



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme

De Master académique en

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie Moléculaire**

Présentée par : **HALIMAOUI Nawel**

Thème

Effet des liquides ioniques sur le zéolithe ZSM-5

Soutenu le,

Devant le Jury :

M. Kaas	Président	M.A.A	Univ-Tissemsilt
M. Bidaoui	Encadreur	M.C.A	Univ-Tissemsilt
Y.Chaker	Co-encadreur	M.C.A	Univ-Tissemsilt
M. Belhocine	Examineur	M.C.B	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2021-2022



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme

De Master académique en

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie Moléculaire**

Présentée par : **HALIMAOUI Nawel**

Thème

Effet des liquides ioniques sur le zéolithe ZSM-5

Soutenu le,

Devant le Jury :

M. Kaas	Président	M.A.A	Univ-Tissemsilt
M. Bidaoui	Encadreur	M.C.A	Univ-Tissemsilt
Y.Chaker	Co-encadreur	M.C.A	Univ-Tissemsilt
M.Belhocine	Examineur	M.C.B	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2021-2022

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions «الله» qui nous a donné la force et le courage pour faire ce travail

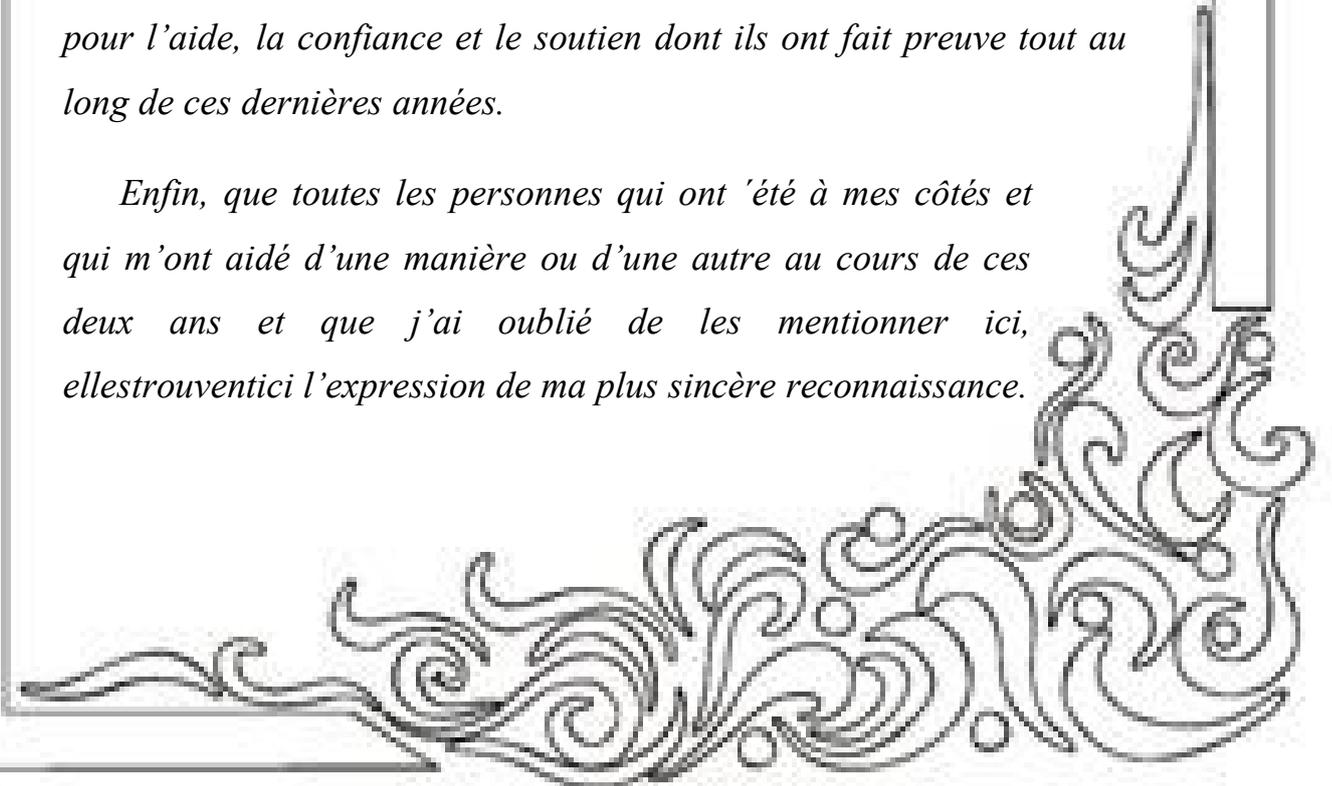
*Je tiens à remercier les membres du Jury **Mr.M.Kaas** et **Mr.M.Belhocine** d'avoir accepté d'examiner mon travail de mémoire. Que ces personnes sachent qu'elles ont toute ma reconnaissance.*

*Mon travail de mémoire a été effectué sous la direction de **Mr.M.Bidaoui** et **Mr.Y.Chaker**, que je tiens à remercier sincèrement pour leur encadrement. Soyez assurés les deux de ma vive reconnaissance, car vous m'avez permis de réaliser cette mémoire à vos côtés. Vous m'avez donné cette chance.*

*Il y a une personne que je tiens tout particulièrement à remercier : **Ma mère**, elle a toujours été présente, attentionnée, patiente et a su supporter mes états de stress . . .*

*Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont très chères, en particulier ma sœur **Siham** et mon frère **Rachid** pour l'aide, la confiance et le soutien dont ils ont fait preuve tout au long de ces dernières années.*

Enfin, que toutes les personnes qui ont été à mes côtés et qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces deux ans et que j'ai oublié de les mentionner ici, ellestrouventici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.



Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mon meilleur exemple ma chère Mère

A mon chère Père

A mon frère Rachid

A mes sœurs Fatima, Siham et Mona

A mes nièces Islem, Ilhem, Ikhlàs et Ines

A tous mes amies

A toutes ma famille

A toutes les enseignants de SM



Liste des figures

Figure I.1 : Structures de quatre zéolites sélectionnées (de haut en bas: (1) faujasite ou zéolithes X, Y ; (2) zéolithe ZSM-12 ; (3) zéolithe ZSM-5 ou silicalite-1 ; (4) zéolithe Theta-1 ou ZSM -22) et leurs systèmes et dimensions de micropores.	02
Figure. II.1. Structure de "l'huile rouge", intermédiaire de la réaction de Friedel-Crafts et d'heptachlorodialuminate	11
Figure II.2 : Les LI, un sous-ensemble des sels fondus	12
Schéma II.3 : Voie générale de synthèse des IL	15
Figure III.1 : Iodure de bis-méthyl imidazolium ($[V(CH_2)_3IM_2^+]$ $[2I^-]$)	23
Figure III.2 : Agitation de la suspension avec un secoueur.....	24
Figure III.3 : Filtration classique de mélange	24
Figure III.4 : Produit obtenu après filtration	25
Figure III.5 : dihydrogénophosphate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium $[EtOHMIM^+][H_2PO_4^-]$	25
Figure III.6 : Image représentative de la méthode de synthèse	26
Figure III.7 : Gamme des fréquences infrarouge dans le spectre électromagnétique	28
Figure III.8 : Système de réflexion totale atténuée à réflexion multiple.....	28
Figure III.9 : Spectromètre Agilent technologies Cary 630 FTIR	28
Figure III.10: Spectres DRX de la zéolithe et zéolithe modifiée	29
Figure III.11 : spectre FTIR de zéolithe brute.....	30
Figure III.12 : spectre FTIR de zéolithe modifier avec LIDC	31
Figure III.13 : spectre IRTF de LI $[EtOHMIM^+]$ $[H_2PO_4^-]$	31
Figure III.14 : Le spectre IRTF de zéolithe ZSM-5 brute	32
Figure III.15 : spectre IRTF de zéolithe modifier avec LI $[EtOHMIM^+]$ $[H_2PO_4^-]$	33

Liste des tableaux

Tableau II.2.1 : Types des LIs aprotiques et protiques	14
Tableau III.3.1. les régions de spectroscopie IR	27

Abréviations et symboles utilisés

Zeo:bouillant

Lithos:pierre

MRs:membered ring

ZSM-5:Zéolithesocony mobile 5

MFI :Mobil Five

LTA :Linde de type A

FAU: Zéolithe faujasite

CLO : Type de cadre Cloverite

Ph : Potentiel d'hydrogène

DGC : Dry Gel Conversion

SDA : (structure-directing agent) agent d'orientation structural

RMN : Résonance magnétique nucléaire

°C : Degré Celsius

LIs : liquides ioniques

[EtNH₃] [NO₃] :nitrate d'éthylammonium

TSIL :Task Specific Ionic Liquid

PIL : Liquides ioniques protiques

AIL : Liquides ioniques aprotiques

DMC : diméthylcarbonate

T_b : températures d'ébullition

ATG : analyse thermogravimétrique

[V(CH₂)₃IM₂⁺] [2I⁻] : Iodure de bis-méthyl imidazolium

LIDC : liquide ionique di-cationique

[EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻] : dihydrogénophosphate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium

DRX : diffraction des rayons X

IR : infrarouge

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

ATR : réflexion totale atténuée

Å : Angströms

μm : Micromètre

λ : La longueur d'onde

Sommaire

Remerciement	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations et symboles utilisés	
Introduction générale	

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les zéolithes.

I.1.Introduction	01
I.2.Histoire des zéolithes	01
I.3.Définition des zéolithes	01
I.3.1. Structure cristalline de la zéolithe	02
I.3.2. Structure des pores	03
I.3.3.Structures de zéolithes utilisées dans la présente étude (ZSM-5)	03
I.4.Nomenclature.....	03
I.5.Type des zéolithes	03
I.5.1.Zeolithes naturel	03
I.5.2.Zeolithes synthétique	04
I.6.Application des zéolithes	04
I.6.1.L'échange ionique	04
I.6.2.Adsorption et séparation	04
I.6.3.Catalyse	05
I.7.Synthèse des zéolithes	05
I.7.1.Par voie hydrothermal	05
I.7.2.Par la méthode dry gel conversion	05
I.7.3.Post synthèse	06

I.8. Propriétés	06
I.8.1. L'acidité de Bronsted	06
I.8.2. L'acidité de Lewis	06
I.8.3. La basicité	06
I.9. Utilisation	07
I.10. Références bibliographique	07

Chapitre II : Généralités sur les liquides ioniques.

