentonite comme nous avons proposé dans le mécanisme d'interaction. En fait, la longueur de le mode d'arrangement des chaînes alkylique (Bentyl-C₆) greffée dans le cycle

imidazolium dans le $[\text{C}_5\text{MIM}^+][\text{Br}^-]$ est supérieure à celle de 3,3'-diméthyl-1,1'-(biphénylène)diméthylène-bis(1H-imidazolium), ainsi leurs type d'interactions avec la surface d'argile.

L'apparition de bandes entre 2850- 3000 et 1475 cm^{-1} indiquent la présence des groupements méthyle (CH_3), méthylène ($-\text{CH}_2-$), et CH correspondant à l'élongation et à la vibration du noyau imidazole et des chaînes aliphatiques (bentyl) liées.

Dans la troisième étape de ce travail, l'étude des propriétés thermique nous permis de conclure que l'évolution de dégradation suit ordre suivant :



En plus, l'étude du mécanisme de dégradation thermique dans les argiles modifiées nous a permis de conclure que :

Les deux liquides ioniques dicationiques bis($[\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2$) et bis($[\text{phe-MIM}^+][\text{PF}_6^-]_2$) sont plus stables par rapport au liquide ionique monocationique.

La quantité $[\text{C}_5\text{MIM}][\text{Br}]$ intercalée dans les couches de l'argile est plus importante que la quantité de bis($[\text{phe-MIM}^+][\text{PF}_6^-]_2$) et bis($[\text{phe-MIM}^+][\text{Cl}^-]_2$) intercalée. Les calculs sont basés sur la différence entre les pertes en masses des argiles modifiées et des argiles pures.

Les résultats obtenus sont d'une grande utilité et ouvre des perspectives intéressantes vers une meilleure compréhension des propriétés structurales, spectroscopiques et thermiques dans de supports Argiles/liquides ioniques dans le contexte de leurs utilisations pour des applications Industrielles **comme adsorbants à titre particulier.**