

Université Mohamed Boudiaf - M'sila



FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Numéro de série :.....

Numéro d'inscription

Mémoire

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Master

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Organique

Thème

**GREFFAGE DU TRIETHOXYSILYLPROPANTHIOL SUR UNE
MONTMORILLONITE SODIQUE ECHANGEE PAR LE
TETRAETHYLAMMONIUM HYDROXIDE**

Présenté Par :

M^{ème} : Redjem Megdoua

M^{ème} : Litoudji Souaad

Devant le jury composé de :

Mr. Nadir DEGHEFEL

MCB – Université de M'sila

Président

Mr. Azzedine MELOUKI

MAA – Université de M'sila

Rapporteur

Mr. Abdelbaki REFFAS

MCA – Université de M'sila

Examinateur

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

*Avant tout, nous remercier **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour faire ce travail.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadreur monsieur **Azzedine Melouki** maître à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila, de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, Son dévouement et de ses conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail.*

Nous remercions vivement les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

*On tient à remercier **Monsieur Nadir Dagfel** maître à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance. On remercie, également **Monsieur Abdelbaki Reffas** maître à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie de ce jury.*

A tous les responsables de l'université de M'sila enseignants et administrateurs, on leur exprime notre profonde gratitude, et leurs grande générosité.

Nous remercions également l'équipe du laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes ITODYS de l'université Paris Diderot.

Et enfin on remercie nos familles pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ce qui nous ont soutenu et aidé tout au long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

Merci à vous tous

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail A:

Mon cher père

Ma chère mère puisse t-elle reposer en paix

Mon cher mari

Ma petite princesse

Mes sœurs et mes frères

Tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à ...

Avant tout, je remercie Dieu de nous avoir donné la force, la chance et la patience d'en arriver jusque là.

A la lumière de ma vie, mes très chers parents qui sont

Toujours encouragés, je suis aujourd'hui au stade final de mes

Etudes .Dieu le garde pour moi.

A mon très cher mari Bilal.

A mes chers grand- père et grand-mère.

A mon cher frère Imed Eddine.

A mes chères sœurs : Dalila , Soumia .

A toute ma famille.

A toute la Promotion chimie organique 2020.

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

Souaad....

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
Liste des abréviations	IV
Liste Des Figures	V
Liste des Tableaux	VI
INTRODUCTION GENERALE	01

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Presentation des argiles	03
I.1.1. Définition	03
I.1.2. Minéralogie	03
I.1.3. Classification des minéraux argileux	05
I.1.4. La montmorillonite	06
I.1.5. Structure de la montmorillonite	07
a) Structure selon hofmann-endel et wilm	07
b) Hypothèse d'edelman-favjee	08
I.1.6. Composition chimique de quelques bentonites	08
I.1.7. Formule chimique de la montmorillonite	10
Quelques formules chimiques de montmorillonites échangées de hamam Boughrara	10
I.2. Propriétés des argiles	11
I.2.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	11
I.2.2. La surface spécifique	12
I.2.3. Capacité d'hydratation	12
I.2.4. Aptitude au gonflement	13
I.2.5. Formation de tamis moléculaire	14
I.2.6 : Propriétés des smectites	14
I.3. Caractérisation physico-chimiques des montmorillonites	15
I.3.1. Analyse élémentaire	15
I.3.2. Diffraction des rayons x	15
I.3.3. Spectroscopie infra rouge à transformé de fourier	16
I.3.5. B.E.T (détermination de la surface spécifique)	18
I.4. Modification chimiques des montmorillonites par des alkylammoniums	21
I.5. Greffage des montmorillonites par des organosilanes	21
I.5.1. Fonctionnalisation	22
I.5.2. Modifications surfaciques	22
I.5.3. Modification par un monomère	23
I.5.4. Identification du greffage	24
I.5.5. Evaluation de la fraction de sites couverts	25

CHAPITRE II : **MATERIELS ET METHODES**

Introduction	27
II.1. Préparation de l'argile brute	27
II.2. Préparation de la montmorillonite sodique.....	27
II.3. Préparation de la montmorillonite échangée par le TETRAETHYLAMMONIUM HYDROXYDE.....	27
a)Principe.....	27
b) Mode opératoire	28
II.4. Préparation de la montmorillonite greffée par le TESPSH	28
a)principe.....	28
b) Mode opératoire	29
II.5. Conditions opératoires des analyses physico-chimiques	30
II.5.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT)	30
a) Préparation des échantillons	30
b) Appareillage	31
II.5.2. Diffraction des rayons X	32
a) Principe	32
b) Conditions opératoires	32
II.5.3. Technique B.E.T.....	34
a) Principe	34
b) Conditions opératoires	34
II.5.4. Analyse chimique	34
II.5.4.1.Analyse par fluorescence X	34
a) Principe	34
II.5.4.2.Analyse élémentaire (CHN)	34
a) Principe	34
b) Conditions opératoire.....	35
II.6. Conclusion	35

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSIONS :

III.1. Caractérisation physico-chimique de l'argile de Maghnia.....	37
III.1.1. Détermination le Taux d'humidité.....	37
III.1.2. Mesure de pH	37
III.1.3. Indice de gonflement IG	38
III.2. Analyse élémentaires.....	38
III.2.1.Détermination de la formule chimique de la montmorillonite de Maghnia....	38
III.2.2. Détermination de la composition chimique de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite échangée	41

III.2.3. Calcul des rapports atomiques [Cation/Si]	42
III.2.4. Résultats des analyses	42
III.2.5. Interprétation des Résultats.....	42
III.3. Diffraction des rayons X	43
a) Résultats	43
b) Interprétation	43
III.3.1. Evolution des distances inter foliaires	49
a) Résultats	49
b) Interprétation	49
III.4. Infrarouge à transformée de Fourier	50
a) Résultats	50
b) Interprétation	51
III.5. Calcul du taux de greffage	52
III.5.1. calcul du pourcentage Pondéral du Soufre	53
III.5.2. Détermination de la surface spécifique de la montmorillonite Echangée par le tétraéthylammonium	53
conclusion générale	57
Références	60
Résumé	

Liste des abréviations :

DRX : Diffraction des rayons X.
Mt : Montmorillonite.
B.E.T: Brunauer, Emmen et Teller.
Mt-Na : Montmorillonite sodique.
Mt-TEA : Montmorillonite échangée
Mt-TEPSH : Montmorillonite greffé.
TEA : Tétréthylammonium..
TEPSH : Triéthoxysilylpropanthiol.
Arg-Br : Argile brute.
IRFT : Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier.
FX : fluorescence X.
I_G : Indice de gonflement.
H(%) : Taux d'humidité.
S_P : Surface Spécifique.
%Gr : le taux de greffage.
T : Température.
% : Pourcentage.
min : minute.
C° : Degré Celsius.
S% : Pourcentage pondérale du soufre.
CEC : capacité d'échange cationique.
EA : Emission Atomique.
AA : Absorption Atomique.
ICP : Emission Atomique dans un Plasma.
Tr/min : tour par min.
λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.
n : L'ordre de la diffraction (nombre entier).
d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée
C : Conventionnellement par les indices de Miller h, k, l. **θ** : Angle de diffraction (°).
C : Concentration
V : Volume
W : Masse de l'échantillon
F : Facteur de conversion
Q : Quartz
F : Feldspath
C : Cristobalite.

Liste Des Figures

CHAPITRE I :

Figure I.1 : Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique d'après Grim (1968).....	04
Figure I.2 : Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique d'après Grim (1968).....	04
Figure I.3 : Représentation de la Classification des minéraux argileux	05
Figure I.4 : (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite	07
Figure I.5 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses	13
Figure I.6 : Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkyl ammoniums et les cationsinterfoliere d'argile	21
Figure I.7 : principales voies de fonctionnalisation de la surface d'une argile (MR=LiR ou RMgCl / X=Cl, OR, NH ₂ ou OCOR)	23
Figure I.8 : possibilités de modification d'une surface argileuse par un monomère (1) : monofonctionnel,(2) :di fonctionnel et (3) :trifonctionnel	23
Figure I.9 : Attribution des déplacements chimique des atomes de silicium supposé prendre les centres des tétraèdres	24

CHAPITRE II :

Figure II.1 : Montage de la manipulation de greffage de la Mt-ETA avec TESPSH	30
Figure II.2 : Presse de préparation de la pastille KBR	31
Figure II.3 : Photos de l'appareil de spectroscopie d'absorption infrarouge.....	31
Figure. II.4 : Photo de l'appareil Diffraction des Rayons X (DRX).....	33
Figure. II.5 : Schéma de la diffraction des rayons par une famille de plans réticulaires.....	33

CHAPITRE III :

Figure III.1 : Spectre DRX de l'Arg-Br de Hammam Boughrara	45
Figure III.2 : Spectres DRX de : Arg-Br (1), Mt-Na (2), Mt-TEA (3) et Mt-TESPSH (4)....	47
Figure III.3 : Spectres IRFT de l'Arg-Br.....	50
Figure III.4 : Spectres IRFT de l'Arg-Br (1), Mt-Na (2), Mt-TEA (3), Mt-TESPSH (4)	52
Figure III.5 : Tracé B.E.T de la Mt-TEA	54

Liste des Tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Composition chimique de quelques bentonites	09
Tableau I.2 : Taux d'impuretés en(%)	09
Tableau I.3 : Quelques Caractéristiques des argiles	12
Tableau I.4 : Principales raies obtenues par DRX des argiles du nord- ouest Algérien.....	16
Tableau I.5 : Principales bandes caractéristiques d'une montmorillonite.....	17
Tableau I.6 : Bandes IR caractéristiques d'un échantillon à caractère organo-minéral.....	18

CHAPITRE III

Tableau III.1 : résultats des taux d'humidité	37
Tableau III.2 : résultats de l'analyse élémentaire de Arg-Br en composés oxydés.....	38
Tableau III.3 : Composition chimique de l'argile brute de MAGHNIA.....	39
Tableau III.4 : Composition chimiques des 3 types d'échantillons.....	41
Tableau III.5 : Résultats de l'analyse chimique	41
Tableau III.6 : Rapports atomiques [Cations/Si]	42
Tableau III.7 : regroupe les résultats CHN des la Mt-ETA et ceux de la Mt-TESPSH.	42
Tableau III.8 : Valeurs des différentes raies caractéristique de l'argile brute de Hamam Boughrara	46
Tableau III.9 : Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des quatre échantillons séchés sous étuve à 80°C pendant 24h.....	48
Tableau III.10 : Valeurs des $d_{001}(\text{Å})$ (Echantillons séchés sous étuve à 80°C, 24h).....	49
Tableau III.11 : Bandes caractéristiques de l'Arg-Br.....	50
Tableau III.12 : Résultats des mesures de la surface spécifique de la montmorillonite sodique échangée par le tétraéthylammonium.....	53

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Notre présente étude a pour but, la maîtrise des méthodes de préparation des argiles échangée par des cations monovalents tels que les Na^+ , la modification de ce genre de minéraux par des alkylammonium tel que le tétraéthylammonium hydroxyle ainsi que le greffage d'un silane tel que le triéthoxysilylpropanethiol sur des supports organominéraux comme les montmorillonites organiquement modifiée.

Pour arriver à cette fin, nous avons utilisé de l'argile dite montmorillonite qui est un représentant caractéristique des aluminosilicates et qui provient du gisement de Hammam BOUGHRARA dans la ville de Maghnia dans l'ouest algérien.

Ce type de minéral présente plusieurs propriétés spéciales : Grande surface spécifique, acidité superficielle, structure lamellaire, ce qui donne une capacité d'adsorption particulière, possibilité d'échange des ions interlamellaires.

Ces propriétés rendant la montmorillonite apte a d'éventuels échanges cationiques et disposée aux greffages par des agents de couplages dits silanes.

Les travaux qui font l'objet de notre thème entrent dans ce cadre, avec l'objectif de montrer qu'il est possible de concrétiser l'insertion de surfactants (Alkylammonium) entre les feuillets de la montmorillonite sodique et de prouver que le greffage d'un silane sur ce genre de support est réellement réalisable, en se basant sur quelques techniques de caractérisations tel que l'analyse élémentaire, la DRX et l'IRFT.

Le plan de travail adopté est comme suit :

Le premier chapitre à caractère bibliographique, présenté en préambule a pour but la présentation des argiles, tout en rappelant ses diverses propriétés caractéristiques, ainsi que ses caractérisations physico-chimiques. Ce même chapitre comprend une description de quelques travaux concernant la modification des argiles par des alkylammoniums et le greffage d'agents de couplages à caractère organiques mettant en jeu des réactions chimiques entre le silanol du support argileux et le silane donnant lieu à la création de pont siloxane.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes expérimentales, où sont décrits les divers modes opératoires suivis et qui nous ont permis l'obtention de chaque type d'échantillon (montmorillonite sodique, montmorillonite modifiée organiquement et la montmorillonite greffée), en plus des techniques d'analyses physico-chimiques (appareillage et conditions opératoires)

Dans le troisième chapitre sont exposés tous les résultats obtenus par ces voies expérimentales, suivi de leurs interprétations respectives.

Finalement, nous terminons par une conclusion générale, suivie par certaines recommandations.

CHAPITRE I

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PRESENTATION DES ARGILES :

I.1.1. Définition :

Le terme argile vient du mot grec « argilos », dont la racine Argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets [1]

Les argiles sont des minéraux aluminosilicates (phyllosilicates), formés en feuillets lamellaires, ils sont appelés aluminosilicates lamellaires. Ces feuillets (lamelles) sont formés par des empilements de couches tétraédriques d'oxygène liées avec le silicium ou magnésium qui est dans le centre de cavité et de couches octaédriques d'oxygène et d'hydroxyde liées avec l'aluminium ou magnésium qui est dans le centre de cavité, chaque tétraèdre est reliée avec l'autre par les sommets et la même chose avec les octaèdres. Ils sont formés par des couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) constituant un feuillet. L'espace entre les deux feuillets s'appelle espace interfolier.

Le feuillet généralement constitué par alternances de ces couches. Le nombre d'alternance détermine l'épaisseur du feuillet, donc la structure d'un phyllosilicate est cristalline [2]. Si deux sur trois cavités sont occupés par un cation trivalent telle que Al^{3+} la structure est dénommée di octaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri octaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques ($Si^{+4} \rightarrow Al^{+3}, Fe^{+2}$) et /ou octaédrique ($Al^{+3} \rightarrow Mg^{2+}, Fe^{+2}$, ou $Mg^{+2} \rightarrow Li^{+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

I.1.2. Minéralogie :

Les argiles sont des minéraux alumino-silicatés, le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés par l'empilement de feuillets élémentaires de très faible épaisseur (de 7 à 14 nm) [3].

Les feuillets sont constitués par l'association de deux à trois unités de base [4,5]. Des tétraèdres formés de quatre atomes d'oxygène équidistants munis au centre d'un atome de

silicium ou d'aluminium (Fig. I.1). Des octaèdres formés de six atomes d'oxygène ou d'hydrogène munis au centre d'un atome d'aluminium ou de magnésium (Fig. I.2).