II.1. Introduction	11
II.2. Histoire des liquides ioniques	11
II.3. Définition des LIs	12
II.4. Types des liquides ioniques	13
II.4-1- Liquides ioniques protiques (PIL)	13
II.4-2- Liquides ioniques aprotiques (AIL)	13
II.5. Synthèses des LIs	14
II.5-1- Échange métathétique d'anion	14
II.5-2- Neutralisation de base par les acides de Brønsted	15
II.5-3- alkylation directe d'alkylimidazole	15
II.5-4- La voie des carbonates	15
II.6. Propriétés des LIs	16
II.6-1- Point de fusion	16
II.6-2- Volatilité	16
II.6-3- Stabilité thermique et chimique	16
II.6-4- Conductivité	16
II.6-5- Toxicité	17
II.6-6- Viscosité	17

II.6-7-Densité	17
II.7.Applications des liquides ioniques.....	17
II.8.Référence.....	18

Partie expérimentale, Résultat et discussion

Chapitre III : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisations

III.1.Introduction	23
III.2. Méthodes expérimentales	23
III.2.1.première partie de la synthèse	23
III.2.2.deuxième partie de la synthèse	25
III.3. Caractérisation	26
III.3.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	26
III.3.1.1.Principe de DRX	26
III.3.2.La spectroscopie infrarouge (IR)	27
III.3.2.1.Principe	27
III.3.2.2.Domaine de (IR)	27
III.3.2.3.Cas de l'ATR/FTIR.....	28
III.3.2.4.Les Avantages de cette technique (ATR/FTIR)	29
III.4.Dispositifs expérimentaux	29
III.4.1.Les conditions expérimentales	29
III.5.Résultats expérimentaux et interprétation	30
III.5.1.Caractérisation par diffraction des rayons X	30
III.5.2.Caractérisation par spectroscopie infrarouge	30
III.6.Conclusion générale.	36
III.7.Références bibliographiques	38
Résumé	41

Introduction générale

Introduction générale

Les zéolithes sont des matériaux nanoporeux et cristallins, qui sont utilisés depuis de nombreuses décennies dans des applications allant de la catalyse à la séparation des gaz en passant par l'échange d'ions. Les matériaux zéolitiques se trouvent dans la nature (sous forme de minéraux) et peuvent être synthétisés en laboratoire. La particularité de cette classe de matériaux inorganiques est que leur structure cristalline est constituée de tétraèdres TO₄ interconnectés, où T représente généralement Si et/ou Al. Il existe des matériaux chimiquement plus divers, dans lesquels le silicium et l'aluminium sont, par exemple, remplacés par P, Fe et Be. [1]

Les zéolithes ont trouvé des applications dans presque tous les domaines de l'agriculture et de l'élevage, de la biotechnologie, de la médecine, de l'industrie chimique, de la construction, de l'industrie du pétrole et du gaz naturel, du traitement de l'eau, etc., ainsi que des nouvelles technologies qui contribuent au développement durable. En raison de leurs propriétés spécifiques, de leur grande stabilité thermique et hydrothermique, ainsi que de leur acceptabilité environnementale, les zéolithes sont une alternative à des matériaux similaires qui ne sont pas économiquement et écologiquement acceptables.[2]

Les liquides ioniques (IL) ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques telles que la stabilité thermique élevée, la non-volatilité et l'ininflammabilité. De plus, comme ils présentent des points de fusion bas, ils peuvent être utilisés dans une large gamme de températures et ils peuvent être manipulés sous forme liquide à température ambiante. Ces propriétés ainsi que le grand nombre d'IL qui peuvent être synthétisés les rendent attrayants pour une utilisation dans la technologie de séparation, la catalyse, l'électrochimie, etc. Les liquides ioniques sont composés uniquement d'ions, ils présentent donc une conductivité ionique très élevée et, En raison de cette propriété, ils ont été largement utilisés de nos jours. [3]

L'objectif de notre étude est de modifier la zéolithe par un liquide ionique pour améliorer la performance de zéolithe, par combiner les propriétés des ILs et des zéolithes

Ce travail est structuré en deux grandes parties :

La partie théorique, comportera deux (2) chapitres :

➤ **Chapitre I** : Etude bibliographique sur les zéolithes. Il s'agit d'une description de la structure et d'une présentation des propriétés des zéolithes

Introduction Générale

➤ **Chapitre II** : nous présenterons une brève synthèse bibliographique concernant les liquides ioniques. Les propriétés tels que point de fusion, volatilité et toxicité....

La partie pratique : **Chapitre III** est réservé aux modes opératoires ayant permis les différents échantillons étudiés. L'ensemble des résultats expérimentaux, leur discussion et leurs interprétations sont donnés en fin de ce chapitre.

Cette étude se terminera par une conclusion générale.

Reference bibliographies:

[1] Zimmermann, N. E. R., & Haranczyk, M. (2016). *History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective*. *Crystal Growth & Design*, 16(6), 3043–3048. doi:10.1021/acs.cgd.6b00272

[2] Margeta, K., & Farkaš, A. (2020). *Introductory Chapter: Zeolites - From Discovery to New Applications on the Global Market*. *Zeolites - New Challenges*. doi:10.5772/intechopen.92907

[3] Ntais, S., Moschovi, A., Dracopoulos, V., & Nikolakis, V. (2010). *Ionic Liquid/Zeolite Composites: Synthesis and Characterization Using Vibrational Spectroscopy Techniques*. doi:10.1149/1.3484760

Partie théorique

Chapitre I

Généralités sur les zéolithes

I.1-Introduction :

Les zéolites ont été utilisées comme échangeurs de cations pour adoucir l'eau et comme faisceaux moléculaires pour séparer des molécules de formes et de tailles différentes.

Le rôle catalytique de la zéolithe est également utilisé dans la décomposition des produits pétroliers. Jusqu'à présent, environ **40** types de zéolites naturelles ont été découverts et 130 types de catalyseurs ont été développés. [1]

I.2-Histoire de la zéolithe :

L'histoire des zéolites a commencé en **1756** lorsque le minéralogiste suédois **CRONSTEDT** a découvert le premier minéral zéolitique, la stilbite. **CRONSTEDT** a nommé ce minéral "zéolite" parce que les cristaux moussent lorsqu'ils sont chauffés. [2] Le mot zéolithe vient des mots grecs « **zeo** » et « **lithos** » qui signifient « **bouillant** » et « **Pierre** » [3]

Les deux scientifiques qui peuvent à juste titre être considérés comme les pères fondateurs de la science et de la pratique de la synthèse des zéolites sont **R. M. Barrer** et **R. M. Milton**.

En **1948**, **Richard Barrer** a synthétisé la première zéolithe inconnue en tant que minéral naturel sous deux variantes, les espèces P et Q, ces matériaux se sont révélés plus tard avoir la structure KFI déterminée ultérieurement pour la zéolithe **ZK-5**. **Robert Milton** a commencé son programme de synthèse en **1949**. L'utilisation de matières premières plus réactives a permis de réaliser des réactions dans des conditions plus douces. Le rythme des progrès était étonnant. À la fin de cette l'année, les zéolites A, B (maintenant connues sous le nom de Na-P) et C (hydroxysodalite) avaient été préparées, ainsi qu'une impureté cristalline désignée X.

En **1950**, la zéolithe X pure (isostructurale avec la faujasite minérale naturelle) a été isolée ainsi que la chabazite synthétique. [4]

I.3-Définition de la zéolithe :

Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés microporeux cristallins composés d'un réseau tridimensionnel infiniment étendu de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ liés par des atomes d'oxygène covalents. [5] En général, les formules chimiques de ces aluminosilicates peuvent s'écrire : $[\text{xM}_n/2(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2)] \text{yH}_2\text{O}$ où M représente un (ou plusieurs) cations de valence.

$n=1$ ou 2 pour les cations divalents ou monovalents, x est un nombre compris entre 0 et 0,5

y : il peut être modifié. [6]

I.3-1-Structure :

Généralement, il y a des structures différentes, dont les unités de base sont des tétraèdres SO_4 et AlO_4 liés les uns aux autres en partageant un atome d'oxygène. Zéolithe A, Zéolithe X et Zéolithe Y Cubooctaèdres (c'est-à-dire, P-cages) avec des tétraèdres SO_4 et AlO_4 à chaque coin du cadre. La structure de la zéolithe A est souvent le résultat d'un collage entre colles via une surface carrée de forme cubique.

La liaison entre la surface hexagonale et la colonne hexagonale conduit à la formation de zéolithe X et de zéolithe Y correspondant à la zéolithe faujasite.

Le système de zéolithe **ZSM-5** a une structure complexe, qui est due à l'existence d'un système à deux canaux croisés (l'un linéaire et l'autre en zigzag). [7]

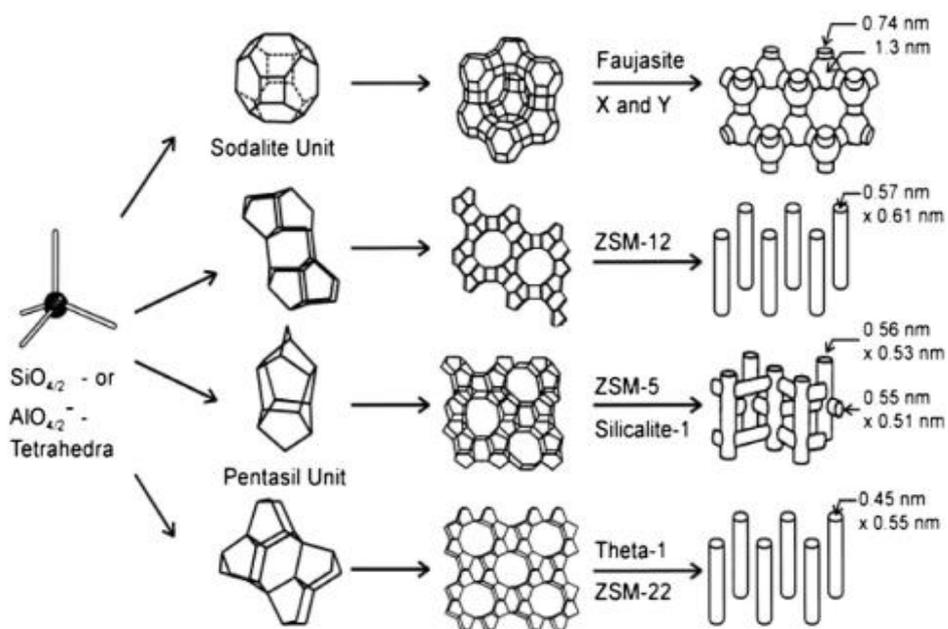


Figure 1

Figure I.1 : Structures de quatre zéolites sélectionnées (de haut en bas: (1) faujasite ou zéolithes

X, Y ; (2) zéolithe ZSM-12 ; (3) zéolithe ZSM-5 ou silicalite-1 ; (4) zéolithe Theta-1

ou ZSM -22) et leurs systèmes et dimensions de micropores. [8]

I.3-2-Structure des pores :

La taille des pores peut être assez variable selon la topologie de la charpente. Généralement, les zéolites à canaux ou fenêtres décrites en 8MRs (membered ring) planaires ont une taille de pores d'environ 4 Å et sont appelées "petits pores", tandis que les zéolites à fenêtres 10MRs ou canaux plans ont des "pores moyens (5,5) Å", les zéolites à 12 MRs les fenêtres ou les canaux ont de gros pores (7,5 Å). [9]

I.3-3-Structures de zéolite utilisées dans la présente étude :

La **ZSM-5 (zéolite MFI)** a une structure formée de cellules unitaires à 10 cycles de 5 atomes de T, qui sont unis par des atomes d'oxygène à une chaîne similaire, formant ainsi des canaux. Ces canaux forment une structure tridimensionnelle de la zéolite **ZSM-5**.

ZSM-5 présente également un rapport élevé de silicium à aluminium ($Si/Al > 11$) Ce rapport a une forte influence sur la capacité d'échange d'ions, que plus la quantité d'aluminium dans le cadre est grande, plus la quantité de charge sera grande -cation compensateur. [10]

I.4-Nomenclature :

Chaque topologie de cadre se voit attribuer un code à trois lettres, qui représente généralement les initiales du type de structure de cadre, ou les acronymes de l'université ou du centre de recherche où ils ont été découverts. Par exemple, **LTA** (Zéolithe A) signifie Linde Type A, **MFI** (zéolithe ZSM-5 et Silicalite-1) signifie Mobil Five, **FAU** (zéolithes X et Y) signifie faujasite, et le code CLO est dérivé des initiales du trèfle zéolite.

En fait, il existe 232 codes de charpente de zéolithe différents, 67 zéolithes sont naturellement disponibles et les autres peuvent être obtenues par des voies de synthèse. [11]

I.5-Type des zéolites :

I.5-1. Zéolithe naturel :

Les zéolithes naturelles sont d'origine hydrothermale et sont principalement volcaniques. Ils peuvent se présenter sous des formes cristallines trouvées dans les roches ignées et métamorphiques, ainsi que des particules de plus petit diamètre qui s'accumulent dans les roches sédimentaires. [12]

I.5-2. Zéolithe synthétique :

Les zéolites synthétiques forment une importante famille de matériaux microporeux, largement utilisés comme catalyseurs et adsorbants Dans diverses réactions chimiques et processus de séparation. [13]

Ces propriétés d'adsorption et catalytiques dépendent essentiellement des cations présents dans la cavité zéolithique et donc de l'échange cationique qui s'accompagne parfois d'une décomposition cristallographique. [14]

La principale différence entre la zéolithe naturelle et synthétique est l'échelle de temps. La zéolithe naturelle prend plusieurs jours à créer. Tandis qu'en laboratoire, nous pouvons synthétiser des zéolites de quelques heures à quelques jours. De plus, le pH et la température sont différents dans les deux cas. [15]

I.6-Principales applications des zéolites :

I.6-1. L'échange ionique :

Les zéolites en tant qu'échangeurs d'ions sont principalement utilisées dans l'industrie des détergents pour l'adoucissement de l'eau et comme substitut des phosphates. La sélectivité de la zéolithe A pour Ca_2^+ offre des avantages uniques. Les zéolites naturelles ont une utilisation considérable dans l'élimination des radio-isotopes Cs^+ et Sr_2^+ du flux de déchets radioactifs par échange d'ions. [16]

I.6-2. Adsorption et séparation :

Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre les molécules, et la porosité des différentes zéolites permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaire (terme utilisé pour désigner les zéolites) dans la séparation et le stockage des molécules.

Par exemple, la séparation des gaz tels que l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone du film liquide est réalisée par la zéolithe Y (échange de sodium). La faujasite est utilisée pour la séparation, et enfin les molécules de gaz comme l'hydrogène sont stockées dans l'atmosphère environnante par la zéolithe ZSM-5. [17]

I.6-3. Catalyse :

L'utilisation des zéolites en catalyse est liée à la présence de sites acides dans Microporeux (zéolithe protonée). La taille des pores est également un facteur important car La formation d'un produit dont le diamètre cinétique correspond au diamètre des trous de La zéolithe réduit le taux de produits indésirables. [18]

I.7-Synthèse des Zéolites :

Les zéolites naturelles sont très rarement pures. En conséquence, ils sont abandonnés de nombreuses applications industrielles où la pureté est requise et sont remplacés par des zéolites synthétiques.

I.7-1-par voie hydrothermale :

Les zéolites sont synthétisées sur une période de quelques heures à quelques jours à des températures inférieures à 250°C (typiquement) et des pressions spontanées inférieures à 20 bars. Le mélange appelé "hydrogel" ou un "gel". Doit être inclus :

- Réactifs formant le squelette zéolithique, sources d'éléments T (Si, Al, etc.),
- Agent structurant. Des cations alcalins ou alcalino-terreux entourés de sphères d'hydratation (ex. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, etc.), ou des cations ou molécules organiques (ex. cations alkyl ou ary-lammonium, amines, alcools, etc.),
- Agent minier (ion OH ou F),
- Solvant (généralement de l'eau). [19]

I.7-2-Synthèse par la méthode « Dry Gel Conversion (DGC) » :

Il s'agit d'un procédé de cristallisation alternatif à la synthèse hydrothermale « classique », dans lequel le gel réactionnel est « sec » et ne nécessite aucun milieu aqueux. Cette cristallisation peut être réalisée par deux approches différentes : le transport en phase vapeur et la conversion assistée par vapeur. Dans le procédé de transport en phase vapeur, le gel d'aluminosilicate sec est cristallisé par de la vapeur constituée d'un agent d'orientation structural volatil. Elle a l'avantage de nécessiter moins de SDA que la synthèse hydrothermale conventionnelle ; cependant, il nécessite un SDA volatil. Pour la conversion assistée à la vapeur, le gel sec comprend l'agent SDA, permettant l'utilisation de SDA non volatil. Cette

méthode de synthèse a été largement appliquée à plusieurs zéolites, dont la zéolithe bêta. [20]

I.7-3-Traitement post-synthétique :

Viser à ajuster les caractéristiques des centres actifs. Surtout, l'échange des cations alcalins présents dans la zéolithe par des protons va catalyser des réactions acides, parfois par d'autres cations alcalins comme le césium qui vont donner à la zéolithe un caractère basique. Le platine et le palladium présents dans les catalyseurs acides métalliques bi-fonctionnels utilisés en hydrogénation et en hydrocraquage sont généralement introduits sous forme dispersée par échange de zéolites par des cations complexes. Le deuxième type de post-traitement de zéolite le plus couramment utilisé est le leur; ceci permet de moduler l'acidité (densité et force des sites acides) ainsi que la porosité (mésoderme générateur) de la réaction. [21]

I.8-Propriété :

I.8-1-L'acidité de Bronsted :

Les zéolites ne sont pas acides car elles se présentent généralement sous forme de sodium. Le remplacement du cation sodium par un proton permet son utilisation en catalyse acide. L'échange des cations sodium se fait d'abord avec des ions ammonium puis libère la partie acide après traitement thermique. [22]

I.8-2-L'acidité de Lewis :

La nature du site de Lewis n'est pas bien définie. Il a été suggéré que les atomes d'aluminium de la charpente de tri-coordination sont responsables de l'acidité de Lewis de la zéolithe. Cependant, ces espèces ne seront pas présentes dans la structure de la zéolithe sauf après une déshydroxylation poussée. Par conséquent, l'acidité de Lewis est probablement due aux espèces d'aluminium extra-réseau. [22]

I.8-3-La basicité :

Contrairement à ce qui est marqué sur les zéolites acides, la alcalinité d'une zéolithe pouvoir contre-poil des proportions encore élevés en alumine. En effet, le voisinage des atomes d'alumine est un messenger illimité de la alcalinité. Par exemple, une gloire AlOSiOAlO tube à des sites basaux forts pendant que AlOSiOSiOAlO transmis des sites

basaux de décence faiblard et moyenne. Cependant, les zéolithes ne sont pas que des enchaînements linéaux d'atomes et le labyrinthe icelui aboutissement un marché de alcalinité à flanc son essentielle topologie. [22]

I.9-Utilisation des zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins hydratés naturels et synthétiques dotés de propriétés d'absorption et d'échange d'ions. Ils ont trouvé de nombreuses utilisations différentes :

- **Industrie** comme catalyseur et absorbeur, eau purifiée pour éliminer l'ammoniac et les métaux lourds...
- Comme engrais dans **l'agriculture**, comme absorbeur d'excréments dans le bétail et comme additif alimentaire.
- Les applications **médicales** incluent l'utilisation dans les systèmes de filtration pour l'anesthésie ou la dialyse, et comme agent de contraste dans l'imagerie RMN.

Récemment, des poudres de zéolite externe se sont révélées être utilisées comme déodorants, agents antifongiques et bandages. L'utilisation orale de poudre de zéolite encapsulée enrichie de vitamines.

L'ingestion de zéolithe peut être considérée comme similaire à la consommation d'argile (sol). Il est considéré en médecine traditionnelle comme un remède contre diverses maladies. [23]

I.10-References bibliographique :

- [1]- Bourassa, Carolyne (2000). Étude de l'influence de la technologie des microparticules avec les zéolites sur le traitement d'une eau usée de désencrage. Mémoire. Trois-Rivières, Université du Québec.
- [2] -Broach, R.W., Jan, D.-Y., Lesch, D.A., Kulprathipanja, S., Roland, E. and Kleinschmit, P. (2012). Zeolites. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [3] -Masters, A. F., &Maschmeyer, T. (2011). *Zeolites – From curiosity to cornerstone. Microporous and Mesoporous Materials, 142(2-3), 423–438.*
- [4]-Colin S. Cundy and Paul A. Cox. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev.* 2003, 103, 663–701.
- [5]-Markovska, Irena. (2009). SYNTHETIC ZEOLITES - STRUCTURE, CLASIFICACION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS REVIEW. International Science conference 4th - 5th June 2009, Stara Zagora, BULGARIA.
- [6]- Claire DUCROT-BOISGONTIER-Synthèse directe et par nanomoulage de carbones à nanoporosité contrôlée- Université de Haute Alsace 2009.
- [7] - Ikenna C- Zeolite Synthesis, Characterization and Application Areas: A Review- *Int. Res. J. Environmental Sci* -2017
- [8]-Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid stateionics, 131(1-2), 175-188.*
- [9]- Pérez Pariente, Joaquín, and M^a MartínezSánchez. "Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications." (2011).
- [10] - Camila Gomes Flores. Synthesis and catalytic performance of metal-zeolite composite catalysts (2019) Porto, Alegre, Brazil.
- [11] - IZA – International Zeolite Association. <http://www.iza-structure.org>. Accessed 22 July 2017.
- [12] - Król, M. Natural vs. Synthetic Zeolites. *Crystals* **2020**, *10*, 622. <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>
- [13]-D.W.Breck,Zeolite molecular sieves ,Wiley,New York, 1974.