Suivant le type d'argile, les particules se composent d'un nombre variable de feuillets. Les feuillets présentent une charge électrique dont l'origine et l'intensité expliquent en partie les comportements spécifiques des différents minéraux argileux (notamment les propriétés d'hydratation et de gonflement). En effet, des substitutions isomorphes se produisent fréquemment dans les feuillets; les cations situés au centre du réseau cristallin peuvent être remplacés par des cations de plus faible valence du milieu (dans les tétraèdres substitution du silicium Si^{4+} par de l'aluminium Al^{3+} et dans les octaèdres substitution l'aluminium Al^{3+} par du magnésium Mg^{2+}). Ces substitutions confèrent une charge négative aux feuillets. Cette charge est compensée par des cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} le plus souvent) qui se placent à la surface des feuillets afin de ramener l'électro-neutralité [3, 5, 6].

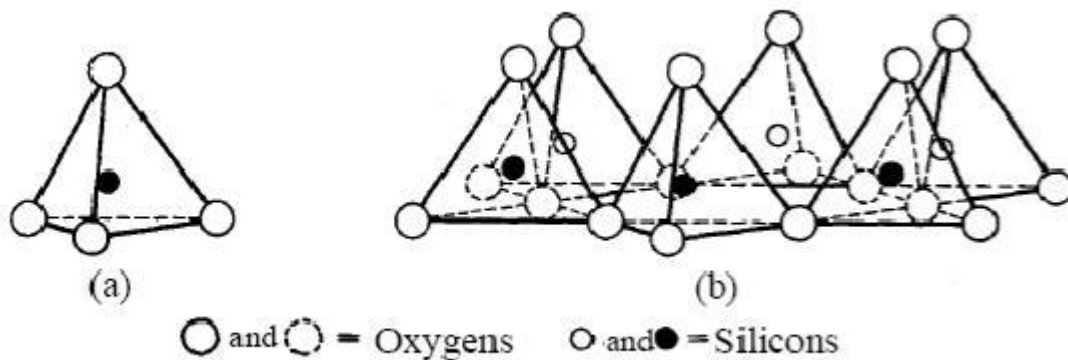


Figure I.1 : Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique d'après Grim (1968) [7].

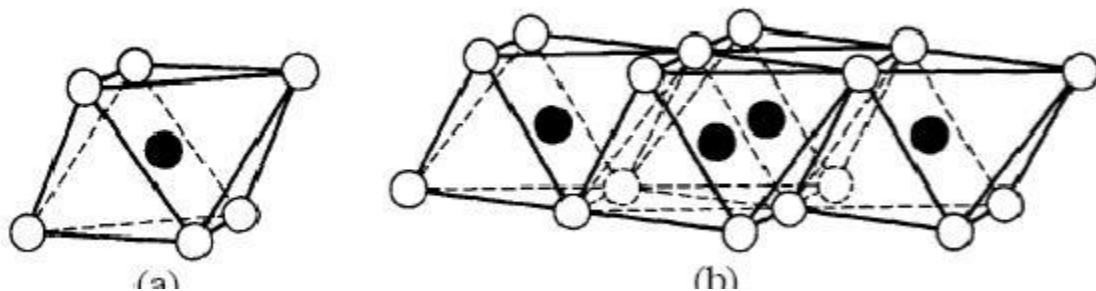
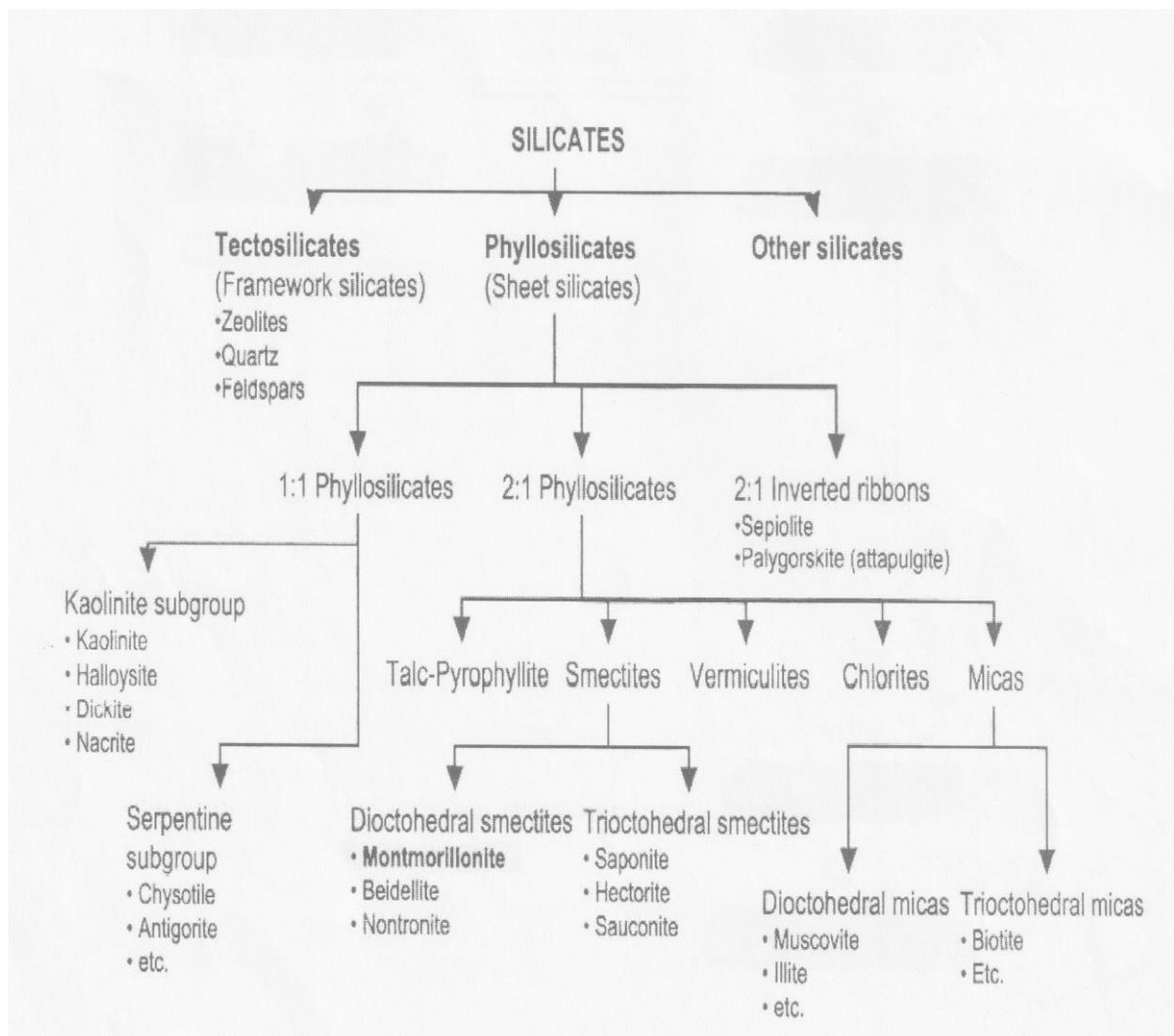


Figure I.2 : Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique d'après Grim (1968) [7].

I.1.3. Classification des minéraux argileux :

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types [8]:

- Les minéraux de type 1 : 1 ou (ou T-O) à une couche d’octaèdre (O) et une couche de tétraèdre (T).
- Les minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T) à une couche d’octaèdre (O) entité par deux couches tétraédriques.
- Les minéraux de types 2 :1 :1 (ou T-O-T-O) à une couche d’octaèdres entité par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d’octaèdres.



FigureI.3 : classification des principales catégories d’argiles(Manas-Zloczower 1994).

I.1.4. La montmorillonite :

L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "*Bentonite*". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites). La montmorillonite, décrite pour la première fois par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la vienne en France) [9], fait partie de la classe des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets par remplacement des atomes d'aluminium par des atomes de charge inférieure.

De ce fait, un déficit de charge du feuillet apparaît. Il est comblé par des cations compensateurs dont la présence neutralise la charge électrique globale du matériau (figure I.4). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium et le calcium. Ils sont situés dans l'espace interfoliaire et sont par conséquent, potentiellement échangeables.

Les premières descriptions de la structure de la Montmorillonite ont été données par Hofmann et al. [10], puis Marshal [11] et Hendricks [12]. Actuellement la structure communément adoptée est celle proposé par Edelman et *al.* [13] dont la formule générale de la demi-maille est la suivante.



Où :

M : cation échangeable.

$x + y$: Valeur moyenne de la charge négative due aux substitutions compensées par des cations échangeables.

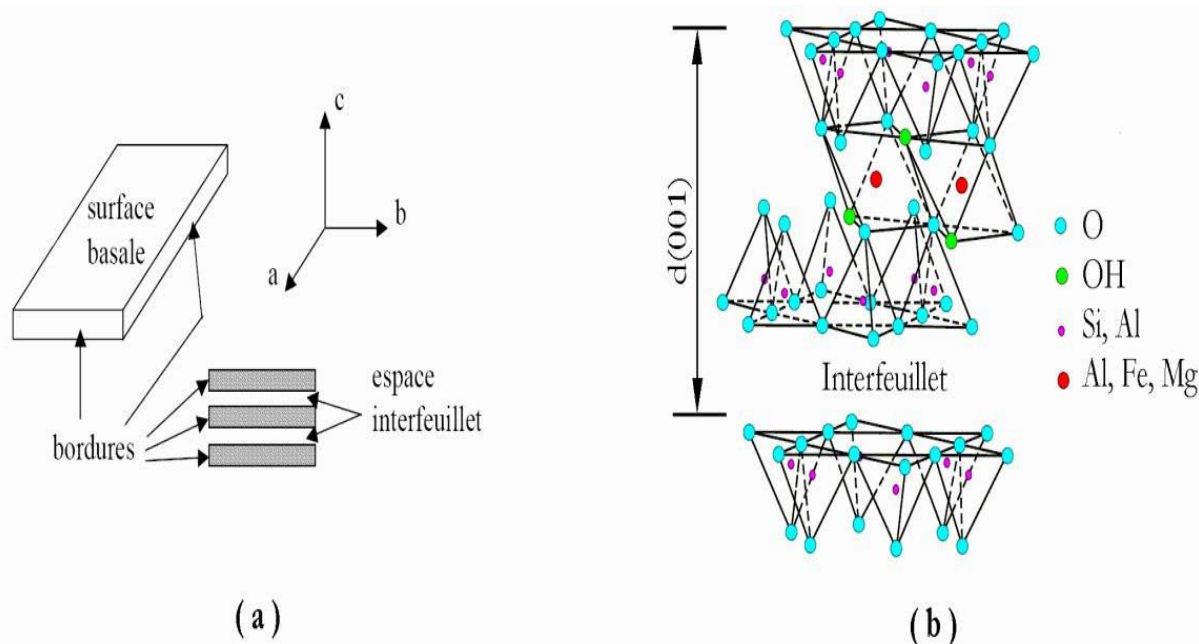


Figure I.4: (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite.

I.1.5. Structure de la montmorillonite :

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses travaux, la plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm[14], revue par Maegdefrau, Hofmann [15], Marshall [16], Hendrichs[17].

a) Structure selon Hofmann, Endel et Wilm [14] :

La montmorillonite est composée d'unités constituée de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elle sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraédre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont, par contre, leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par liaisons de coordination. Les hydroxyles de la couche octaédrique sont placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique.

Le cristal anhydre possède une épaisseur de l'ordre de 9,6 Å. Sa structure dérive de celle de la pyrophyllite. L'aluminium et, à un degré moindre, le phosphore peuvent remplacer le silicium dans la couche tétraédrique, tandis que le magnésium, le zinc le Nickel remplacent l'aluminium dans la couche octaédrique. L'électro neutralité de l'édifice est toujours rétablie par la présence de cations compensateurs présents entre les feuillets.

b) Hypothèse de Edelman –Favejee :

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [18] diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques, de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée. Chaque sommet réorienté peut ensuite être occupé par un hydroxyle OH au lieu d'un atome d'oxygène. On obtient, par conséquent, une couche externe, de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide. La considération ci-dessus rend bien compte de certaines réactions chimiques, comme la méthylation par le diazométhane [19], mais ignore l'existence des substitution dans la réseau, Par ailleurs, elle conduit à une valeur calculée de la capacité d'échange nettement supérieure à celle observée expérimentalement. Edelman [18] a ainsi perfectionné son modèle de sorte que le nombre de tétraèdre inverse correspond à la capacité d'échange réelle. Mais d'autres études tendent à infirmer cette idée [14],[15]. Des modifications de la structure ont été suggérées notamment par Connel [20].

I.1.6. Composition chimique de quelques bentonites :

La bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minéral, le reste ce sont des impuretés. A titre d'exemple on a présenté dans le tableau I.1 l'analyse de quelques bentonites [21], alors que le tableau I.2, regroupe les taux approximatifs de quelques impuretés en (%).

Tableau I.1 : Composition chimique de quelques bentonites [21].

Proportions(%) →												
Echantillons ↓	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Σ (%)
WYOMING (USA)	54,55	2,12	2,23	0,21	1,48	0,95	1,99	0,01	2,48	0,31	16,04	100,37
ALMERIA (Espagne)	47,70	21,59	1,53	0,25	-	2,46	2,82	0,07	0,18	0,20	23,72	100,52
MAGHNA (Algérie)	51,52	19,03	1,98	-	-	0,16	3,08	-	1,17	0,36	23,20	99,86
BEARSTED (UK)	48,21	15,87	6,48	1,32	0,21	2,45	2,18	-	0,12	0,57	22,69	100,10

Tableau I.2 : Taux d'impuretés en(%) [21].

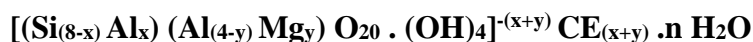
Nature→	Quartz	Kaolinite	Cristobalite	Feldspath	Illite	Total
Echantillons↓						Impureté
WYOMING	8,5	2,0	-	8,4	-	18,9*
ALMERIA	2,0	5,0	-	5,0	-	12,0*
MAGHNA	10,0	2,0	0,5	1,02	2,5	16**
BEARSTED	4,0	-	-	0,2	-	4.2*

* données incomplètes (partielles)

** données totales

I.1.6. Formule chimique de la montmorillonite :

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [22] :



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

$y/8$: Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.

$x/4$: Proportion d'Al dans la couche octaédrique substituée par Mg.

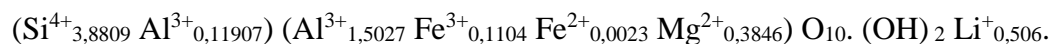
$\text{CE}_{(x+y)}$: Cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

-Quelques formules chimiques de la montmorillonite échangée de Hammam Bouhrara [22] :

- Montmorillonite Na :



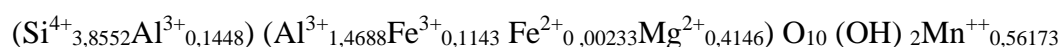
- Montmorillonite Li :



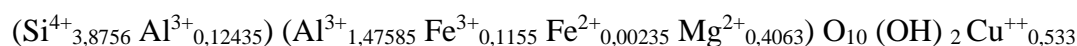
- Montmorillonite K :



- Montmorillonite Mn :



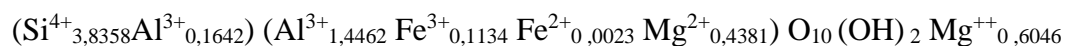
- Montmorillonite Cu :



- Montmorillonite Zn :



-Montmorillonite Mg :



I.2. Propriétés des argiles :

I.2.1. Capacité d'échange cationique (CEC) :

Une propriété remarquable des argiles est leur capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). Cette capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et, plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g) [23].