[14]-N.Tesa,B.Tyburce ,G. Joly, J. Chim. Phys. 88 (1991) 603.

[15]-Naik, Parimal. (2015). Re: What is the major difference between natural and synthesis zeolites?

[16]- SCOTT M.AUERBACH. KATHLEEN A.CARRADO. PRABIR K.DUTTA. HANDBOOK OF ZEOLITE SCIENCE AND TECHNOLOGY (2005).

[17] - Tebani, H. (2015). Elaboration et étude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de PbS incorporées dans la zéolithe Y.

[18] - Bogdan Harbuzaru. PREPARATION DE STRUCTURANTS ORGANIQUES ET LEURENGAGEMENT EN SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DEZEOLITHES. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2003.

[19] - Lama Itani. Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010.

[20]- Ana Rita MorgadoPrates. Hollow Beta zeolites: synthesis and impact of the hollow morphology on diffusion and catalysis. Catalysis. Université de Lyon, 2019.

[21]- Michel Guisnet et Fernando Ramôa Ribeiro. LES ZÉOLITHES UN NANOMONDE AU SERVICE DE LA CATALYSE. (2006).

[22]- Irène MAUPIN. ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DE MELANGES OXYDE/FAUJASITE POUR LE TRAITEMENT DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV) : CARACTERISATION – MOBILITE DE L'OXYGENE – OXYDATION (2011) p 51-56

[23]- Boranić M. (2000). Stolijecniktrebaznati o zeolitima [What a physician should know about zeolites]. *Lijecnickivjesnik*,12 2(11-12), 292–298.

Chapitre II

Généralités sur les liquides ioniques

II.1-Introduction :

Tout au long du 20^{ème} siècle, le « liquide ionique » (LI) n'était qu'un terme moderne pour décrire les sels fondus, c'est-à-dire les fusions à haute température.

De nos jours, le terme LI est presque universellement appliqué aux sels qui existent à l'état liquide à ou près de la température ambiante. Après la découverte des LI modernes,

L'intérêt scientifique et industriel pour ces liquides a commencé à croître de manière exponentielle [1] à cause de leurs propriétés intéressantes : une très faible pression de vapeur, une stabilité thermique et chimique élevée, une ininflammabilité et une capacité de solvant élevée. De plus, les propriétés solvantes de l'LI peuvent être ajustées en sélectionnant une combinaison cation/anion. En raison de ses caractéristiques uniques, les applications LIs ont été développées dans divers domaines. [2]

II.2-Histoire des liquides ioniques :

L'histoire des liquides ioniques remontant au **19^{ème}** siècle, La première observation documentée de liquides ioniques par les chimistes a été appelée «huile rouge» formée lors des réactions de Friedel-Crafts (La réaction du substrat aromatique benzène avec le chlorométhane électrophile naissant pour former du toluène.) [3]

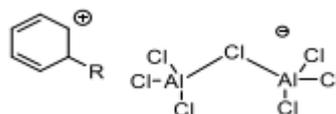


Fig. II.1. Structure de "l'huile rouge", intermédiaire de la réaction de Friedel-Crafts et d'heptachlorodialuminate[13]

En **1914**, Paul Walden recherchait des sels fondus liquides à des températures auxquelles il pouvait utiliser son équipement sans adaptations particulières. Il a donc découvert que $[\text{EtNH}_3] [\text{NO}_3]$ a un point de fusion de 12 °C. Mais la présente enquête révèle que $[\text{EtNH}_3]^+ (\text{NO}_2^-)$, un type similaire de sel ionique qui est liquide à température ambiante, a été synthétisé par **Sir P C Ray** trois ans plus tôt (en 1911) à Walden.[4]

Au début des années **1980**, le groupe de John Wilkes a introduit pour la première fois des cations 1,3-dialkylimidazolium dans des liquides ioniques sous la forme de liquides ioniques chlorure de 1alkyl3méthylimidazolium chlorure d'aluminium ($[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}] \text{Cl}-\text{AlCl}_3$, où

$n = 1-4$), $[C_2C_{1im}]^+$ étant préféré car il a donné des liquides ioniques avec les meilleures propriétés de transport. Ces cations sont devenus de loin les plus populaires pour la fabrication de liquides ioniques.[5] Une autre contribution de Wilkes sur les liquides ioniques à base de 1éthyl3méthylimidazolium stables à l'air et à l'eau en 1992 est considérée par la plupart comme inaugurant une nouvelle phase dans le développement des liquides ioniques [6].

En 2004, Jim Davis a inventé le terme (TaskSpecificIonicLiquid) (TSIL). Ces liquides ioniques diffèrent du concept de liquides ioniques en tant que «solvants de conception» en contenant un groupe fonctionnel qui est lié de manière covalente à l'un ou aux deux ions d'autres liquides ioniques courants pour le salage, ce qui entraîne une compatibilité qui réagit avec des substrats solubles dans des conditions spécifiques manières (Davis 2004) [7]. Ces liquides ioniques ont été explorés pour leur potentiel dans une variété d'applications. [8]

II.3-Définition :

Les liquides ioniques sont des sels qui se dissolvent à température ambiante et leur point de fusion doit être inférieur à environ 30 degrés Celsius. Ils ressemblent à des liquides légèrement visqueux classiques, mais ne sont composés que d'ions. Les liquides ioniques ont une structure complètement différente des solvants moléculaires classiques.

Les propriétés physico-chimiques d'un solvant dépendent des interactions entre ses molécules constitutives. S'il existe une forte interaction entre les molécules du solvant, le solvant est dit polaire, comme l'eau, le méthanol, l'éthanol, le formamide. Si les interactions intramoléculaires sont faibles, il existe des solvants légèrement polaires ou non polaires tels que l'heptane, les éthers de pétrole et les méthyl t-butyl éthers. [9]

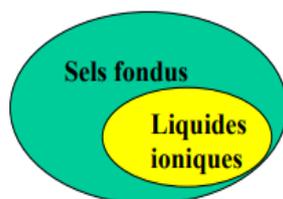
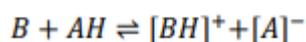


Figure II.2 : Les LI, un sous-ensemble des sels fondus [10]

II.4-Types des liquides ioniques :**II.4-1-Liquides ioniques protiques :**

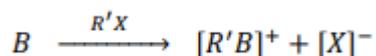
Les liquides ioniques protiques sont formées à partir d'une combinaison d'acides de Bronsted et de bases de Bronsted. Ce sont des molécules qui peuvent donner et donner des protons, respectivement. Par conséquent, la caractéristique de **PIL** est un proton échangeable, qui est généralement lié à un cation. En conséquence, il existe un équilibre entre les acides et les bases et leurs formes neutres. [11]

La synthèse des **PIL** est réalisée par le transfert d'un proton d'un acide de Bronsted vers une base de Bronsted,[12] selon le modèle de réaction chimique suivant :

**II.4-2-Liquides ioniques aprotiques :**

Les liquides ioniques dits aprotiques (appelés **AIL** pour **A**protonic **I**onic **L**iquids) représentent une très large gamme de liquides ioniques, c'est-à-dire des liquides ioniques qui n'ont pas la capacité de se substituer aux protons. Cette distinction est généralement faite au niveau du cation. Contrairement au PIL, les cations n'ont pas de protons mobiles. Par conséquent, il n'y a pas de forme neutre en équilibre avec les anions et les cations qui composent uniquement le liquide ionique. [11]

L'**AIL** est généralement synthétisé en deux étapes. La première consiste à former le cation désiré, par division quaternaire d'un atome d'azote ou de phosphore d'une base de Lewis et d'un halogénoalcane :



Une deuxième étape pourrait être une réaction supermoléculaire pour échanger l'halogénure par un autre anion souhaité,[12] par exemple à partir d'un sel métallique :

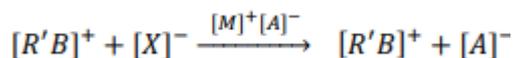
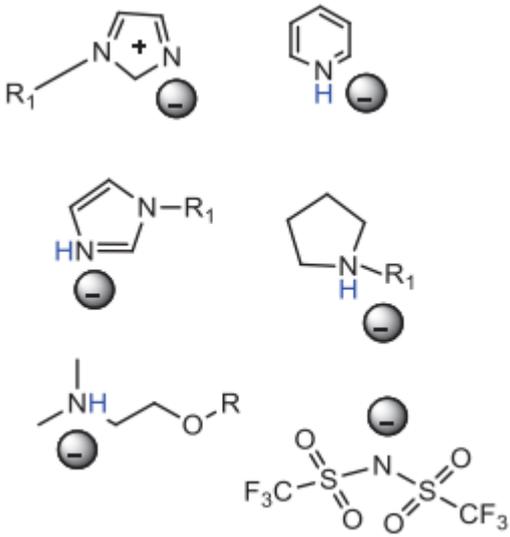
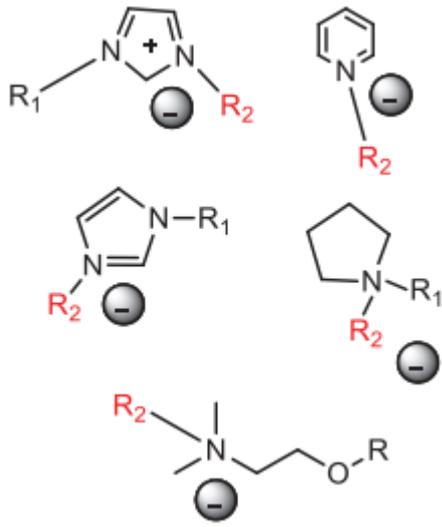


Tableau II.1: Types d'LI's aprotiques et protiques [14]

LI protique	LI aprotique
	
<p>R1 – différents groupes alkyle</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ plus simple et moins cher à synthétiser (pas de sous-produits) ▪ fluidité et conductivité élevées ▪ points de fusion bas ▪ adapté aux piles à combustible 	<p>R1, R2 – différents groupes alkyle</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ plus coûteux et compliqué (réactions en plusieurs étapes) ▪ faible fluidité et conductivité ▪ points de fusion élevés ▪ adapté aux batteries au lithium

II.5-Synthèses des LI's :

Différentes voies de synthèse des LI's sont décrites, chacune d'entre elles présentant des avantages et des inconvénients :