Une des méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique [22], est celle basée sur l'électrode spécifique à l'ammoniac. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$\text{C.E.C (meq/100g)} = \text{C.V} / \text{W.F}$$

Où : C : Concentration en NH_3 (mol/l)

V : Volume d'eau (ml)

W : Masse de l'échantillon (mg)

F : Facteur de conversion.

L'ordre de grandeur des capacités d'échanges cationiques de certains minéraux argileux, s'établit comme suit [24] :

Montmorillonite	60 à 100 meq /100g
Illite.....	20 à 40 meq /100g
Kaolinite.....	3 à 15 meq /100g
Attapulgite.....	25 à 30 meq /100g

1.2.2. La surface spécifique :

Des argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [25]. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Quelques Caractéristiques des argiles [25].

Noms	Type	Surface spécifique (m ² /g)	C.E.C (meq/100g)
Kaolinite	1 :1	10-20	3-15
Illite	2 :1	65-100	10-40
Montmorillonite	2 :1	100-850	80-150
Chlorite	2 :1 :1	800	10-40

1.2.3. Capacité d'hydratation :

Les processus d'absorption d'eau dans la structure des argiles sont complexes et peuvent être décrits de l'état sec vers l'état hydraté ou de l'état hydraté vers l'état sec. Mais ces deux séquences ne décrivent pas le même phénomène et il résulte que les mécanismes sont différents lorsque l'on étudie l'hydratation ou la déshydratation. L'étude des isothermes d'adsorption met en évidence l'existence d'hystérésis, qui montrent que les mécanismes d'hydratation et de déshydratation ne sont pas totalement réversibles [26].

Les minéraux argileux sont généralement caractérisés, à des degrés différents suivant la nature de la famille, par leur capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations interfoliaires ou cristalline sous forme d'hydroxyle (OH) dont l'élimination se fait par déhydroxylation (Figure I-5) [27].

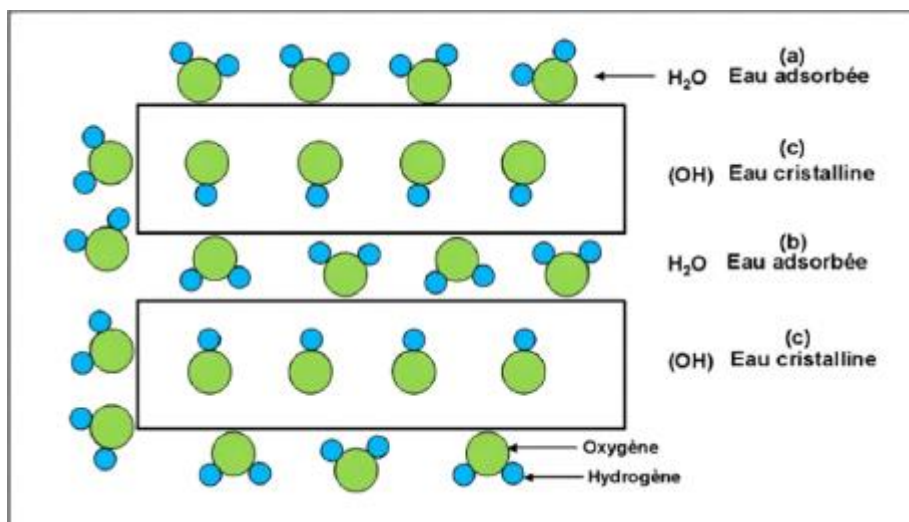


Figure I-5 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses [28].

(a) : Molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile,

(b) : Molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire,

(c) : Eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par deshydroxylation forme des molécules d'eau.

I.2.4. Aptitude au gonflement :

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaires d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique [23]. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires [23].

Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets [23]. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant :



Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratant et moins échangeable. De ces caractéristiques des minéraux phylliteux [29] découlent quelques propriétés qui ont conduit à l'utilisation de ces solides comme catalyseurs.

I.2.5. Formation de tamis moléculaire :

Une autre application essentielle combine la capacité d'échange cationique et l'aptitude au gonflement.

Barrer et Mc Lead [30] ont en effet montré qu'il est possible, par intercalation d'espèces organique volumineuses, de produire un solide possédant une porosité permanente élevée après traitement au-delà de 100°C.

Ce procédé a pu être étendu à des espèces minérales telles que des polycations d'aluminium [31].

Dans le cas d'une intercalation effectuée avec des cations minéraux, les feuillets viennent en contact après traitement à température plus élevée et déshydratation. Les solides intercalés avec des macrocations présenteront les propriétés caractéristiques d'un tamis moléculaire. Ils sont capables d'adsorber des hydrocarbures ou de séparer des molécules de différents diamètres [28].

La dimension des intercalaires et la densité de charge des feuillets détermineront la distance entre ces espèces et la porosité. La structure acquiert donc, comme les zéolithes, une structure ouverte rigide.

I.2.6. Propriétés des smectites :

Il a été montré que de nombreux cations autre que les alcalins ou les alcalinoterreux pouvaient être échangés tel que Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} [32], ou des lanthanides, par exemple. Ainsi un ensemble d'études sur la réaction d'hydrolyse ou la sélectivité de réaction ont été conduites sur ces argiles échangées.

L'intercalation des protons entre les feuillets de l'argile est un phénomène qui a été largement étudié [33]. Il semble bien établi que les protons puissent diffuser dans le feuillet. Ils vont en effet dans les montmorillonites neutraliser la charge négative excédentaire de la couche octaédrique. On observe alors une diffusion inversé d'aluminium. il s'en suit bien souvent une extraction d' Al_2O_3 [34] et la présence de cation aluminium échangeable dans ces solides. Cette désalumination (substitution des atomes d'aluminium par des atomes de magnésium), crée des orbital vacantes sur les atomes d'aluminium les plus proches, une acidité de Lewis est alors observée.

I.3 .CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES MONTMORILLONITES :

I .3.1. Analyse élémentaire :

L'analyse chimique des échantillons argileux [32] nécessite le plus souvent une mise en solution préalable des constituants de base, Cette opération se fait par voie sèche, en présence d'un fondant approprié, L'attaque de la matière, suivie d'un reprise convenable du produit de fusion par l'eau ou l'acide adéquat, conduit à une solution limpide. Le nombre d'éléments essentiels à déterminer se limite au silicium, aluminium, calcium, fer, magnésium, sodium, phosphore, titane, soufre et du manganèse.

I.3.2. Diffraction des rayons X :

Par définition la diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Le principe général de celle-ci consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maximums dans certaines directions ; on parle alors du phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2Θ du faisceau, les résultats sont représentés sur des diffractogrammes.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$2d_{001}\sin\Theta = k\lambda \quad \text{(III.3)}$$

k : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d_{hkl} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller *h, k, l*(Å).

θ : angle de diffraction.

La valeur de **d_{hkl}** dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

Le tableau I.4, regroupe les principales raies possibles, obtenues par diffraction des rayons X, pour deux types d'échantillons d'argiles du nord-ouest Algérien [24].

Tableau. I.4 : Principales raies obtenues par DRX des argiles du nord-ouest Algérien [24].

Nature→	Minéraux argileux			Minéraux non argileux			
Echantillons↓	Mt	I	K	Q	F	D	C
Argile de Maghnia (Å)	14,1	10	7,16	4,25	3,77	-	-
	4,46	,5	3,57	3,34	3,45	-	-
	2,98	-	2,37	2,45	3,21	-	-
	2,52	-	-	2,28	3,18	-	-
Argile de Mostaganem (Å)	15	9,96	-	4,25	3,75	2,88	3,8-6
	6,74	5	-	3,34	3,36	-	3,02
	4,47	-	-	2,29 -	3,42	-	2,48
	2,56	-	-	-	3,21	-	2,29

I.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier :

L'interaction entre les ondes électromagnétique et la matière permet des études très variées en fonction de la longueur d'onde. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il ya résonance entre fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes (oscillateur) constituant la molécule. Cette condition de résonance est respectée, c'est-à-dire si la relation : $\Delta E = E' - E = h\nu$ est vérifiée.

L'intensité de l'absorption est déterminée par probabilité de transition entre le niveau fondamental et excité. Ces transitions ne sont permises que si elles sont associées à des modes de vibration qui s'accompagnent d'une variation du moment dipolaire [35].

Objectif de la technique : La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier permet de compléter les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Elle renseigne également sur la substitution pouvant exister dans les divers échantillons [24]. Cette technique nous permet également l'évaluation qualitative des modifications en surface de la silice dont les principales bandes caractéristique sont résumées dans les tableaux et I.5et I.6.

Tableau. I.5 : Principales bandes caractéristiques d'une montmorillonite [36].

Nombre d'onde (cm⁻¹)	Vibration
3632	Al-O-H (Déformation)
913	Al-O-H(Vibration)
885	Al-O-H(Vibration)
796	Al-O-H(Vibration)
622	Al-O-H(Vibration)
1115	Si-O (Déformation)
1042	Si-O-Si/Si-O-Al (Déformation)
690	Si-O-Al (Vibration)
522	Si-O-Al(Vibration)
464	Si-O (Vibration)
3443	H-O-H (Déformation)
1644	H-O-H(Vibration)

Tableau I.6 : Bandes IR caractéristiques d'un échantillon à caractère organo- minéral [37].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibration
2737	CH ₂
2944 2922	CH ₃
1350 1866	Si-O-Si

I.3.5. B.E.T (Détermination de la surface spécifique) :

La surface spécifique est la mesure de la surface développée par gramme de solide [34] elle inclut la surface poreuse. Elle est généralement déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmen et Teller) [24] qui consiste en l'adsorption d'azote gazeux à 77k relatif à l'adsorption en couche multimoléculaire dont l'équation générale est la suivante :

$$V = \frac{VmCX}{1-X} \left[\frac{1-(n-1)X^n + nX^{(n-1)}}{1+(C-1)X - CX^{(n+1)}} \right] \quad (1)$$

Avec :

V : volume normal (ramené a 0⁰C et 70 mmHg) de gaz adsorbé a pression d'équilibre P.

X = P/P₀ : pression relative d'adsorption (P₀ étant la tension de vapeur saturante du gaz a la température de l'expérience).

V_m : volume normal de gaz correspondant à une couche monomoléculaire complète

n : nombre de couche adsorbables

C : constante d'adsorption qui est reliée à la chaleur d'adsorption E₁ de l'azote par l'équation [38] :

$$C = k \cdot \exp\left(E - \frac{E_1}{RT}\right)$$

Où :

E_1 : représente la chaleur liquéfaction de l'adsorbat, cela veut dire que lorsque :

$$C > 0 \Rightarrow E_1 > E_1$$

$$C < 0 \Rightarrow E_1 < E_1$$

Dans l'équation (1) si $n \rightarrow \infty$, on aura [21] :

$$V = \frac{V_m C X}{(1-X)[1+(C-1)X]} \quad (2)$$

Elle peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\frac{X}{v(1-X)} = \frac{1+(C-1)X}{V_m C} \quad (3)$$

Celle-ci conduit à la fonction (4) appelée généralement transformée linéaire de BET de l'isotherme d'adsorption.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

Lorsque V_m et C sont constants pour un système donné, l'équation (4) peut être mise sous la forme :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = A \frac{P}{P_0} + B \quad (5)$$

Cette dernière équation permet d'accéder à la valeur de V_m le tracé de cette transformée de B.E.T est obtenu en portant :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} \text{ en fonction de } \frac{P}{P_0}$$

Dans le domaine de validité de la théorie BET :

$$0,05 < P/P_0 < 0,35$$

Les points expérimentaux se situent sur une droite de pente :

$$A = \frac{C-1}{V_m C} \text{ et d'ordonnée à l'origine } B = \frac{1}{V_m C}$$

Il est donc aisé de déduire V_m puisque $A+B = 1/V_m \Rightarrow V_m = 1/(A+B)$

La mesure de la surface S (m^2) est obtenue à partir de la surface S_0 (m^2/cm^3) d'une couche monomoléculaire d'un volume de 1 cm^3 (pris dans les conditions standards) et aussi du volume V_m , d'après la relation

$$S = S_0 \cdot V_m \tag{6}$$

Avec : $S_0 = Z \cdot a$

Le nombre de molécules de gaz adsorbés Z dans un volume de 1 cm^3 est donné par :

$$Z = \frac{N}{22414}$$

L'aire a en (Å^2) d'une molécule de gaz adsorbée est déterminée par l'équation :

$$a = 4 \times 0,866 \left[\frac{M}{4ND \sqrt{2}} \right]^{2/3}$$

Avec : N : Nombre d'Avogadro

M : masse moléculaire de l'adsorbat

D : densité de l'adsorbat à l'état liquide

A la température d'ébullition de l'azote :

$$a = 16,2 \text{ Å}^2 = 16,2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$$

Nous avons :

$$S_0 = 4,35 \text{ m}^2/\text{cm}^3$$

La formule (6) devient alors :

$$S = 4,35 V_m$$

La surface spécifique S_p (m^2/g) rapportée à un gramme d'échantillon est donnée par :

$$S_p = 4,35 \cdot V_m$$

I.4. Modification chimiques des montmorillonites par des alkylammoniums :

La réaction d'échange cationique, est la substitution des cations compensateurs de l'argile (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} ...) avec des cations alkylammonium dans le but d'augmenter l'espace interfeuille et de rendre la surface de l'argile organophile, ce qui réduit les interactions électrostatiques entre les feuillets d'argile, et permet de favoriser les interactions avec les molécules organiques [38] et facilite la diffusion du polymère, ou du monomère entre les feuillets [39]. Des cations alkylammonium provenant des sels d'ammonium par alkylation des ammoniums ou des amines [40].

Différents processus et conditions de préparation des argiles organophiles par échange cationique peuvent être trouvés dans la littérature, citons par exemple les travaux de Majdan et al [41], Zhu et al [42] et Hongping et al [43].