- **(Voie A) Échange métathétique d'anion :**

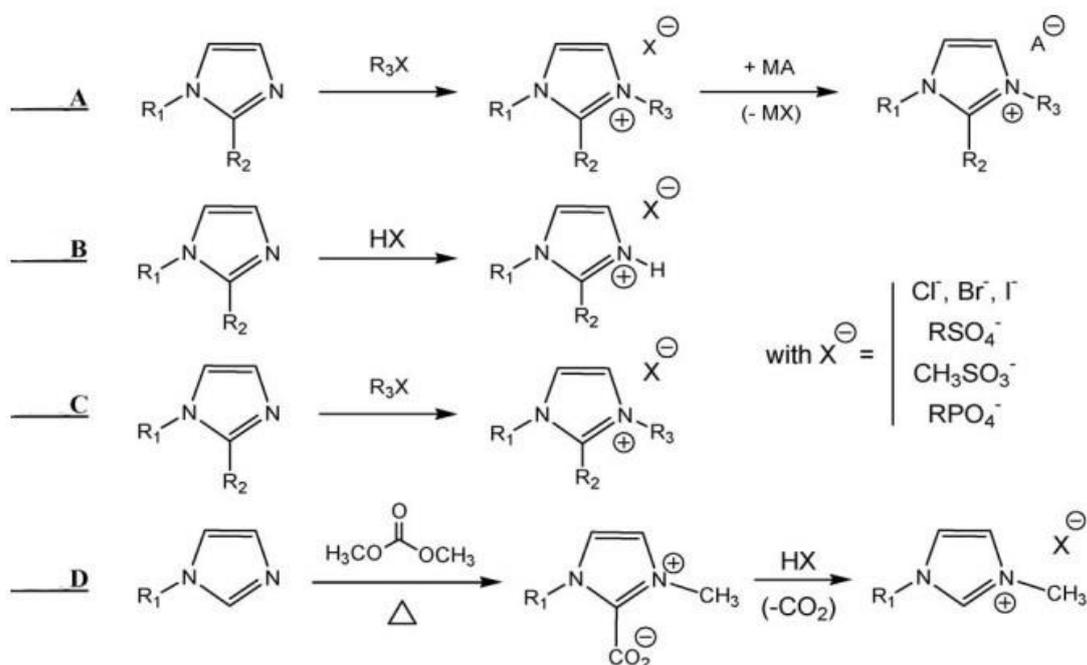
C'est probablement la voie la plus utilisée pour la synthèse des LI's. La production d'alkylimidazole est industrielle. L'échange métathétique d'anions produit souvent des sous-produits halogénures (MX) qui peuvent être difficiles à éliminer par filtration en particulier pour les LI's hydrophiles.

- **(Voie B) Neutralisation de base par les acides de Brønsted ou (voie C) alkylation directe d'alkylimidazole:**

Cette voie est intéressante car elle évite la présence d'halogénure (efficacité atomique). Cependant, dans le cas de la réaction directe de l'acide de Brønsted (HX), il peut être difficile d'obtenir des LI de haute pureté. Des traces d'alkylimidazole ou d'acide peuvent être présentes dans les LI finales. La réaction d'alkylation est limitée à la réactivité et à la disponibilité des agents alkylants. Cette méthode a été décrite pour la préparation d'IL à base de sulfate, de phosphate ou de sulfonate.

- **(Voie D) La voie des carbonates:**

L'utilisation du diméthylcarbonate (DMC) comme agent de méthylation propre pour remplacer les halogénures d'alkyle s'est avérée être une nouvelle voie intéressante pour éviter la présence d'halogénure et d'autres sous-produits. [15]



Schème II.3: Voie générale de synthèse des IL [16]

II.6-Propriétés des LIs :

II.6-1-Point de fusion :

Les données doivent être considérées avec prudence car les points de fusion de nombreux LI peuvent être incertains car ils peuvent subir un refroidissement excessif et en raison de la présence potentielle d'impuretés.

II.6-2-Volatilité :

Pour les LI typiques, les températures d'ébullition normales (T_b), qui sont en corrélation avec leur pression de vapeur à 1 atmosphère, ne peuvent pas être déterminées expérimentalement car les LI se décomposent à une température plus basse. Il a néanmoins été rapporté que les LI peuvent être distillées à 200–300 °C mais sous pression significativement réduite et à très faible vitesse de distillation (<0,01 g h⁻¹). [17]

II.6-3-Stabilité thermique et chimique :

Le début de la décomposition thermique calculé à partir d'une analyse thermogravimétrique rapide (ATG) indique une stabilité thermique élevée pour de nombreux LI, généralement > 350 °C. Cependant, des valeurs inférieures sont trouvées pour la stabilité à long terme, ce qui est important à prendre en compte lorsque les LI sont utilisés dans des processus catalytiques. Les LI de phosphonium avec des anions [NTf₂]⁻ ou [N(CN)₂]⁻ se décomposent complètement en produits volatils en une seule étape. Les produits de dégradation indiquent qu'un processus d'élimination de Hofmann et/ou des réactions de désalkylation se produisent. Au contraire, les LI à base de cations azotés ne se décomposent pas complètement et génèrent des résidus carbonisés (les groupes cyano sont sujets à la polymérisation). [18]

II.6-4-Conductivité :

La conductivité électrique des LI est une propriété intéressante à considérer car les LI peuvent agir à la fois comme solvants et comme électrolytes dans les réactions électrochimiques. LI a une large gamme de conductivité de 0,1 à 20 mS cm⁻¹. En général, une conductivité plus élevée est trouvée pour les LI à base d'imidazolium que pour la conductivité à base d'ammonium. De nombreux facteurs peuvent affecter leur conductivité électrique, tels

que la viscosité, la densité, la taille des ions, la division de charge anionique, ainsi que l'agrégation et le mouvement des ions. [19]

II.6-5-Toxicité:

Certaines études l'ont fait, mais la toxicité du LI est actuellement mal connue. Une entreprise qui évalue les propriétés toxicologiques. Trouve que, plus la chaîne alkyle est longue, plus l'imidazolium est toxique. [10]

II.6-6-Viscosité:

La viscosité des LI peut affecter les propriétés de transport telles que la diffusion et peut être un problème dans les applications catalytiques pratiques. Il joue un rôle majeur dans les opérations de brassage, de mélange et de pompage. La viscosité de nombreux LI est relativement élevée par rapport aux solvants conventionnels, un à trois ordres de grandeur plus élevée. [20]

II.6-7-Densité :

La densité des liquides ioniques (notée ρ) est le plus souvent mesurée par analyse gravimétrique. La densité est la propriété physico-chimique la moins ambiguë déterminée. Pour les liquides ioniques composés de cations imidazolium, la masse volumique à 25°C est typiquement de 0,9-1,6 kg.m³. [21]

II.7-Applications des liquides ioniques :

Les liquides ioniques d'aujourd'hui ont de nombreuses utilisations dans diverses sciences et technologies, brièvement décrites :

- comme solvants pour les réactions chimiques et l'extraction liquide/liquide. [22]
- comme milieux réactionnels pour la catalyse organique et inorganique, par exemple dans la conversion de la biomasse, la production de produits chimiques fins (pharmaceutiques, additifs alimentaires, pesticides), l'alkylation Friedel-Krafts de composés dérivés du pétrole. [22]
- En tant qu'électrolyte pour les dispositifs électrochimiques tels que les cellules solaires à colorant, il a la capacité d'empêcher les fuites d'électrolyte et de former des gels à base d'LI sans perte de conductivité. [23]

- comme fluides caloporteurs, seuls ou comme support liquide pour divers types d'objets de taille nanométrique, grâce à une meilleure capacité thermique que les fluides caloporteurs disponibles dans le commerce, et l'avantage de supporter des températures élevées sans s'évaporer ni se décomposer. [24]
- comme lubrifiants, notamment les tétrafluoroborates d'alkylimidazolium et les liquides ioniques de trialkylammonium, utilisés pour réduire les frottements dans les applications à vide poussé et à haute température grâce à leur résistance à l'évaporation. [25]
- en tant que composants de systèmes membranaires pour la séparation et le stockage du CO₂. [26]

II.8-Référence :

- [1] Torimoto, T., Tsuda, T., Okazaki, K., & Kuwabata, S. (2010). *New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. Advanced Materials*, 22(11), 1196–1221.
- [2] Lemus, J., Palomar, J., Gilarranz, M.A. *et al.* Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports. *Adsorption* 17, 561–571 (2011).
- [3] Wilkes, J. S. (2002). *A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. Green Chemistry*, 4(2), 73–80. doi:10.1039/b110838g
- [4] Ghosh, R. Discovery of Room Temperature Ionic Liquid. *Reson* 26, 241–244 (2021).
- [5] Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., & Hussey, C. L. (1982). *Dialkylimidazoliumchloroaluminatemelts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. Inorganic Chemistry*, 21(3), 1263–1264. doi:10.1021/ic00133a078
- [6] Wilkes, J. S., & Zaworotko, M. J. (1992). *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965. doi:10.1039/c39920000965
- [7] H. Davis, Jr., J. (2004). *Task-Specific Ionic Liquids. Chemistry Letters*, 33(9), 1072–1077. doi:10.1246/cl.2004.1072
- [8] Welton, T. (2018). *Ionic liquids: a brief history. Biophysical Reviews*, 10(3), 691–706. doi:10.1007/s12551-018-0419-2
- [9] Berthod, Alain & Carda-Broch, Samuel. (2004). Uses of ionic liquids in chemical analysis. *L'Actualité chimique*. 24-30.
- [10] Gutel, Thibaut. (2007). Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique.
- [11] Antonin Pardon. Sonder la structuration de liquides ioniques par optique non-linéaire : du volume à l'interface liquide-liquide. Physique [physics]. Université de Lyon, 2021.
- [12] Angélique MARIE (2020) . Liquides ioniques aprotiques et protiques : effets d'interface dans les ionogels à base de silice

[13] Julie Harmand. Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2008.

[14] AlinaVashchuk. Synthèse, structure et propriétés de polycyanurates réticulés et de matériaux nanoporeux générés en utilisant des liquides ioniques. Autre [cond-mat.other]. Université Paris-Est; Institut de la Chimie Macromoléculaire de Kiev (Ukraine), 2019. Français.

[15] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., &Morvan, D. (2010). *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1–56. doi:10.1016/j.apcata.2009.10.008

[16] Yinghuai, Z. et al., 2011, 'Ionic Liquids in Catalytic Biomass Transformation', in S. Handy (ed.), *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, IntechOpen, London. 10.5772/20451

[17] Earle, M. J., Esperança, J. M. S. S., Gilea, M. A., Canongia Lopes, J. N., Rebelo, L. P. N., Magee, J. W., ... Widegren, J. A. (2006). *The distillation and volatility of ionic liquids. Nature*, 439(7078), 831–834. doi:10.1038/nature04451

[18] Bhatt, A. I., Bond, A. M., MacFarlane, D. R., Zhang, J., Scott, J. L., Strauss, C. R., ... Kalcheva, S. V. (2006). A critical assessment of electrochemistry in a distillable room temperature ionic liquid, DIMCARB. *Green Chem.*, 8(2), 161–171. doi:10.1039/b512263e

[19] Hapiot, P., &Lagrost, C. (2008). *Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. Chemical Reviews*, 108(7), 2238–2264. doi:10.1021/cr0680686

[20] Fröba, A. P., Kremer, H., &Leipertz, A. (2008). *Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO4], [EMIM][NTf2], [EMIM][N(CN)2], and [OMA][NTf2] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. The Journal of Physical Chemistry B*, 112(39), 12420–12430. doi:10.1021/jp804319a

[21] Guillaume LE ROUZO, Christine LAMOUREUX, Gilles MOUTIERS (2010) CONTRIBUTION À LA CARACTÉRISATION DES LIQUIDES IONIQUES À TEMPÉRATURE AMBIANTE SOUS L'EFFET DES RAYONNEMENTS IONISANTS

[22] Marianna Mamusa. Colloidal interactions in ionic liquids. Theoretical and/or physical chemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.

[23] Yang, H., Yu, C., Song, Q., Xia, Y., Li, F., Chen, Z., ... Huang, C. (2006). *High-Temperature and Long-Term Stable Solid-State Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells by Self-assembly*. *Chemistry of Materials*, 18(22), 5173–5177. doi:10.1021/cm061112d

[24] Bridges, N. J., Visser, A. E., & Fox, E. B. (2011). *Potential of Nanoparticle-Enhanced Ionic Liquids (NEILs) as Advanced Heat-Transfer Fluids*. *Energy & Fuels*, 25(10), 4862–4864. doi:10.1021/ef2012084

[25] Bermúdez, M.-D., Jiménez, A.-E., Sanes, J., & Carrión, F.-J. (2009). *Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids*. *Molecules*, 14(8), 2888–2908. doi:10.3390/molecules14082888

[26] Hudiono, Y. C., Carlisle, T. K., Bara, J. E., Zhang, Y., Gin, D. L., & Noble, R. D. (2010). *A three-component mixed-matrix membrane with enhanced CO₂ separation properties based on zeolites and ionic liquid materials*. *Journal of Membrane Science*, 350(1-2), 117–123. doi:10.1016/j.memsci.2009.12.018

Chapitre III

**Méthodes de synthèse et techniques
de caractérisations**

Ce chapitre vise à présenter les méthodes de préparation des matériaux utilisées dans cette étude ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des échantillons préparés.

III-1. Introduction :

Les zéolithes sont des matériaux poreux extrêmement bien connus avec des applications "traditionnelles" en catalyse, échange d'ions et séparation de gaz. Au cours des 10 dernières années environ, il y a cependant eu un intérêt croissant pour le développement de ces solides poreux dans de nouveaux domaines - ce que Davis appelle des applications "émérgentes". [1]

Yan et ses collègues ont rapporté une méthode relativement nouvelle de synthèse de zéolithe qui utilise des liquides ioniques au lieu de l'eau comme solvant. L'une des propriétés des liquides ioniques est qu'ils ont peu ou pas de volatilité, ce qui signifie que même à des températures élevées, ils ne produisent pas de pression autogène, permettant ainsi de préparer des zéolithes à pression ambiante. [2]

III.2.Méthodes expérimentales :

Dans ce chapitre nous avons traité la zéolithe ZSM-5 pour améliorer ces propriétés structurales.

A/ 1 ère Partie : Fonctionnalisation de zéolithe ZSM-5 par un liquide ionique dicationique iodure de bis-méthyl imidazolium ($[\text{V}(\text{CH}_2)_3\text{IM}_2^+][2\text{I}^-]$) avec une structure présentée dans la figure III.1

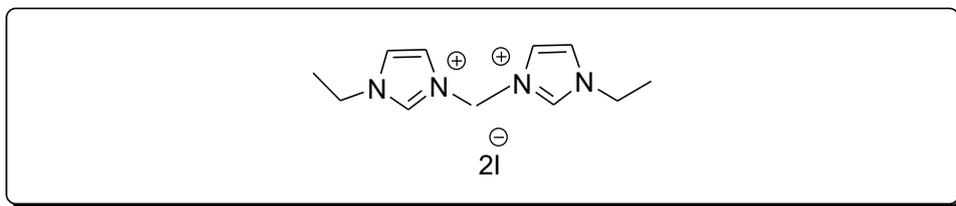


Figure III.1 : Iodure de bis-méthyl imidazolium ($[\text{V}(\text{CH}_2)_3\text{IM}_2^+][2\text{I}^-]$) [3]

Les produits chimiques utilisés dans cette partie étaient :

- Zéolithe ZSM-5 (10g)
- Liquide ionique di-cationique (0.5g)
- L'eau distillée (40 ml)

La procédure de préparation des zéolithes a été consistée à prendre **10g** de zéolithe brute dans un erlenmeyer avec **0.5g** de LIDC dissous dans **40ml** de l'eau distillée, sous une agitation par un secoueur à vitesse **340** pendant **1h** après a vitesse **120** pendant **24h**. (Figure III.2)



Figure III.2 : Agitation de la suspension avec un secoueur

Lorsque le temps nécessaire s'est écoulé, on filtre le mélange par filtration classique : on place l'entonnoir de manière stable au-dessus de l'erlenmeyer qui va recevoir le filtrat ; Ensuite, on met un papier filtre correctement plié dans l'entonnoir et on introduit le mélange hétérogène dans le filtre, puis on attend que la phase liquide descende dans la fiole conique.



Figure III.3 : Filtration classique de mélange

Ensuite, une étape de séchage dans l'étuve à 40°C pendant 72 heures.



Figure III.4 : Produit obtenu après filtration

B/ Dans la 2^{ème} partie de ce travail, modification de zéolithe ZSM-5 par un liquide ionique [EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻] 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium dihydrogenophosphate de structure décrite dans la figure III.5

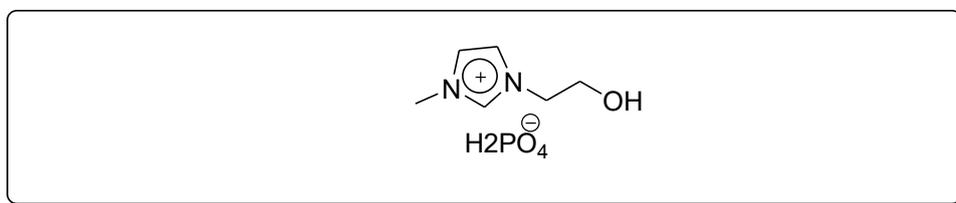


Figure III.5 : dihydrogénophosphate 1-(hydroxyéthyl)-3-methylimidazolium
[EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻] [4]

Dans cette partie nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

- Zéolithe **ZSM-5** (10g)
- Liquide ionique [EtOHMIM⁺] [H₂PO₄⁻] (2ml)
- L'eau distillée (20 ml)

La procédure de modification des zéolithes a été consistée à prendre **10g**de zéolithe brute dans un ballon avec **2ml** de LI $[\text{EtOHMIM}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ et **20ml** de l'eau distillée, puis mettez-le dans chauffe-ballon sous agitation à **80°C** pendant **2h**. (Figure III.6)



Figure III.6 : Image représentative de la méthode de synthèse

Suivant la même méthode de récupération que la première partie, lorsque le temps de la synthèse nécessaire écoulé, on filtre le mélange. Ensuite, un séchage dans l'étuve à **70°C** pendant **24heures**.

III.3.Caractérisation :

Dans ce travail des différentes techniques de caractérisation structurale des zéolithes et des zéolithes modifiés par des liquides ioniques tels que : la diffraction des rayons X (**DRX**) et la spectroscopie infrarouge (**FTIR**)

III.3.1 : Diffraction des rayons X :

III.3.1.1.Principe :

La diffraction des rayons X est maintenant une technique courante pour l'étude des structures cristallines et de l'espacement atomique. La diffraction des rayons X est basée sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Ces rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, aligné pour se concentrer et dirigés vers l'échantillon. [5]

Si la condition satisfait à la loi de Bragg, l'interaction du rayon incident avec l'échantillon provoque une interférence constructive (et des rayons diffractés).

$$\text{Loi de Bragg : } 2d \sin \theta = n \lambda$$

Où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde des rayons X, d est l'espacement interplanaire générant la diffraction et θ est l'angle de diffraction.

III.3.2 La spectroscopie infrarouge :

III.3.2.1.Principe :

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'une des techniques spectroscopiques les plus couramment utilisées par les chimistes organiques et inorganiques. Simplement, il s'agit de la mesure d'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon positionné sur le trajet d'un faisceau IR. L'objectif principal de l'analyse spectroscopique IR est de déterminer les groupes fonctionnels chimiques dans l'échantillon. Différents groupes fonctionnels absorbent les fréquences caractéristiques du rayonnement IR. En utilisant divers accessoires d'échantillonnage, les spectromètres IR peuvent accepter une large gamme de types d'échantillons tels que les gaz, les liquides et les solides. Ainsi, la spectroscopie IR est un outil important et populaire pour l'élucidation structurale et l'identification des composés. [7]

III.3.2.2.Domaine IR :

Il est utile de diviser la région infrarouge en trois sections ; infrarouge proche, moyen et lointain. [8]

Région	Gamme de longueurs d'onde (μm)	Plage de nombres d'onde (cm^{-1})
Proche	7.78-2.5	12800-4000
Moyen	2.5-50	4000-200
Lointain	50-1000	200-10

Tableau III.3.1.Les régions de spectroscopie IR

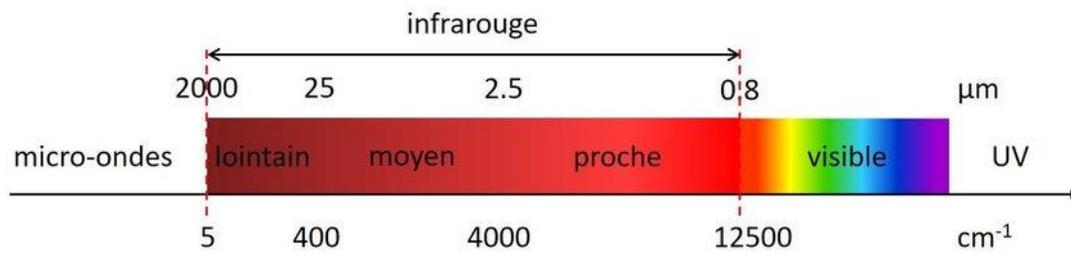


Figure III.7 : Gamme des fréquences infrarouge dans le spectre électromagnétique [9]

III.3.2.3. Cas de l'ATR/FTIR :

Dans la spectroscopie ATR-FTIR, l'accessoire ATR est utilisé pour mesurer les changements qui se produisent dans un faisceau IR réfléchi en interne lorsque le faisceau entre en contact avec un échantillon. En principe, un faisceau IR est dirigé vers un cristal optiquement dense avec un indice de réfraction élevé [tel que le diamant, le sélénure de zinc (ZnSe) et le germanium] à un certain angle, comme illustré à la (figure III.8) [10].

Comme on peut le voir sur la figure III.8, le faisceau infrarouge entre en contact avec le cristal ATR et produit de multiples réflexions internes, ce qui crée plus tard une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal. L'échantillon en contact avec l'onde évanescente absorbera l'énergie de l'onde et par conséquent l'onde évanescente sera atténuée [11].