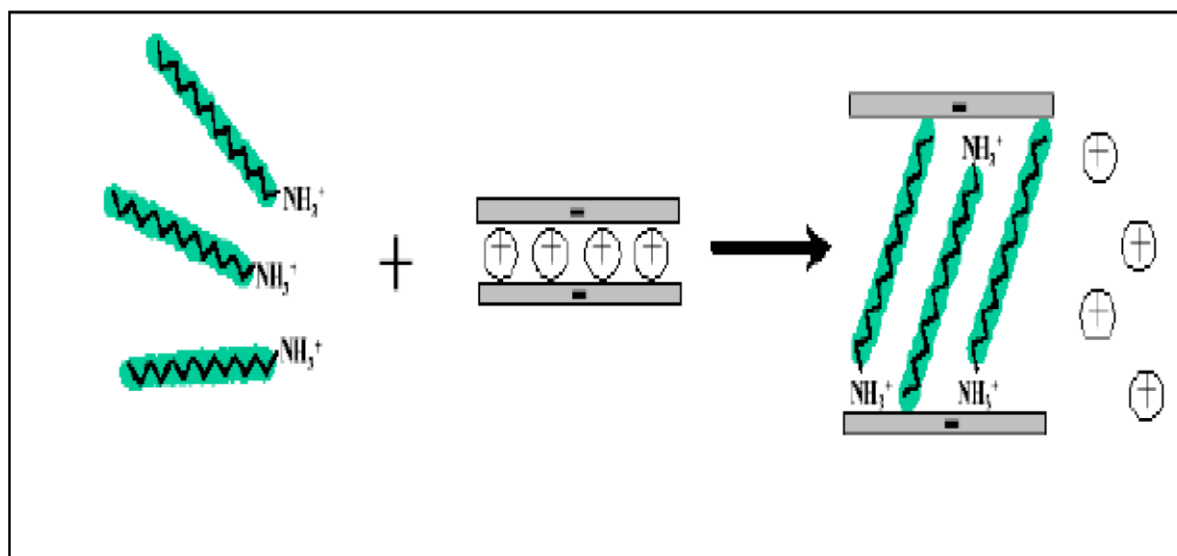


Figure I.6: Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkyl ammoniums et les cations interfoliaire d'argile [44].

I.5. Greffage des montmorillonites par des organosilanes :

Le choix de l'argile comme support est motivé par plusieurs avantages le premier étant sa disponibilité sous morphologie contrôlée, taille et forme de particules, porosité (distribution des rayons de pores, volume poreux) et surface. Sa stabilité mécanique en fait son second atout comme en témoigne sa phase stationnaire en chromatographique [45] vient ensuite sa stabilité thermique, bien qu'elle soit toujours supérieure à la stabilité thermique de l'autre

constituant du système à savoir le monomère fonctionnel greffé à sa surface . L'argile est également très stable vis à vis de nombreux agent chimiques, ses deux faiblesses résidant lors des attaques alcalines (les altérations sont fortement sensibles au-delà de PH=9) et par l'acide fluorhydrique qui la dissout entièrement.

I.5.1.Fonctionnalisation :

La surface de l'argile intercalée [45] est aisément modifiable par des agents dits de couplage, les silanes, ce que permet d'introduire de manière covalents des molécules organique fonctionnelle, assurant ensuite le greffage des macromolécules .cette fonctionnalisation s'effectue par l'intermédiaire des groupes silanols Si-OH de surface.

Une large gamme [46] d'agent de couplage sont disponibles commercialement .leur utilisation est plus spécifique aux matériaux composites de type fibres de verre-matrice polymère, où ils jouent le rôle crucial de comptabilisant et assurent la liaison chimique entre les deux composante du matériau, et aux modifications des supports chromatographiques.

I.5.2.Modifications surfaciques :

Les modifications surfaciques des argiles ont été souvent utilisées dans la préparation de phases stationnaire chromatographique (dans ce domaine l'ouvrage de K.K. unger fait référence) et pour la fixation des systèmes enzymatique ou de catalyseurs [47].

Les principales voies de modification de surface de ce type de support sont reprises dans le schéma 1.8 parmi ces voies, on choisit préférentiellement celles qui donnent lieu à la formation d'une liaison Si-O-Si de plus haute énergie et surtout plus stable vis-à-vis de l'hydrolyse que les liaisons Si-O-C ou Si-N-C.

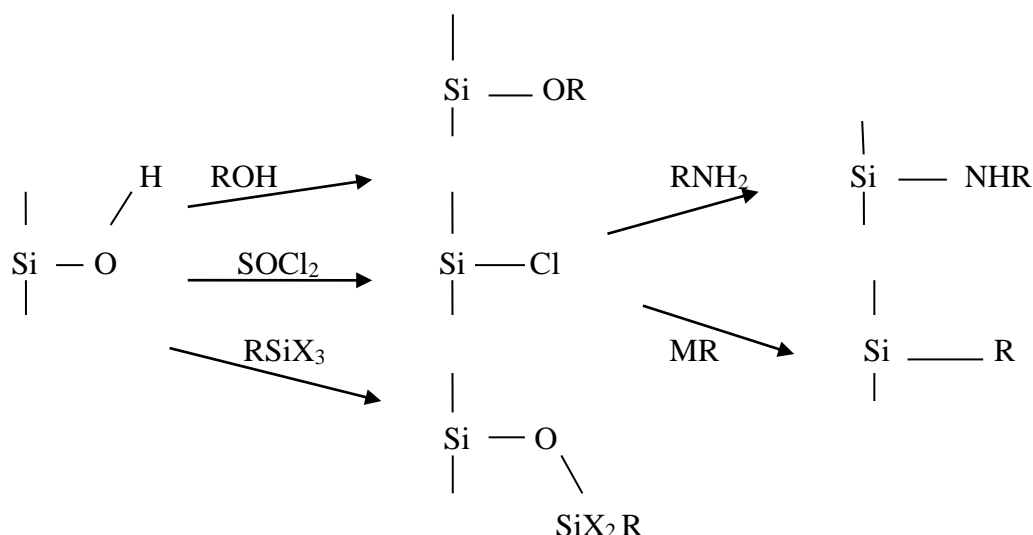


Figure I.7 : Schéma principales voies de fonctionnalisation de la surface d'une argile

(MR=LiR ou RMgCl / X=Cl, OR, NH₂ ou OCOR)

I.5.3.Modification par un monomère :

Les possibilités de réaction d'un réactif silane mono, di, ou tri, fonctionnel avec la surface de l'argile sont données par le schéma I.9 avec(X=Cl, CH₃O,-N(CH₃)₂).

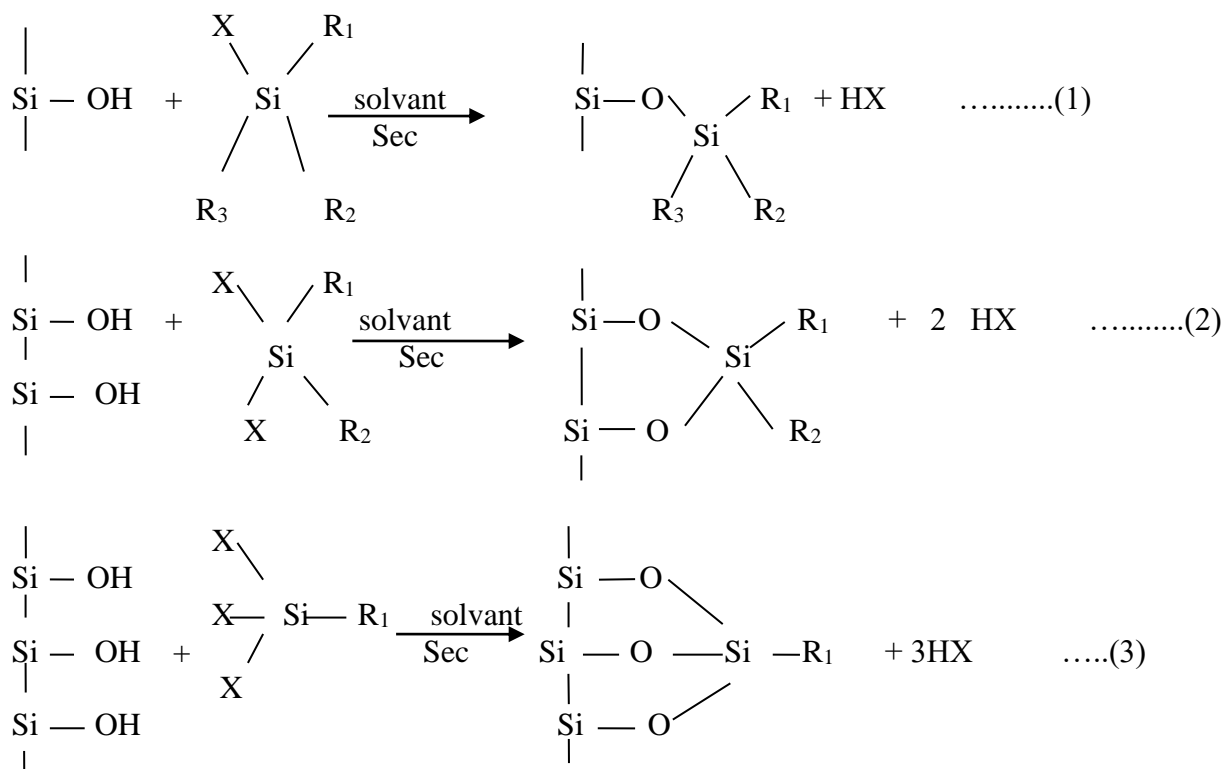


Figure I.8 : Schéma possibilités de modification d'une surface argileuse par un monomère (1) : monofonctionnel, (2) : di fonctionnel et (3) : trifonctionnel [48].

I.5.4. Identification du greffage :

L'évaluation qualitative du greffage peut se faire par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRFT) dont les principales bandes caractéristique ont été données au paragraphe I.3.3.

la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (et en particulier la RMN du ²⁹Si) peut fournir plus d'information sur le greffage et plus particulièrement sur le nombre de points d'attache entre le support et les groupes fonctionnels du silane, comme il est résumé dans le schéma 1.10.

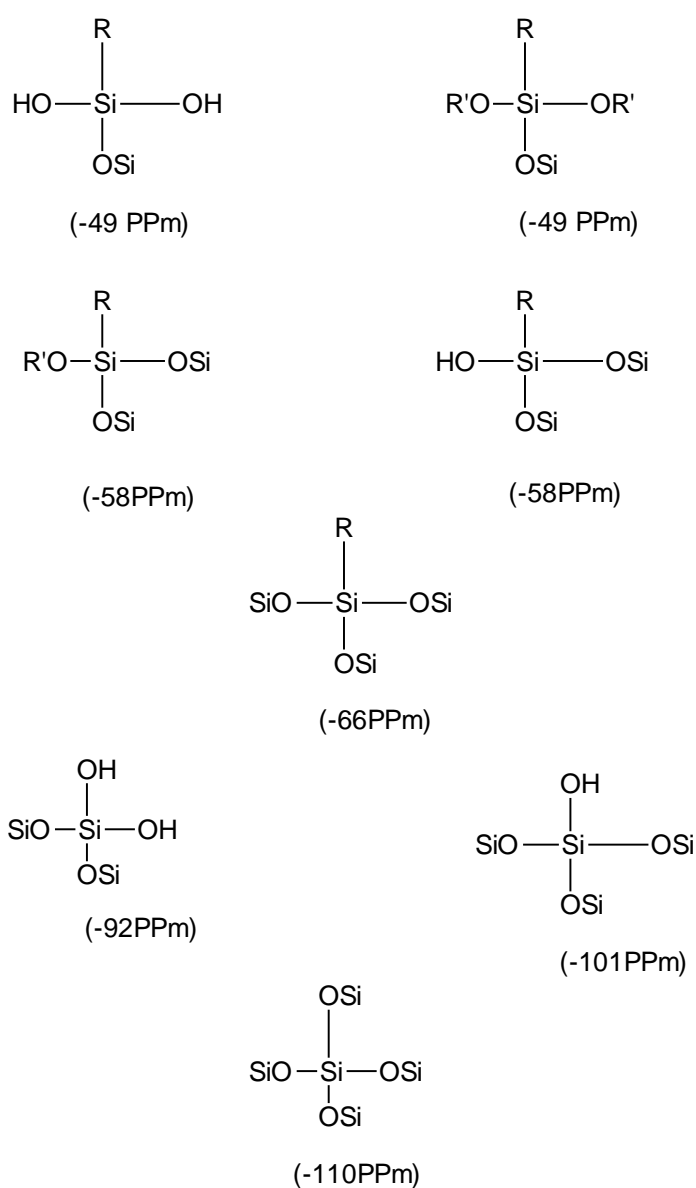


Figure I.9: Schéma Attribution des déplacements chimique des atomes de silicium supposé prendre les centres des tétraèdres [44].

I.5.5. Evaluation de la fraction de sites couverts :

La densité de greffage ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) varie en fonction de nombreux paramètres. Les plus importants sont la nature et le nombre de groupe(s) X porté(s) par l'atome de silicium, la nature du groupement R, la nature du solvant utilisé pour la greffage, la température et la durée de la réaction. La principale limitation du rendement de greffage réside dans l'encombrement stérique du silane [47]. Pour des silanes moyennement encombrés en C₆ ou C₈ le pourcentage de silanol modifié varie entre 40 et 70%.

La fonctionnalisation s'effectue en milieu anhydre [48] si on désire obtenir une fonctionnalisation superficielle du support argileux, car la présence d'eau favorise l'hydrolyse des silanes pour former un réseau polysiloxane sur le réseau de la silice.

Chapitre II

MATERIELS ET METHODES

Introduction

Le protocole expérimental qui va être détaillé dans ce chapitre vise la préparation de différents échantillons à savoir :

L'argile brute, issue du gisement de Maghnia (Ouest d'Algérie)

La purification et l'échange de l'argile brute par le sodium

L'intercalation par le TEA de la montmorillonite sodique

Le greffage par le TESPSH de la montmorillonite intercalée.

II.1. Préparation de l'argile brute :

L'argile brute n'a subi aucun traitement préalable pour être caractérisée, à part un broyage très fin afin d'obtenir des particules de tailles homogènes, suivi d'un séchage à l'étuve réglée à 80°C pendant 24 heures, d'un broyage dans un mortier et un passage au tamis de 2 µm de maille. L'argile brute a subi les tests de caractérisations suivants : Analyse élémentaire, DRX, IRFT.

II.2. Préparation de la montmorillonite sodique :

L'argile brute est lavée avec de l'eau oxygénée dans le but d'éliminer toute matière organique, elle est donc décarbonatée, une fois la purification achevée, l'échantillon est mis en contact avec une solution de NaCl (1M). Le contact est répété 3 à 4 fois pour un meilleur échange d'ions. Le mélange est agité pendant 20 minutes. On filtre sur un verre fritté et on lave à l'eau distillée jusqu'à PH neutre. On vérifie qu'il n'ya plus de chlore en ajoutant une goutte d'AgNO₃ à quelques gouttes du filtrat passé sur filtre plissé. L'absence de précipité blanc en est la confirmation [49]. La partie minérale est récupérée par centrifugation (4000 tr/min, pendant 20 min) suivi d'un séchage à l'étuve à 80°C pendant 24 heures et un broyage dans un mortier et d'un tamisage (2 µm).

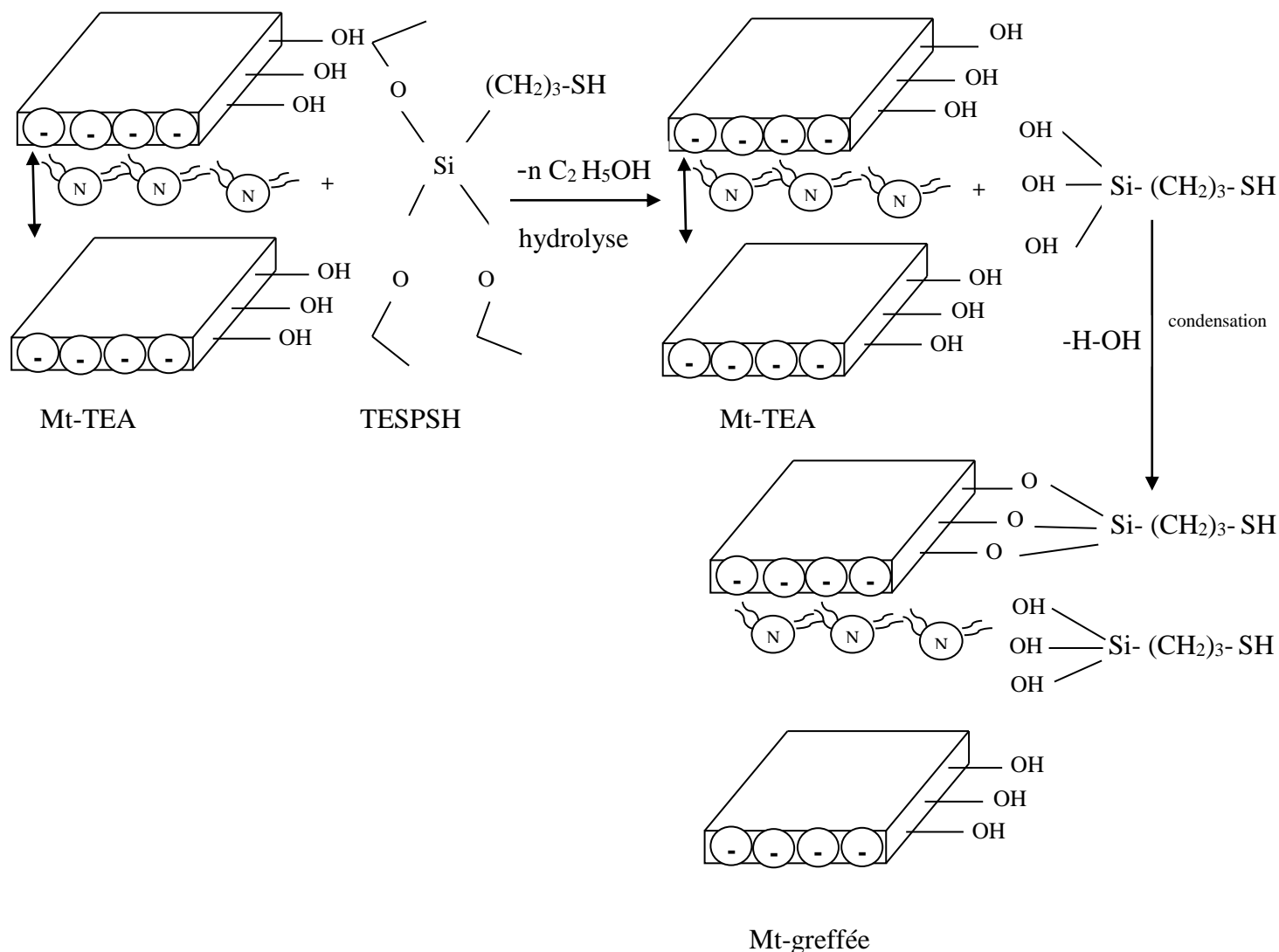
La poudre récupérée est de montmorillonite sodique, notée Mt-Na, qui a subi les mesures physiques suivantes : Analyse chimique, DRX et IRFT.

II.3. Préparation de la montmorillonite modifiée par le TEA :

a)Principe :

L'organo-montmorillonite a été préparé par un échange cationique entre la Mt-Na et le TEA en solution aqueuse comme suit :

Dont la réaction avec la Mt-TEA donne :



b) Mode opératoire :

10 g de la Mt-TEA sont introduits dans un ballon à deux tubulures, immergé dans un bain d'huile, muni d'une arrivée d'azote et d'un réfrigérant muni d'un bulleur, Figure II .1 . 50 ml de solvant sec (Toluène fraîchement distillé, $T_{eb}= 110^{\circ}C$) sont ajoutés par une seringue par l'intermédiaire d'un capillaire. La solution est agitée pendant 15 min. On ajoute ensuite une quantité équivalente à 3 ml (de TESPSH (97%, produit Aldich). La solution est alors portée à reflux pendant 12 heures sous balayage d'azote à la température de $100^{\circ}C$. Une fois cette période achevée, l'échantillon est refroidi, filtré dans un grand fritté puis lavé avec du dichloroéthane (3 fois, 15 min) au soxhlet pour se débarrasser du monomère non greffé. [50].

L'échantillon récupéré subi un premier séchage à la trompe à eau pendant 6 heures avant d'être mis à l'étuve (80°C, 24 heures). Cette échantillon prend le nom de Mt-TESPSH, qui subi les tests de microanalyse (dosage du carbone totale), DRX, IRFT.



Figure. II.1 : Montage de la manipulation de greffage de la Mt-ETA avec TESPSH

II.5. Conditions opératoires des analyses physico-chimiques :

II.5.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) :

a) Préparation des échantillons :

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du KBr [51]. Cette technique doit être utilisée avec précaution car elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyles [52]. L'échantillon est finement broyé. On broie ainsi intimement 297 mg de KBr pur et sec avec 3 mg de produit solide. Ce mélange est comprimé sous vide (8 tonnes/cm²) à température ambiante. On obtient une pastille solide transparente, qui sera fixée sur une cellule. Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau. Figure II .2 .



Figure .II.2 : presse de préparation de la pastille KBr.

b) Appareillage :

Les spectres IRFT de transmission et de réflexion sont enregistrés sur un appareil de marque (Shimadzu FTIR 830 spectrophotometer) sur un étendu spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Figure II .3 .



Figure. II.3 : Photos de l'appareil de spectroscopie d'absorption infrarouge.

II.5.2. Diffraction des rayons X :**a) Principe :**

La détermination de l'angle de diffraction 2θ permet de calculer la distance basale d_{001} en Å à partir de la loi de Bragg :

$$2d_{001}\sin\theta = K\lambda.$$

Où :

λ : Longueur d'onde du rayonnement X utilisé dans l'expérience de diffraction = 1.54186 Å.

θ : Angle de diffraction mesuré ou angle de Bragg

Cette technique peut nous informer sur l'identification de la phase [53], la détermination de la maille et la cristallinité de l'échantillon.

b) Conditions opératoires :

Les diagrammes de diffractions sont réalisés sur des échantillons sous forme de poudre. Les mesures de DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre (Philips diffractomètre X'Pert Software) en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde λ , qui comprend :

- Un tube X à anode de Cu alimenté par haute fréquence.
- Un goniomètre équipé d'un détecteur.
- Un monochromateur situé sur le faisceau diffracté permettant de sélectionner la longueur d'onde moyenne du Cu.
- Un ordinateur équipé d'un logiciel pour le pilotage du goniomètre et de dépouillement des résultats. Figure II .4.



Figure. II.4 : Photo de l'appareil Diffraction des Rayons X (DRX)

Le faisceau de rayon X qui irradie l'échantillon est placé sur un support tournant d'un angle θ autour d'un axe perpendiculaire au plan de base du goniomètre [54]. Le détecteur est un compteur à scintillation qui mesure l'intensité à la position 2θ . Pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction entre 3 et 80° (valeurs de 2θ), nous avons utilisé un pas de 0.02° et un temps de comptage par pas de 1.05 seconde .Figure II.5.

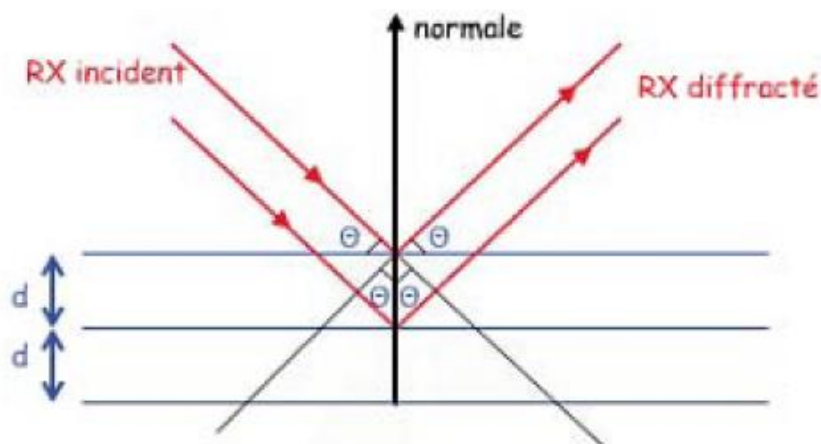


Figure. II.5 : Schéma de la diffraction des rayons par une famille de plans réticulaires.

II.5.3. Technique B.E.T :

a) Principe :

Il consiste en l'adsorption d'azote à 77°K à l'aide d'un appareil volumétrique automatisé [55]. L'augmentation progressive de la pression d'azote jusqu'à la pression de vapeur saturante suivie d'une dépression permet d'obtenir l'isotherme complet.

Cette technique nous informe sur la texture des échantillons solides à savoir la surface spécifique, la répartition des volumes et surfaces mésoporeuses, et également les volumes microporeux.

b) Conditions opératoires :

La mesure a été effectuée à 77°K sur l'échantillon Mt-TEA (masse 100 mg) préalablement dégazés à 523 °K. L'appareil utilisé dans cette technique est un absorbomètre automatique Belsorp-mini II de BELJAPAN Inc, muni de capteurs (0-133 kPa) et les mesures ont été réalisées au laboratoire Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes ITODYS de l'université Paris Diderot.

II.5.4. Analyse chimique :

II.5.4.1. Analyse par fluorescence X :

a) Principe :

Les compositions chimiques sont déterminées par spectrométrie X-Ray Fluorescence (XRF) Philips PW 2400 XRF. Les échantillons ont été préparés par la méthode de fusion avec le LiB_4O_7 .

II.5.4.2. Analyse élémentaire (CHN) :

a) Principe :

Cette technique présente l'avantage de doser deux éléments, le carbone et l'azote, lors d'une même analyse.

L'analyse élémentaire par combustion utilise deux tubes installés en série dans une enceinte calorifugée, chaque tube pouvant être chauffé indépendamment. Le premier est le siège de la réaction d'oxydation et le deuxième celui de la réaction de réduction.

L'échantillon est conditionné dans des capsules d'étain qui ont la propriété d'augmenter rapidement la température de 300°C. Enfin, le tube est conditionné à l'aide de catalyseurs de la réaction d'oxydation (oxyde de cuivre et de chrome), et de façon à ce que l'échantillon tombe dans la zone la plus chaude du tube.

Les gaz, après réduction à l'aide de paillettes de cuivre réduit, passent par un piège à eau constitué de perchlorate de magnésium $Mg(ClO_4)$ couramment dénommé anhydron. Ils entrent ensuite dans une colonne chromatographique remplie, qui sépare les différents gaz élémentaires avant leur introduction dans le catharomètre. Ce dernier est un détecteur basé sur la mesure des variations de conductivité thermique d'un flux gazeux.

b) Conditions opératoire :

On pèse dans une capsule d'étain 25 mg de chaque échantillon à savoir la Mt-TEA, le Mt-TMSPSH. On referme correctement ces capsules avant d'être introduite dans le passeur pour l'analyse. 7 mg d'EDTA sont utilisés, pour l'étalonnage de l'appareil et dont les teneurs en carbone et azote totaux sont connues. On introduit une capsule d'étain vide préalablement écrasée dans le passeur afin que la teneur en carbone contenu dans l'étain soit retranchée à chaque échantillon. Pour chaque échantillon à analyser, on entrera la masse pesée exacte dans le logiciel pour les calculs finaux en teneurs massiques. Les tests ont été réalisés sur un analyseur élémentaire CHN

CHN : Les éléments C et N ont été dosés par conductibilité thermique grâce à une combustion dans l'oxygène à 1050°C sous courant d'hélium avec formation de CO_2 et NO_2 . La séparation des deux espèces se fait sur une colonne chromatographique.

II.6. Conclusion :

A la fin de ce deuxième chapitre nous pouvons dire que les modes opératoires précités sont réalisables à condition que tous les facteurs favorables soient réunis à savoir :

La bonne préparation des échantillons (lavage, séchage, centrifugation, etc.....).

L'existence d'une affinité entre le support argileux et le monomère à greffé, en conférant à l'argile une couverture adéquate de la surface par une modification surfacique. Autrement dit, une montmorillonite possédant des groupes hydroxyles en surface (hydrophile), ne peut être greffée que par des organosilanes hydrophiles.

Regroupées, les différentes techniques de caractérisations réalisées peuvent nous renseigner sur le maximum d'informations possible sur l'état de nos échantillons.

L'interprétation de tous les résultats obtenus fera l'objet de notre troisième chapitre.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.Caractérisation physico-chimique de l’argile de Maghnia :

Cette argile a été caractérisée afin de déterminer le taux d’humidité, le PH et l’indice de gonflement.

III.1.1.Taux d’humidité :

Le protocole consiste à sécher un échantillon de 10 g de la Montmorillonite (Maghnite) Notée M_0 dans l’étuve à 105°C pendant 24 heures, la masse M_1 est la masse de l’échantillon sec. Le taux d’humidité (H en % massique) est donné par la formule suivante :

$$H(\%)=100x [(M_0-M_1)/M_0]$$

M_0 = la masse initial

M_1 = la masse après séchage

Après quatre essais, la masse obtenue pendant 24 h d’étuvage s’est presque stabilisée.

Tableaux III.1 : résultats des taux d’humidité.

Essais	1 ^{er}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	4 ^{ème}
M_1	8,801	7,725	7,717	7,701
M_0-M_1	1.199	2.275	2.283	2,299
H(%)	11,99	22,75	22,83	22,99

La rétention d’eau traduit la capacité du produit à retenir l’eau, l’humidité intérieure peut varier proportionnellement d’un faible taux d’humidité jusqu’une valeur optimale. Grâce à ses expériences on peut conclure que notre échantillon peut contenir des molécules d’eau chimiquement liées par des liaisons d’hydrogène s’insèrent l’interface cristalline du Maghnia.

III.1.2.Mesure de pH :

La mesure de pH consiste à agiter 5 g de la Montmorillonite (Maghnia) avec 100 ml d’eau distillée pendant 5 minutes. Après une nuit de repos, le pH du surnageant est mesuré à l’aide d’un pH mètre.

Le pH obtenu est 9,030. Une basicité de l’échantillon de l’argile étudiée a été révélée par la valeur de pH obtenue(9,030), ceci peut être dû aux carbonates, bicarbonates alcalin ou les silicates, et qui rentrent généralement dans la composition de l’argile.