Le faisceau atténué sera réfléchi vers le cristal, puis sortira par l'extrémité opposée du cristal et sera dirigé vers le détecteur du spectromètre IR. Le détecteur enregistre le faisceau IR atténué sous la forme d'un signal d'interférogramme, qui peut ensuite être utilisé pour générer un spectre IR.

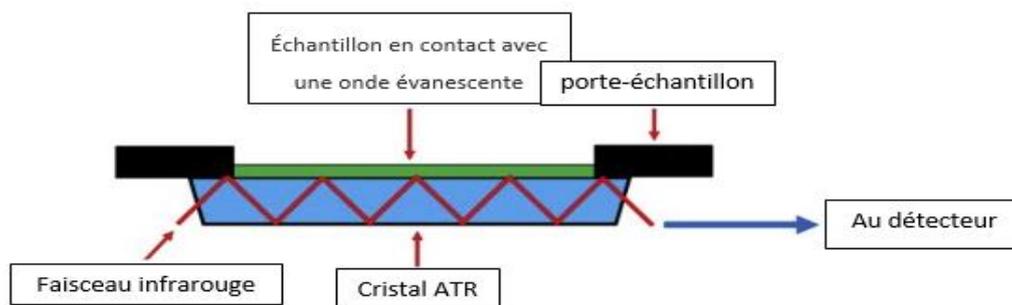


Figure III.8 : Système de réflexion totale atténuée à réflexion multiple

III.3.2.4. Les Avantages de cette technique :

- Préparation minimale de l'échantillon : placez l'échantillon sur le cristal et collectez les données. [12]
- Mise à jour rapide et nettoyage facile, retirez simplement l'échantillon et nettoyez la surface du cristal. [12]
- Analysez les échantillons dans leur état naturel, sans qu'il soit nécessaire de les chauffer, de les granuler ou de les broyer pour obtenir des spectres. [12]
- Idéal pour les échantillons épais ou très absorbants, idéal pour les échantillons difficiles à perméables tels que le caoutchouc noir. [12]

III.4. Dispositifs expérimentaux :

III.4.1. Les conditions expérimentales :

- Laser déflectueux : Nd YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme)
- Longueur d'onde d'excitation : 1 064 nm avec une intensité de 300 mW
- Détecteur : diode au germanium
- Résolution spectrale : 1 cm⁻¹
- Nombre de numérisations : 8



Figure III.9 : Spectromètre Agilent technologies Cary 630 FTIR

Remarque : Les mesures IR ont été effectuées à l'Université de Tissemsilt, Algérie.

III.5 : Résultats expérimentaux et interprétation

III.5.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Dans la figure III.10 sont présentés le diffractogramme des rayons X de la zéolithe ZSM-5 et zéolithe modifiée. Les principaux pics DRX de zéolithe qui sont très intenses, néanmoins d'autres raies de très faible intensité sont observées, ce qui prouve que le solide est pur et bien cristallisé. Le spectre avait quelques pics nets à 2θ égale 6, 11, 16, 21, 24, 32

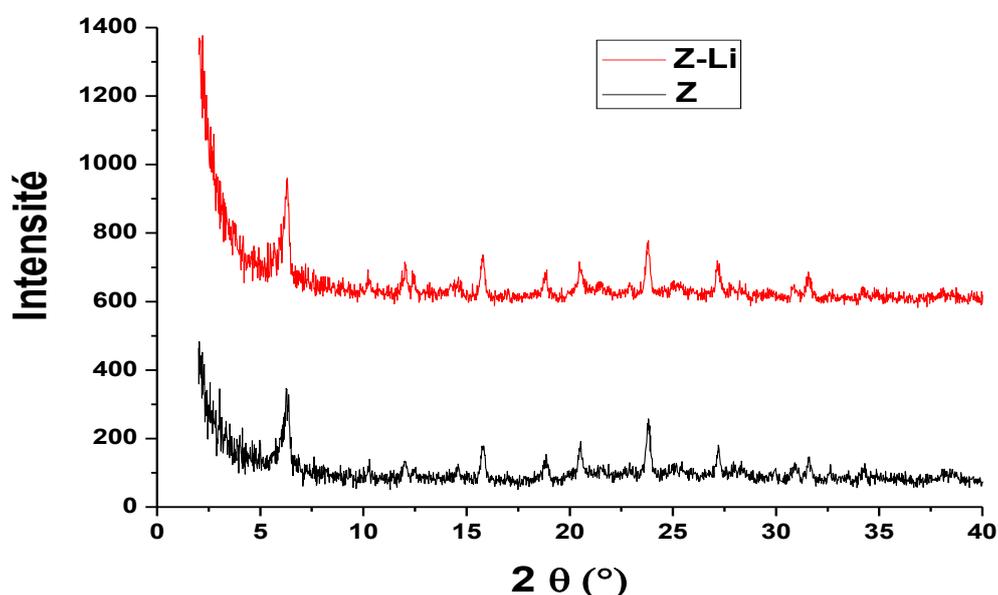


Figure III.10: Spectres DRX de la zéolithe et zéolithe modifiée

Remarque : La caractérisation DRX a été faite dans le laboratoire synthèse et catalyse de Tiaret (LSCT)

Remarque : Après la modification avec LIDC, aucune raie supplémentaire n'est observée. Ce qui prouve que la structure de la zéolithe est préservée et le liquide ionique n'est pas inséré sur la surface de zéolithe.

III.5.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre IRTF de zéolithe (figure III.11) révèle la présence des bandes suivantes :

La large bande observée à 1014 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si [6]. Le pic de faible intensité observé à 912 cm^{-1} est attribué au mode de déformation Si-O-

Al[6]. Une large bande à 3450 cm^{-1} est attribuée au $\nu(\text{OH})$ de l'eau et de réseau, et un pic à 1638 cm^{-1} attribué aux vibrations de déformation de l'eau ou de réseau (δOH) [6].

On remarque qu'il n'y a pas de modification de la structure de zéolithe après la fonctionnalisation par le liquide ionique $[\text{V}(\text{CH}_2)_3\text{IM}_2^+]$ $[\text{2I}^-]$ (figure III.12).

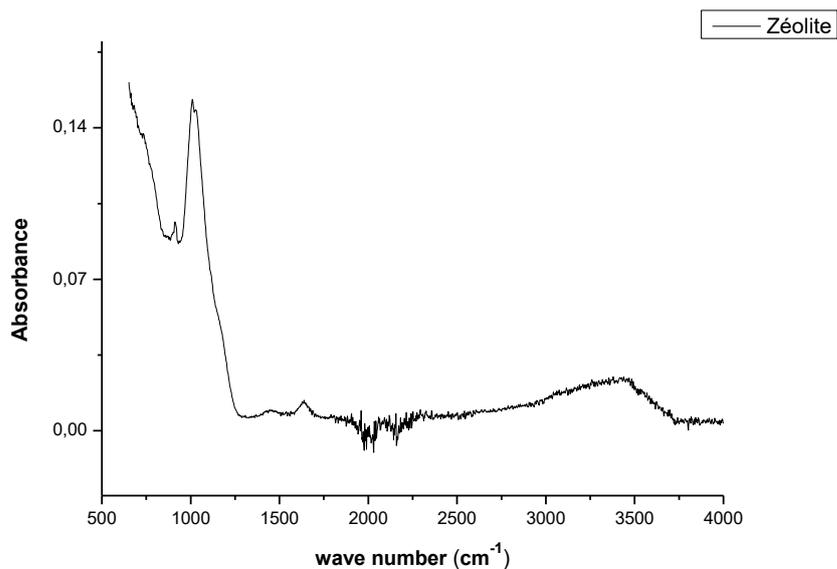


Figure III.11 : spectre FTIR de zéolithe brute

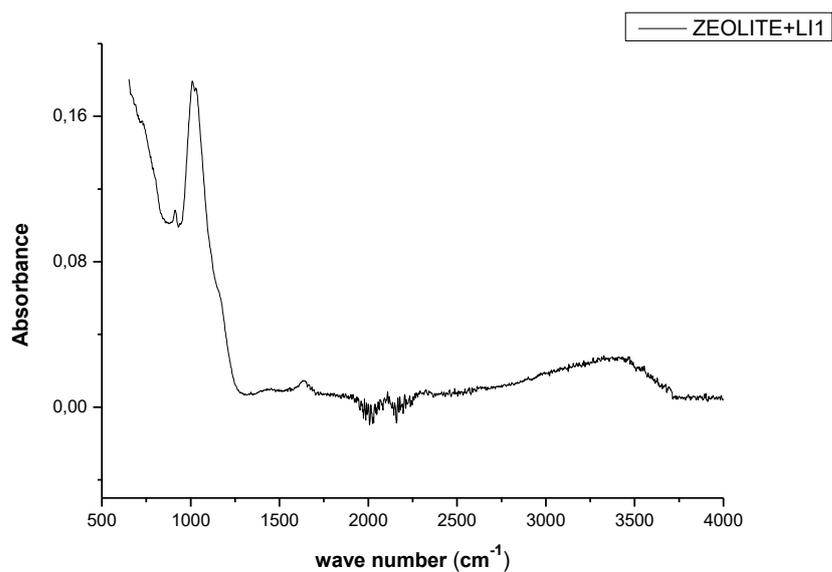


Figure III.12 : spectre FTIR de zéolithe modifier avec LIDC

Conclusion :

Le spectre DRX de la zéolithe modifiée et le spectre FTIR montre qu'il n'y a pas de modification, ce qui prouve que la structure de la zéolithe est préservée et le liquide ionique n'est pas inséré sur la surface de zéolithe.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous allons présenter les spectres infrarouges de nos échantillons, zéolithe brut, liquide ionique [EtOHMIM⁺] [H₂PO₄⁻] et zéolithe modifié avec LI.

La figure III.13 de spectre IRTF du [EtOHMIM⁺] [H₂PO₄⁻] montre un pic d'absorption à 3360 cm⁻¹ attribué au mode d'étirement de la liaison O-H [13,4]. Les faibles bandes à 3160 et 2975 cm⁻¹ correspondent à la vibration d'élongation de ν_{CH} de cycle imidazole NC(H)NCH et la vibration d'élongation asymétrique CH₃(N)HCH respectivement [14,15]. Les deux bandes situées à 1631 et 1569 cm⁻¹ sont assignées aux vibrations d'élongation ν(C=C)/ν(N=C-N) et ν(CH₂(N)/CH₃(N)CN) [14,15, 13, 4].

Les bandes situées entre 1363 et 1459 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de déformation δ(CH) [2]. Les deux bandes situées vers 1346 et 1339 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation ν(C-C) [4]. La bande à 1170 cm⁻¹ est assignée à la vibration d'élongation CH₂(N) et CH₃(N)CN / ν(C-C) [4]. Les bandes entre 1110 et 1089 sont attribuées aux vibrations d'élongation ν(C-C) tandis que la bande située à 1069 cm⁻¹ est due la vibration d'élongation ν(C-O) [4].