III.1.3. Indice de gonflement I_G :

50 ml d'eau distillée sont mise dans une éprouvette graduée dans laquelle on verse 0,5 g de la Montmorillonite(Maghnia). Après 45 minutes, nous avons noté V_0 le premier volume après 2 heures, on lit le volume de gonflement V_G .

$$\text{L'indice de gonflement : } I_G (\%) = (V_G \times 50) / (50 - H(\%))$$

V_G = le volume après 2 heures de repos

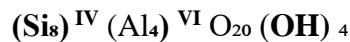
$H(\%)$ = la valeur de l'humidité

$$I_G = (52 \times 50) / (50 - 22,85) = 95,76.$$

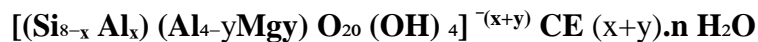
III.2. ANALYSES ELEMENTAIRES :

III.2.1. Détermination de la formule chimique de la montmorillonite de MAGHNIA:

La formule générale structurale [22] est :



La formule idéale d'une maille unitaire suit :



Les résultats de l'analyse élémentaire fais sur l'argile brute sont donnés en pourcentage massique dans le tableau III1 :

Tableau. III.2 : résultats de l'analyse élémentaire de Arg-Br en composes oxydés :

Compositions	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Taux en %	56,13	19,74	3,42	1,6	4,03	0,42	1,17	1,88

.-Calcul du taux de Si :

(Pour 100 g d'argile) :

Masse moléculaire de SiO₂ = 60g

Masse atomique de Si = 28g

Masse atomique de O = 16g

$$m_{\text{SiO}_2} / M_{\text{SiO}_2} = m_{\text{Si}} / M_{\text{Si}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Si}} = (M_{\text{Si}} \cdot m_{\text{SiO}_2}) / M_{\text{SiO}_2} = (28 \cdot 56,13) / 60 = 26,19\text{g}$$

[$m_{\text{Si}} = 26,19\%$ et $m_{\text{O}} = 30\%$]

D'une manière analogue, on peut calculer les taux de (Al, Fe, Mg, Ca, S, K et Na).
Tous les résultats sont regroupés dans le tableau III.2

Tableau III.3 : Composition chimique de l'argile brute de MAGHNIA :

Eléments	(%) des Composés	Masse Moléculaire	Masse atomique	(%)	(%) des éléments	Nombre d'atomes
Si	SiO₂=56,13	SiO ₂ =60	Si=28	26,194	Si : 26,194 O : 30	Si : 0,935 O : 1,875
Al	Al₂O₃=19,74	Al ₂ O ₃ =102	Al=27	10,45	Al : 10,45 O : 9,29	Al : 0,387 O : 0,58
Fe	Fe₂O₃=3,42	Fe ₂ O ₃ =160	Fe=56	2,394	Fe : 2,394 O : 1,026	Fe : 0,042 O : 0,064
Ca	CaO=1,6	CaO=56	Ca=40	1,14	Ca : 1,14 O : 0,46	Ca : 0,028 O : 0,028
Mg	MgO=4,03	MgO=40,3	Mg=24,3	2,43	Mg : 2,43 O : 1,6	Mg : 0,1 O : 0,1
S	SO₃=0,42	SO ₃ =80	S=32	0,168	S : 0,168 O : 0,252	S : 0,005 O : 0,015
K	K₂O=1,17	K ₂ O=94	K=39	0,97	K : 0,97 O : 0,2	K : 0,024 O : 0,012
Na	Na₂O=1,88	Na ₂ O=62	Na=23	1,39	Na : 1,39 O : 0,49	Na : 0,06 O : 0,03

La formule chimique globale sera déterminée comme suit :

On calcule le nombre d'atomes d'oxygène qui existe dans les composés présents dans la formule idéale d'une maille unitaire, (et qui sont Si, Al, Mg), tout en rappelant que dans cette formule :

$y/8$: représente la proportion d'atomes de Si substitués par Al tétraédrique.

$x/4$: représente la proportion d'atomes d'Al dans la couche octaédrique substitués par Mg.

CE : Cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

$$\text{Donc le nombre d'atomes d'oxygène} = \text{O}(\text{SiO}_2) + \text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{O}(\text{MgO})$$

$$= 1,875 + 0,58 + 0,1 = 2,555.$$

Pour : 0,935 Si \rightarrow 2,555 atomes d'oxygène

$$1 \text{ Si} \rightarrow [2,555 / 0,935] = 2,73 \text{ atomes d'oxygène}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 2,73 \times 8 = 21,84 \approx 22 \text{ atomes d'oxygène}$$

Donc le nombre d'atomes d'oxygène = **22**

-Calcul du nombre d'atomes de Mg :

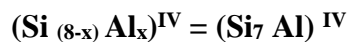
$$\text{Pour : } 0,935 \text{ Si} \rightarrow 0,1 \text{ atomes de Mg}$$

$$1 \text{ Si} \rightarrow [0,1 / 0,935] = 0,106 \text{ atomes de Mg}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 0,106 \times 8 = 0,848 \approx 1 \text{ atome de Mg}$$

Donc le nombre d'atome de Mg = **1** \Rightarrow **y=1**

$y/8 = 1/8 \Rightarrow$ Le premier terme de la formule idéale d'une maille peut s'écrire :



On en déduit que : **x=1**

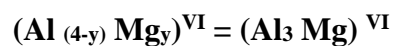
Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé comme suit :

$$\text{Pour : } 0,935 \text{ Si} \rightarrow 0,387 \text{ atomes d'Al}$$

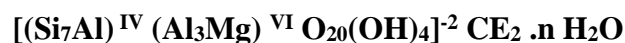
$$1 \text{ Si} \rightarrow [0,387 / 0,935] = 0,41 \text{ atomes d'Al}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 0,41 \times 8 = 3,28 \approx 3 \text{ atomes d'Al}$$

Le nombre d'atomes d'aluminium est égal à 3, dont 1 est substitué par Mg, cela implique que le deuxième terme de la formule serait :



La formule chimique globale de la montmorillonite de MAGHNIA :



Le calcul ci-dessus, nous a donné un nombre total d'atomes d'oxygène égal à 22, cela implique que pour chaque demi-maille, un atome d'oxygène se trouve sous forme de

groupement (OH) de l'eau structurale, qui ne peut être éliminée qu'à des températures assez grandes.

III.2.2. Détermination de la composition chimique de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite échangée :

Les résultats des différentes compositions chimiques centésimales des trois types d'échantillons à savoir : L'argile brute, Mt-Na et Mt-TEA, sont regroupés dans le tableau III.4. Dans le tableau III.5, sont données les analyses chimiques de ces échantillons.

Tableau III.4 : *Composition chimiques des 3 types d'échantillons.*

Echantillons : → composition en (%): ↓	Arg-Br	Mt-Na	Mt-TEA
SiO ₂	56,13	56,02	55,20
Al ₂ O ₃	19,74	18,74	18,00
Fe ₂ O ₃	3,42	3,40	2,15
CaO	1,6	0,6	0,08
MgO	4,03	3,03	2,32
SO ₃	0,42	0,41	0,39
K ₂ O	1,17	1,12	0,76
Na ₂ O	1,88	3,27	0,42

Tableau III.5 : *Résultats de l'analyse chimique*

Echantillons : → Eléments en (%): ↓	Arg-Br	Mt-Na	Mt-TEA
Si	26,194	26,14	25,76
Al	10,45	9,92	9,53
Fe	2,394	2,38	1,505
Ca	1,14	0,428	0,057
Mg	2,418	1,83	1,4
S	0,168	0,164	0,156
K	0,97	0,929	0,63
Na	1,39	2,426	0,31

III.2.3. Calcul des rapports atomique [cations / Si]:

Tableau.III.6 : Rapports atomiques [Cations/Si]

Echantillons : → Rapport atomique : ↓	Mt-Na	Mt-TEA
Al/Si	0,38	0,37
Fe/Si	0,09	0,06
Ca/Si	0,016	0,006
Mg/Si	0,07	0,054
S/Si	0,0062	0,006
K/Si	0,035	0,024
Na/Si	0,09	0,012

III.2.4. Résultats des analyses élémentaires obtenus par la technique CHN :

Tableau III.7 : regroupe les résultats CHN des la Mt-ETA et ceux de la Mt-TEPSH.

Echantillons	Mt-ETA	Mt-TEPSH
% C	5.62	7.93
% N	1.84	/

III.2.5. Interprétations des résultats:

Grace aux résultats de l'analyse chimique, les compositions des montmorillonites avant et après échange avec le TETRAETHYLAMMONIUM HYDROXIDE (TEA) ont pu être déterminées. Il est à noter que :

a) Une comparaison entre l'argile brute et la montmorillonite sodique montre qu'il y a un grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, exception faite pour la valeur de Na₂O qui a augmentée de (1,88 à 3,27%), Cela veut dire que la montmorillonite est présente dans l'argile brute en fort pourcentage, et que le sodium n'a joué que le rôle de cation compensateur.

b) La composition de la Mt-ETA montre clairement que les cations de sodium, calcium, fer et le magnésium de la Mt-Na ont été échangés par le TETRETHYLAMMONIUM HYDROXIDE (TEA), sans oublier la faible diminution de la

quantité de SO_3 . La nature des cations échangés est confirmée par les valeurs des rapports atomique [Cations / Si].

c) Les résultats obtenus par CHN nous montre clairement la présence d'un taux d'azote estimé à 1.84%, ce qui confirme l'échange cationique des Na^+ par les N^+ du cation d'ammonium.

d) Les mêmes résultats nous ont révélés la présence du C avec un taux de 5.62% chez la Mt-ETA et qui a évolué à 7.93 % chez la Mt-TEPSH. Cette augmentation est tout à fait logique puisque le greffage du silane TEPSH et qui contient dans sa structure des fonctions éthyles et la fonction propyl, vient s'additionné à celui du surfactant intercalant ETA qui contient lui aussi quatre fonction ethoxy. Ceci prouve que la modification par l'ETA et le graffage par le TEPSH ont vraiment eu lieu.

III.3. Diffraction des rayons x :

Afin qu'on puisse présenter au mieux nos résultats et donner de bonnes interprétations à ces derniers, on a vu nécessaire de commencer par une analyse du spectre de l'Arg-Br, suivi par une présentation comparative des autres échantillons dans une même figure à spectres superposés.

III.3.1. Résultats :

L'examen du diffractogramme de l'échantillon Arg-Br, figure III.1, conduit aux résultats donnés au tableau III .8 .

III.3.2. Interprétations :

Le tableau III.8 indique une prédominance de la montmorillonite avec de faibles quantités d'impuretés cristallines (minéraux non argileux), composés essentiellement de Quartz (Q), de Feldspath (F) et quelques traces de Cristobalite (C).

La superposition des spectres DRX des quatre échantillons, nous permet d'étudier leurs comportements cristallographiques. La figure III.2, nous montre clairement la disparition de certains pics initialement présents dans l'Arg-Br. Cela est dû sûrement aux opérations de lavage et de purification qu'a subi ce dernier et qui se traduisent par l'élimination de la majorité des impuretés.

Une remarque très importante mérite d'être citée. Malgré les différents traitements qu'a subi l'Arg-Br (purification, modification par échange cationique et greffage), les principales raies n'ont pas été modifiées. Nous pouvons donc dire que : ni la modification chimique par un alkylammonium ni le greffage par un organosilane ne peuvent conduire à un changement significatif de la structure du minéral. Le tableau III .9 regroupe les différentes raies caractéristiques obtenues par DRX de tous les échantillons testés. On signale en premier lieu la réapparition sur tous les spectres de la raie à $2\Theta = 20^\circ$, correspondant à $d_{hkl} = d_{110}$ qui est caractéristique de la montmorillonite. L'examen du tableau III .8 montre clairement la présence de la majorité des raies apparues initialement sur le spectre de l'échantillon de départ, mais avec toujours une légère variation de la valeur de 2Θ , faisant déplacer la position de la raie soit aux petites ou aux grandes valeurs angulaires. Ceci est dû principalement au différent traitement qu'a subi l'Arg-Br, avec toutefois une conservation de la structure, comme on vient de le mentionner ci-dessus.

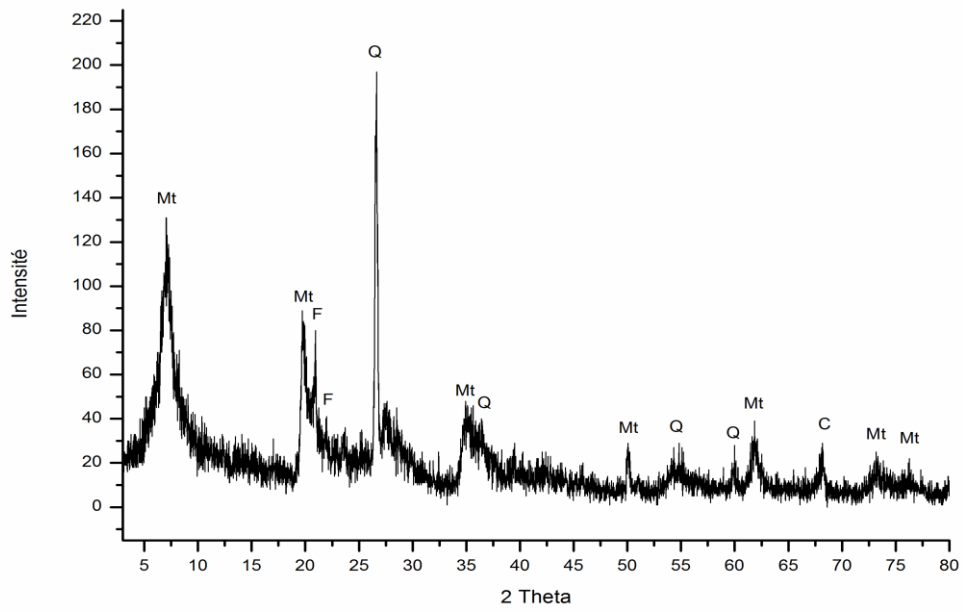


Fig.III.1 : Spectre DRX de l'Arg-Br de Hammam Bouhrara

Tableau.III.8: Valeurs des différentes raies caractéristiques de l'Arg-Br de Hammam Bouhrara

N° du pic →	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14
2 Θ	<u>7.04</u>	19.72	20.96	21.95	26.64	34.94	36.44	50.09	54.81	59.96	61.85	68.19	73.18	76.28
Θ	3.52	9.86	10.48	10.97	13.32	17.47	18.22	25.04	27.40	29.98	30.92	34.09	36.59	38.14
hkl	<u>001</u>	110	/	/	/	006	/	200	/	/	042	/	070	/
d (Å)	<u>12.54</u>	4.49	4.23	4.04	3.34	2.56	2.46	1.82	1.67	1.54	1.50	1.37	1.29	1.24
Nature	<u>Mt</u>	Mt	F	F	Q	Mt	Q	Mt	Q	Q	Mt	C	Mt	Mt

Mt : Montmorillonite

Q : Quartz

F : Feldspath

C : Cristobalite

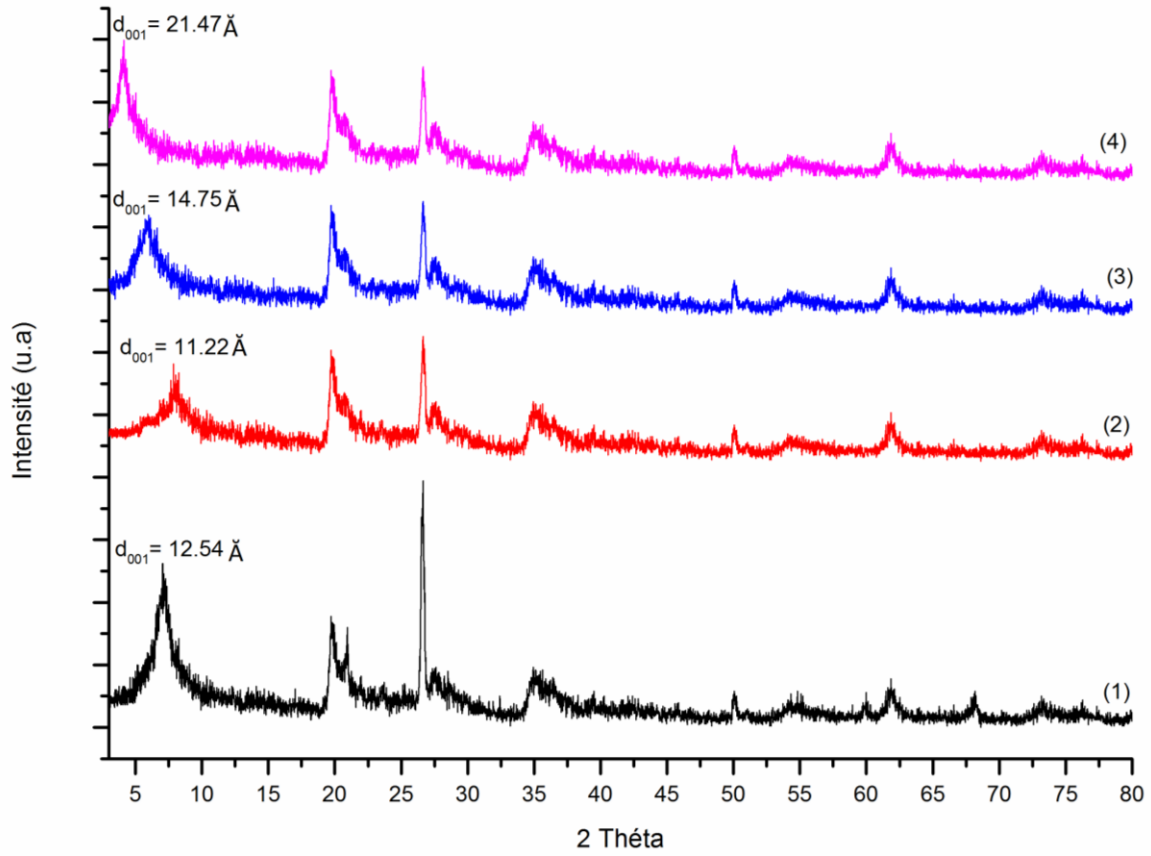


Fig.III.2 : Spectres DRX de : Arg-Br (1), Mt-Na (2), Mt-TEA (3) et Mt-TESPSH (4).

Tableau.III.9 : Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des quatre échantillons séchés sous étuve à 80°C pendant 24h.

Arg-Br			Mt-Na			Mt-TEA			Mt-TEPSH		
2 θ °	d (Å)	hkl	2 θ °	d (Å)	hkl	2 θ °	d (Å)	hkl	2 θ °	d (Å)	hkl
7.04	12.54	001	7.87	11.22	001	5.98	14.75	001	4.11	21.47	001
19.72	4.49	110	19.72	4.49	110	19.72	4.49	110	19.72	4.49	110
20.96	4.23	/	20.68	4.29	/	20.68	4.29	/	20.94	4.23	/
21.95	4.04	/	21.95	4.04	/	/	/	/	/	/	/
26.64	3.34	/	26.64	3.34	/	26.65	3.34	/	26.65	3.34	/
34.94	2.56	006	34.94	2.56	006	34.89	2.56	006	34.89	2.56	006
36.44	2.46	/	36.65	2.44	/	36.49	2.46	/	36.49	2.46	/
50.09	1.82	200	50.05	1.82	200	50.04	1.82	200	50.04	1.82	200
54.81	1.67	/	54.43	1.68	/	54.73	1.67	/	54.73	1.67	/
59.96	1.54	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
61.85	1.50	042	61.84	1.49	042	61.84	1.49	042	61.84	1.49	042
68.19	1.37	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
73.18	1.29	070	73.18	1.29	070	73.36	1.28	070	73.36	1.28	070
76.28	1.24	/	76.28	1.24	/	76.43	1.24	/	76.43	1.24	/

III.3.3. Evolution des distances interfoliaires :

a) Résultats :

Les différentes valeurs des distances interfoliaires (d_{001}) sont regroupées dans le tableau III.10

Tableau.III.10 : Valeurs des d_{001} (Å) (Echantillons séchés sous étuve à 80°C, 24h).

Echantillons ↓	$2\Theta^\circ$	d_{001} (Å)	Spectre N°
Arg-Br	7.04	12.54	01
Mt-Na	7.87	11.22	02
Mt-TEA	5.98	14.75	03
Mt-TESPSH	4.11	21.47	04

b) Interprétation :

Nous pouvons constater au premier lieu que l'Arg-Br possède un d_{001} qui est supérieur à celui de la Mt-Na, ce qui est bien sûr logique, puisque qu'au cours des opérations de lavages et de purifications, plusieurs impuretés, le plus souvent hydratés sont éliminées.

Les spectres relatifs aux échantillons Mt-TEA et Mt-TESPSH affichent respectivement des $d_{001} = 14.75\text{Å}$ et 21.47Å . Ces évolutions nous prouve clairement que :

1/ la modification par le TEA a vraiment eu lieu dans l'espace interlemellaire, ce qui a fait passer le d_{001} à 14.75Å . Il est à noter que les ions ammoniums se sont substitués aux Na^+ ayant compensés la charge négative excédentaire lors de la préparation de la Mt-Na.

2/ l'augmentation du d_{001} à 21.47Å prouve également que le greffage par le TESPSH a eu lieu entre les feuillettes de la montmorillonite. Il est bien connu que le silane TESPSH réagit avec les silanols de bordures pour établir des liaisons covalentes Si-O-Si. Or, quand il est ajouté en forte concentration, une partie des molécules de ce silane s'hydrolysent avec l'eau d'hydratation interfeuillettes et devient des silanols réagissant à leurs tours avec les hydroxyles de surface créant ainsi des ponts siloxanes et faisant augmenter le d_{001} .

III.4. Infrarouge a transformée de fourrier:

a) III.4.1. Résultats :

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRFT de l'Arg-Br sont regroupés dans le tableau III .11 et le spectre correspondant est donné par la figure III.3.

Tableau III.11: Bandes caractéristiques de l'Arg-Br.

Echantillon	ν (cm ⁻¹)	Attributions
Arg-Br	3629.70	Vibrations OH de constitution.
	3406.00	Déformation H-O-H eau adsorbée
	1643.20	Vibration H-O-H eau adsorbée
	1062.70	Déformation Si-O
	764.60	Vibration Mg-Fe-OH
	694.30	Vibration Al-O-H
	462.20	Vibration Si-O

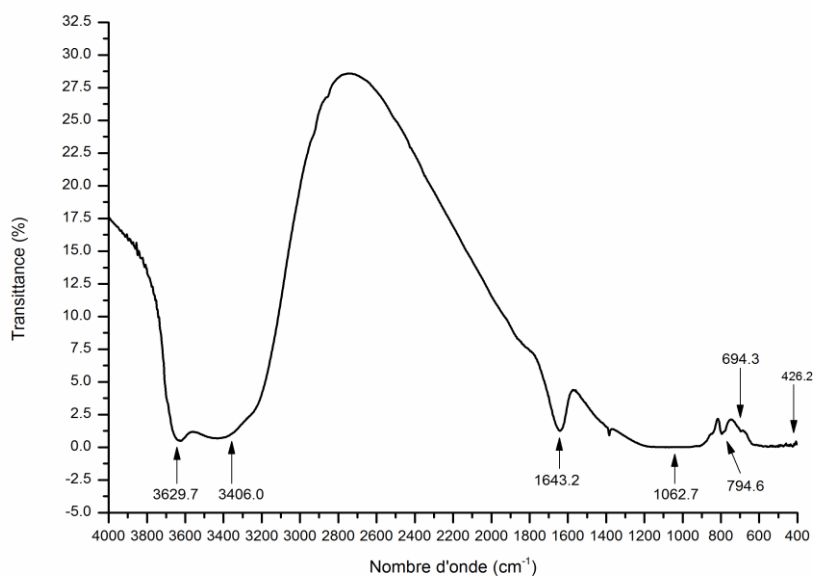


Figure.III.3 : Spectres IRFT de l'Arg-Br

III.4.2. Interprétations:

Dans le spectre de la Mt-TEA, (Figure III.4) la majorité des bandes de l'Arg-Br étaient préservées, mais avec apparition de nouvelles bandes sous formes d'épaulements à 2954.7 cm^{-1} et 2854.4 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH_2 de la chaîne alkyle [56]. Les bandes situées à 3209.0 cm^{-1} et 1411.7 cm^{-1} peuvent être affectées respectivement à l'élongation NR^+ (R : C_2H_5) de l'ammonium et à la déformation NR^+ [57]. En comparaison avec le spectre de la Mt-Na, on peut remarquer la réduction des intensités des bandes à 3406 cm^{-1} et 1643.2 cm^{-1} des OH de l'eau d'hydratation, à cause de l'insertion du TEA qui s'est substitué aux cations hydratés initialement présents dans l'espace interlamellaire au cours de l'échange cationique, ce qui a donné à la surface une certaine hydrophobie, cela veut dire que l'intercalation de la montmorillonite par un alkylammonium produit moins d'espace disponible pour l'adsorption de molécules d'eau, donc l'intercalation par le TEA a bien eu lieu. On peut qualitativement évaluer le greffage à partir de la bande située à 2569.0 cm^{-1} attribuée à la fonction thiol SH présente dans les molécules du TESPSH. De plus, les intensités plus élevées des bandes d'absorption à 2954,7 et 2854,4 cm^{-1} ont également été observées, ce qui implique que le TESPSH a été greffé avec succès sur les silanol des bords des feuillets et sur les surfaces de la montmorillonite [58]. Ces résultats nous laissent avancer une double organo-modification de la montmorillonite, par un alkylammonium et par un silane. La diminution significative de l'intensité de la bande à 3629.7 cm^{-1} dans la Mt-TESPSH en comparaison avec celle dans la Mt-TEA, attribuée aux OH des silanols de bordures des tétraèdres et aux OH des aluminols des octaèdres, peut être expliquée par la conversion de ces silanol en Si-O-Si lors du greffage avec le silane, ceci constitue une autre confirmation en faveur du greffage. Une deuxième diminution de l'intensité de la bande à 1643.2 cm^{-1} a été également observée, ce qui implique une diminution de la teneur en eau et un passage de la surface de la montmorillonite de son aspect hydrophile à un caractère hydrophobe.

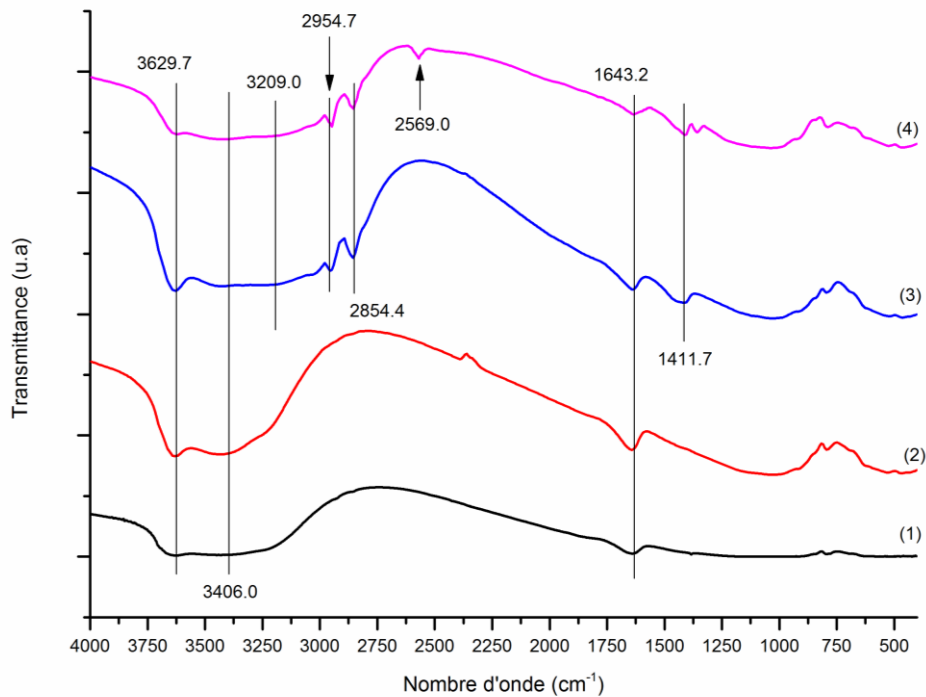


Figure. III.4 : Spectres IRFT de l’Arg-Br (1), Mt-Na (2), Mt-TEA (3), Mt-TESPSH (4).

III.5. Calcul du taux de greffage :

Le taux de greffage est le rapport de la fraction des sites couverts ou la quantité de silanes fixés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ sur la concentration de silanol [Si-OH] en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ [59].

Cependant, il est reconnu par la majorité des auteurs qu’une argile séchée entre 80 et 100°C possède environ $5.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ de groupements hydroxyyles actifs.

La fraction de site couvert ou la quantité de silane fixée sur le support argileux peut être calculé à partir de l’équation [60].

$$F_c (\mu\text{mol}/\text{m}^2) = 10^{-6} \cdot \%S / 3200 \cdot S_p$$

Afin qu’on puisse calculer cette fraction, nous aurons besoin de connaître deux paramètres à savoir :

- Le pourcentage pondéral du soufre (%S) dans la Mt-TEA.
- La surface spécifique (S_p) en m^2/g de la Mt-TEA.

III.5.1. Calcul du pourcentage pondéral du soufre:

Les résultats de l'analyse élémentaire précités nous ont donnés un taux de soufre = 1.84 %. Or le TESPSH a été préparé sur la base de la Mt-TEA qui possédait une teneur en soufre = 0.15%.

Donc, le taux de soufre recherché = 1.84-0.15= 1.69%.

$$\%S = 1.69\%$$

III.5.2. Détermination de la surface spécifique de la montmorillonite échangée par le Tetraéthylammonium :

Tableau.III.12 : Résultats des mesures de la surface spécifique de la montmorillonite sodique échangée par le tétraéthylammonium.

Echantillons	$(P/P_0).10^2$	$(P/V(P_0-P)).10^2$	$Sp (m^2/g) = 4.35 .V_m$
Mt-TEA	1.646	0.04138	Pente : A= 0.02038 Ordonnée à l'origine : B =0.00356 Volume : $V_m = 41.77$ Surface Spécifique : $Sp = 181.70$
	7.545	0.15347	
	13.342	0.27324	
	18.42	0.37815	
	23.038	0.47356	
	27.442	0.56455	

Le tracé de la fonction :

$$(P/V (P_0-P)).10^2 = f [(P/P_0).10^2]$$

Nous donne le tracé B.E.T qui est une droite oblique, qui ne passe pas par l'origine. D'où la déduction de la surface $Sp = 181.70 m^2/g$, comme il est montré dans le tableau III .11 .