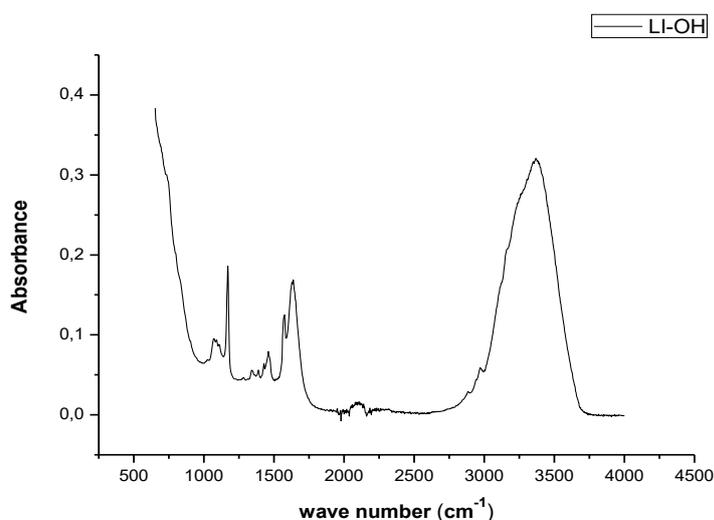


Figure III.13 : spectre IRTF de LI [EtOHMIM⁺] [H₂PO₄⁻]

Le spectre IRTF de zéolite (**figure III.14**) révèle la présence des bandes suivantes :

La large bande observée à 1014 cm^{-1} est dû à la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si [6]. Le pic de faible intensité observé à 912 cm^{-1} est attribué au mode de déformation Si-O-Al [6]. Une large bande à 3450 cm^{-1} est attribuée au ν (OH) de l'eau et de réseau, et un pic à 1638 cm^{-1} attribué aux vibrations de déformation de l'eau ou de réseau (δ OH) [6].

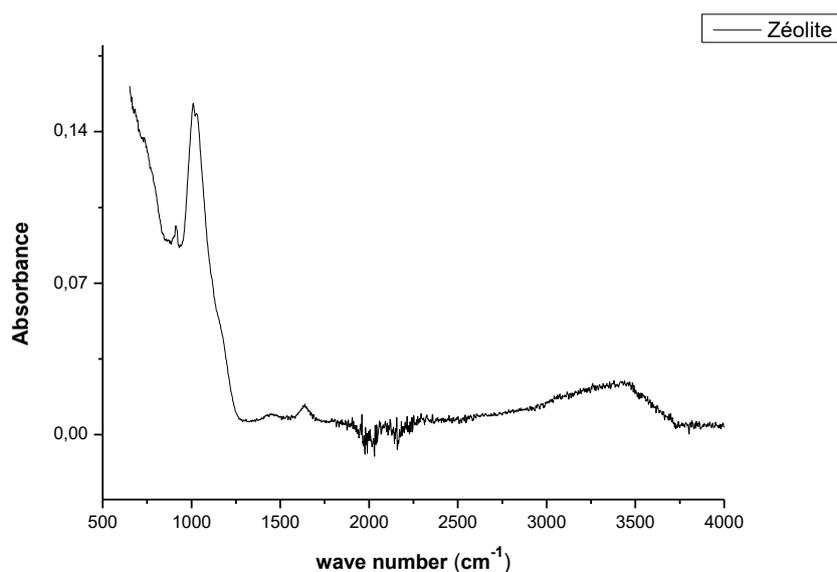


Figure III.14 : Le spectre IRTF de zéolithe ZSM-5 brute

D'autre part, le spectre IRTF de zéolithe modifié par le liquide ionique [EtOHMIM⁺][H₂PO₄⁻] (ZIO-LiOH) montre des bandes caractéristiques de liquide ionique et zéolithe (**figure III.15**).

Le pic à 1079 cm^{-1} est dû à la bande ν (Si-O-Si) [6]. Les pics à 1388 , 1429 et 1460 cm^{-1} sont attribués à des vibrations de déformation δ (CH) [4]. Le pic à 1280 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C-C et les bandes situées entre 1573 et 1681 cm^{-1} sont dû à l'élongation de la liaison ν (C=C)/ ν (N=C-N) de cycle imidazole [4]. Les faibles bandes situées entre 2876 et 2969 cm^{-1} sont assignés aux vibrations d'élongation de la liaison CH [4]. Les deux bandes vers 3102 et 3153 cm^{-1} sont assignés à la vibration d'étirement ν CH de cycle imidazole [4].

A la fin, La large bande à 3380 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison OH de liquide ionique [4].

On remarque après la modification un décalage de la bande Si-O-Si à 1014 cm^{-1} au 1080 cm^{-1} . [16]

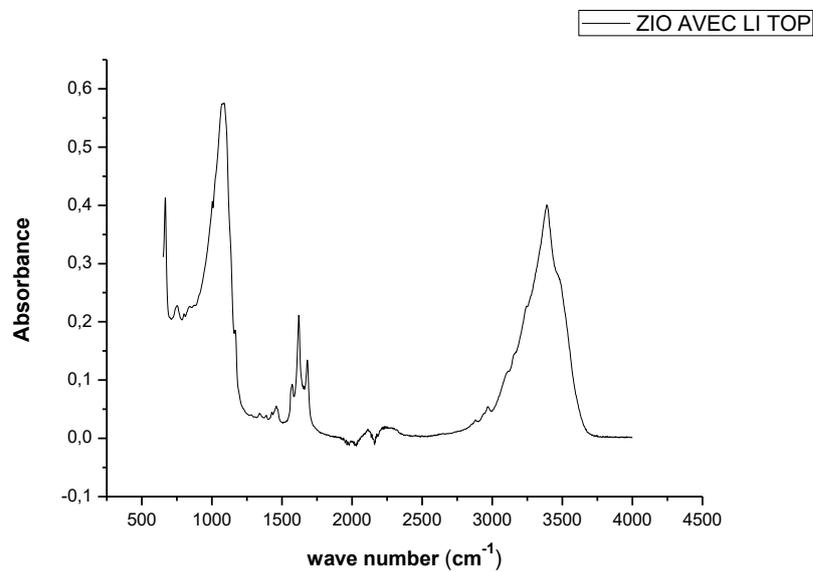


Figure III.15 : spectre IRTF de zéolithe modifier avec LI [EtOHMIM⁺] [H₂PO₄⁻]

Conclusion :

Nous avons observés dans le spectre FTIR un décalage de la bande Si-O-Si à 1014 cm^{-1} au 1080 cm^{-1} , signifié que notre liquide ionique est déposé sur la surface de zéolithe et on ne parle pas qu'il y a des interactions.

Conclusion

III.6. Conclusion générale :

Notre première partie expérimentale avait pour objectif l'obtention d'une zéolithe ZSM-5 modifiée par le liquide ionique **iodure de bis-méthyl imidazolium** $[V(CH_2)_3IM_2^+]$ **[2I-]**, ainsi que leurs caractérisations. Le spectre **DRX** de la zéolithe modifiée et le spectre **FTIR** montre qu'il n'y a pas de modification.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons modifié notre zéolithe avec un liquide ionique **dihydrogénophosphate 1-(hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium** $[EtOHMIM^+]$ **$[H_2PO_4^-]$** . Nous avons observé dans le spectre FTIR un décalage de la bande Si-O-Si à 1014 cm^{-1} au 1080 cm^{-1} , signifiant que notre liquide ionique est déposé sur la surface de zéolithe et on ne parle pas qu'il y a des interactions.

A la fin de notre étude après toutes les analyses et les observations confirment que le mode opératoire n'est pas adéquat pour ce type de synthèse, il faut faire avec un autre solvant que l'eau (l'éthanol, toluène ...) ou il faut ajouter un intermédiaire comme mentionné dans la littérature tel que 3-chloropropyl triéthoxysilane Ou on change le liquide ionique.

Références

bibliographiques :

[1] Davis, M. E. (2002). *Ordered porous materials for emerging applications*. *Nature*, 417(6891), 813–821. doi:10.1038/nature00785

[2] Morris, R. E. (2008). *Ionic Liquids and Microwaves—Making Zeolites for Emerging Applications*. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(3), 442–444. doi:10.1002/anie.200704888

[3] Boumediene, Haddad & Moumene, Taqiyeddine & Villemin, Didier & Lohier, Jean-François & BELARBI, El Habib. (2016). Bis-methyl imidazolium methylenebis(trifluoromethanesulfonyl)imide, crystal structure, thermal and dielectric studies. *Bulletin of Materials Science*. 39. 10.1007/s12034-016-1193-z.

[4] Y. Chaker, H. Ilikti, M. Debdab, T. Moumene, H. Belarbi, A. Wadouachi, O. Abbas, B. Khelifa, S. Bresson, Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids. *Journal of Molecular Structure*, 1113 (2016), 182-190.

[5] Andrei A. Bunaciu, Elena gabriela Udriștioiu & Hassan Y. Aboul-Enein (2015) X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45:4, 289-299, DOI: 10.1080/10408347.2014.949616

[6] J. Singh, R. L. White, A variable temperature infrared spectroscopy study of NaY zeolite dehydration, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 231 (2020) 118142.

[7] Settle, F. A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Prentice-Hall. Chapter 15 Infrared Spectroscopy. 247

[8] K. Arora and A. Parma, “Simulation of IR spectra of some organic compounds-A review,” *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 6, no. 1, pp. 10–24, 2013.

[9] Fossilisation des apatites biologiques : approche cristallographique et applications géochimiques - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Gamme-des-frequence-infrarouge-dans-le-spectre-electromagnetique_fig7_341525321 [accessed 7 Jun, 2022]

[10] Griffiths PR, de Haseth JA. *Fourier transform infrared spectrometry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2007.

- [11] Smith B. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. United States of America: CRC Press Taylor & Francis Group; 2006.
- [12] Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Membrane Characterization*, 3–29. doi:10.1016/b978-0-444-63776-5.00001-2
- [13] M. Tammer, « G. Sokrates: Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts », *Colloid & Polymer Science*, vol. 283, no 2, p. 235–235, 2004.
- [14] T. Moumene et al., « Vibrational spectroscopic study of ionic liquids: Comparison between monocationic and dicationic imidazolium ionic liquids », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1065, p. 86–92, 2014.
- [15] T. Moumene, E. H. Belarbi, B. Haddad, D. Villemin, O. Abbas, B. Khelifa, et S. Bresson, « Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1083, p. 179–186, 2015.
- [16] Jaspreet Singh, Robert L. White, A variable temperature infrared spectroscopy study of NaY zeolite dehydration, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 231, 2020

Résumé :