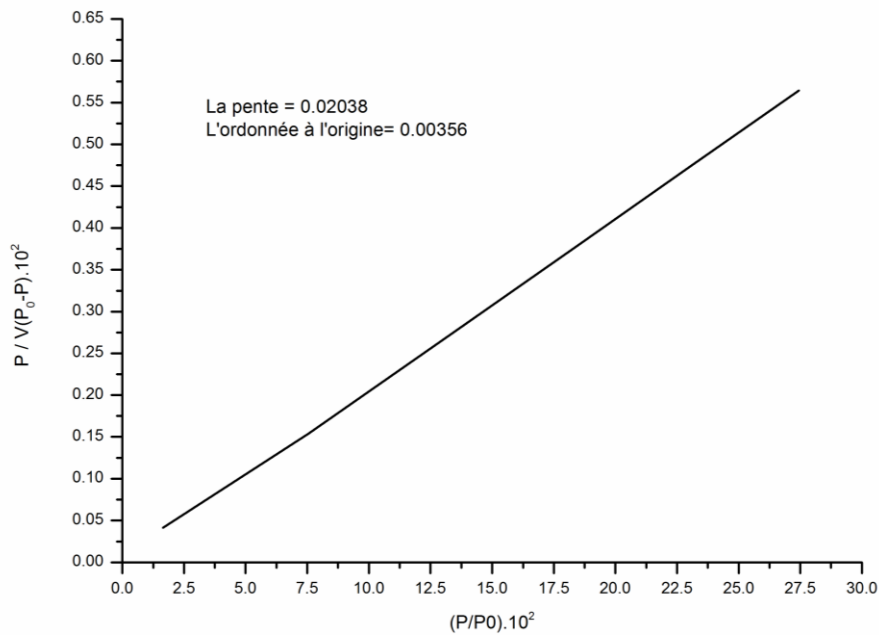


Figure. III .5 : Tracé B.E.T de la Mt-TEA

Ceci nous permet de calculer :

$$F_c = 10^{-6} \cdot 1.69 / 3200. 181.7$$

$$F_c = 2.90 \mu\text{mol/m}^2$$

Finalement : Le taux de greffage :

$$\% \text{ Gr} = F_c / [\text{Si-OH}] = 2.90 / 5.3 = 0.547$$

Donc :

$$\% \text{ Gr} = 54.7 \%$$

Or, il est mentionné dans la littérature [] que la densité du greffage en ($\mu\text{mol/m}^2$) varie en fonction de nombreux paramètres. Les plus importants sont :

- La nature et le nombre de groupe(s) X (méthoxy, éthoxy, ..) portés par l'atome de Si.
- La nature du groupe R (propyl dans notre cas).
- La nature du solvant utilisé dans le greffage (toluène dans notre cas).
- La température et la durée de la réaction.

- La principale limitation du rendement (taux de greffage) réside dans l'encombrement stérique du silane. Pour des silanes moyennement encombrés, en C₆ ou C₈, le pourcentage de silanol modifiés (taux silane fixé) varie entre 30 à 50 %.

Cependant, notre silane le TESPSH de structure :



Possède 9 atomes de carbones, il est donc tout à fait logique que l'on puisse avoir 54.7 % comme rendement pour un silane à encombrement C₉.

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous venons d'exposer dans ce présent mémoire avait comme objectif la maîtrise de la méthodologie de synthèse et de caractérisation d'un matériau de type montmorillonite échangée et greffée organiquement.

Pour aboutir à cette fin, nous avons travaillé sur quatre types d'échantillons à savoir, l'argile brute, la montmorillonite sodique, la montmorillonite modifiée par le TEA et la montmorillonite greffée par le TESPSH.

Les résultats des différents tests de caractérisations nous ont permis de regrouper le maximum d'informations sur chaque type d'échantillon.

L'échantillon de base était l'Arg-Br, dont on a pu déterminer la composition chimique, suite aux résultats donnés par l'analyse élémentaire. Cette dernière a révélée que ce minéral est un silico-aluminate avec une présence notable de magnésium, qui est la spécificité de ce type d'argile.

Nous avons voulu connaître les modifications que peut apporter l'échange cationique exercé sur cette argile. L'analyse élémentaire de la Mt-Na montre que le cation Na^+ n'a joué que le rôle de cation compensateur de la charge négative excédentaire. Cette même technique de caractérisation nous a aidé à connaître la nature des cations ayant subi l'échange cationique avec le TEA, en calculant les rapports atomiques [cations/Si], avant et après modification, où, nous avons pu constater que seul le sodium et à un degré moins le calcium, étaient des sites d'échanges.

Le caractère lamellaire de ces quatre types d'échantillons a nécessité des essais de DRX. Les spectres obtenus ont mis en évidence et en premier lieu la nature cristalline de ce type de matériau, ce qui nous a permis de calculer les distances interfoliaires (d_{001}) de ces échantillons. Les valeurs obtenues sont classées par ordre croissant :

$$d_{001} (\text{Mt-Na}) < d_{001} (\text{Arg-Br}) < d_{001} (\text{Mt-TEA}) < d_{001} (\text{Mt-TESPSH})$$

La Mt-Na exhibe un d_{001} inférieur à celui de l'Arg-Br, ce qui est tout à fait logique, vu les différents lavages et purification qu'a subi ce dernier faisant sortir de l'espace interlamellaire des cations bivalents hydratés. L'insertion du TEA a fait augmenter son d_{001} et qui est inférieur à celui de la Mt-TESPSH, ce qui prouve que le greffon se trouvait dans l'espace intrfoliaires faisant croître son d_{001} .

La technique IRFT effectuée sur les quatre échantillons nous confirmée la présence de bandes attribuées aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH_2 de la chaîne alkyle respectivement à 2954.7 cm^{-1} et 2854.4 cm^{-1} . L'élongation NR^+ (R : C_2H_5) de l'ammonium et à la déformation NR^+ a été aussi localisée respectivement à 3209.0 cm^{-1} et

1411.7 cm^{-1} . On a pu également évaluer qualitativement le greffage à partir de la bande située à 2569.0 cm^{-1} attribuée à la fonction thiol SH du TESPSH.

Le taux de greffage a également pu être calculé, en se basant sur les résultats de l'analyse élémentaire et celui de la surface spécifique de la Mt-TEA obtenu par la technique B.E.T et qui était de l'ordre de 54%.

L'ensemble des résultats de ces techniques exposées constituent à notre avis une base solide pour d'éventuelles études visant la synthèse de matériaux à caractère organominéraux, en vue de leur utilisation dans des applications spécifiques.

Référence

Référence

- [1] H. Mohamed, Contribution A l'amélioration Du Procédé De Fabrication De La Céramique Etude Sur Site : Unité Maghreb Céramique De Touggourt .Thèse de magister de l'université de Kasdi Merbah Ouargla. P 5,9.
- [2] S.Boucard, développement de formulations polyoléfine / silicates lamellaire : contrôle de la nanostructure par la gestion des interactions physico-chimique et le procédé de mise en œuvre dans le fonda. Thèse de doctorat .Institut national des sciences appliquées de lyon.2004 :72-126.
- [3] C.BARRAL, Etude des transferts d'eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND). Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 28/11/2008.
- [4] H.GABORIAU, Propriétés des bentonites. Géo-Bento, Etanchéité par Géosynthétique Bentonitiques: état de l'art, Paris, 2-3 February 1997, 2-43.
- [5] F.MADSEN, R.NUESCH, R.KOERNER, E.GARTUNG, H.ZANZINGER, A.A BALKEMA, ROTTERDAM, BROOKFIELD, Characteristics and sealing effect of bentonites. Geosynthetic Clay Liners, 1994, 73-98.
- [6] S.R.MEER, C.H.BENSON, In service hydraulic conductivity of GCLs used in landfill cover. Laboratory and field studies. Geo Engineering Report No. 04-17, Geo Engineering Program, Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, USA, 2004, 107 p.
- [7] E.R.GRIM, Clay Mineralogy . 2nd edition, New York: McGraw-Hill Book Compagny, 1968.
- [8] T.CHERIFI, K.HARBI, Analyses physico-chimiques des sous produits du kaolin GW1 et GW2 du complexe d'El Milia .Mémoire de fin d'étude de l'université de Béjaia, 2005/2006.
- [9] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, Rock forming Minerals, Volume 3, Longmans, NewYork, 1965.
- [10] U. Hofmann, K. Endel, and D.Wilm, Zeit.F. Krist.102, 1940.
- [11] C.E. Marshal, Z.F .Krist., 91A , 1935.
- [12] S.B. Hendricks, Geol., 50, 1942.
- [13] C.H. Edelman and J.Favejee , Z.F. Krist, 102, 1940.
- [14] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Zéolit. Crist. 86A, 340, 1933.

- [15] U. Hofmann, *Zéolit. Crist.* 98A, 299, 1937.
- [16] E. Marshall, *Zéolit. Crist.* 91A, 443, 1937.
- [17] B. Hendricks, *J. Geol.* Vol. 50, 279, 1942. London.
- [18] H. Edelman, L. Favejee, *Zéolit. Crist.* 102A, 417, 1940.
- [19] G. Berger, *Jour. Chem.* Vol. 38, 42, 1941.
- [20] Mc. Connel, *Am. Minéral.* Vol. 35, 166, 1950.
- [21] R.C. Mackenzi, 'the montmorillonite differential thermal curve'. 1957, 14-15.
- [22] M. Boutehala, *Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée. Application à la conduction ionique.* Thèse de magister 1992, 175. Université de sétif .
- [23] L. LE PLUART, *Nanocomposites montmorillonite/époxyde, Influence de la nature de la charge et de la matrice sur les propriétés mécaniques,* Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, 2002.
- [24] C. Abdelouahab, *Elimination sur quelques argiles bentonitiques algérienne de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II).* Thèse de magister. 1987, 250 USTHB.
- [25] F.Z.AZZOUZ, *Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen.* Mémoire de magister de l'université de Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2006.
- [26] F. Salles. *Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques.* Thèse de doctorat. Université Paris VI- Pierre et Marie Curie 2006, 327 pages.
- [27] L. Bouna, *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par Tio₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux.* Thèse de doctorat. Université de Toulouse 2012, 298 pages.
- [28] B. Velde. *Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment"* Ed Springer, 1995, 8 - 41p.
- [29] H. DIOT, J.L. BOUCHEZ & P. LAUNEAU, *Modélisation 3D en cisaillement simple Du Développement de l'orientation Préférentielle de Forme dans les suspensions solides. Atelier/Workshop ,Structure interne et comportement des suspensions concentrées géologiques»,* Montpellier, France, 1995.
- [30] M. Barrer, *Mc. Lead, Zéolites and clays minerals as sorbents and molecular sieves,* Academic Press, London 1978, 121.

- [31] J. H. Purnnell, pillared layered structures, England. 1990, 110.
- [32] J. W. Ward, Zéolites chemistry and catalysis, 1976, 216.
- [33] F. Marme, Synthèse et caractérisation de solides acide à base de matériaux lamellaires. Thèse de doctorat. 1995, 158, Claude Bernard, Lyon I. France.
- [34] M.Stocker O.H.Elested ,elsevier science B.V.Vol.8,61,1994.
- [35] H. W. Vander Marel, H. Bentel Spacher, Atlas of infrared spectroscopy of clay Minerals and thier admixtures. Asterdam, 1996, 396.
- [36] P.Espiard , Encapsulation des silices colloïdales par polymérisation en émulsion latex filmogène .Thèse doctorat.1992,196.lyon .
- [37] F.Figuras . Pillared clays as catalysts , Lyon.1988.492.
- [38] R.T. Rajkiran, C.K .KARTIC, N. Upendra, Applied clay science 2008 ; 38 :203-208.
- [39] R.A .Vaia, R.K . R.K .Teukolsky, E.P. Giannelis.Chem.Master 1994 ; 6 :1017-1022.
- [40] B.P. Lucilene, M. Ana Rita, R .Francisco,D.Valenzuela , Applied Clay Science 2008 ;42 :8-24.
- [41] M. Majdan,O. Maryuk, S.Pikus, E. Olszewska , R.Kwiatkowski, H.Skrzypek .
- [42] H. Hongping, F.Ray,Z. Jianxi. Spectrochim Acta part A 2004 ; 60 :2853-2859.
- [43] B. Serge,L. David ,V,W.Jeffrey ,G,Se,B. verine, S.Holly ,R.P.Donald ,Polymer 2004 ;45 :7627-7638.
- [44] Ph.Hodge,Polymer supported asymmetric. Birmingham, 212,1990.
- [45] C.Louchoux ,X.Coqueret , Europ. Polymer . Jour. Vol.24,71 ,1988.
- [46] KK.Unger ,Porous silica .Elsevier Amesterdam 1979.
- [47] M.Khallil , interaction d'espèces ioniques avec la surface d'une silice greffée apolaire. Thèse de doctorat .Lyon 1986, 167.
- [48] J.W.De Hann, H.M.Van Den Bogactr , J.J.Ponjée,L.J.M.Van De Ven, Jour.Coll. Inter, Sci .Vol.110(2),591 ,1986.
- [49] A.Melouki. Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériaux hybride organo-minéral. Polymérisation in-situ dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite intercalée par Al₁₃ . Thèse de Magister, p39, 1998.
- [50] M.Chaimberg, R.Parnas, Y.Cohen, Jour. Appl. Appl. Polym.Soc. Vol 37, 2921, 1989.

- [51] H.W.Vander Marel et H.Beutelspasher. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam, 396, 1996.
- [52] R.A.Nyquist et al. Infrared Spectra of Inorganic Compound. Academic Press New-York and London 1991.
- [53] E.D.Dimocatis, T.J.Pinnavaia, Jour. Of Inorg. Chem. Soc. Vol 29. 2300. 1990.
- [54] F.Marme. Synthèse et caractérisation de solides acides à base de matériaux lamellaires. Thèse de doctorat. Lyon, 159, 1995.
- [55] S.Brunauer, Ph. Emmett, E.Teller, Jour.of Amer. Chem. Soc. Vol. 60, 306, 1938.
- [56] N.Ladjal et al Influence of actadecylammonium, N,N-dimethylhexadecylammonium and 1-hexadecyltrimethylammonium chloride upon the fractionated montmorillonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2018) 134 : 881-888.
- [57] P.Aranda et E.Ruiz-Hitzky 1999 Poly (éthylène oxide)/NH⁴⁺-smectite nanocomposite. Applied Clay Science. 15, 119-135.
- [58] S. Park, B. Kim, D. Seo, K. Rhee, Y. Lyu, Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. Mater. Sci. Eng. A. 2009; 526: 74–78.
- [59] J.E.Marc, Hybrid Organic-Inorganic Composite Washington D.C 1995.
- [60] E.Carlier. Thèse de doctorat Sciences Appliquées. Lyon 1, 1990, P38

Résumé :

Le choix d'une argile algérienne comme support est motivée par plusieurs avantages, parmi eux on peut citer sa disponibilité sous morphologie contrôlée, tel que sa taille et la forme de ses particules, sa porosité (rayons de pores et volume poreux) et sa surface spécifique. Sans oublier sa stabilité thermique, où la destruction de la charpente silicique n'est observée qu'à partir de 800°C. Cette argile comme beaucoup d'autres d'ailleurs sont également stable vis-à-vis de nombreux agents chimiques, sa seule faiblesse réside lors de l'attaque par l'acide fluorhydrique (ions fluorures) qui la dissout entièrement.

Pour tous ces avantages, il était indispensable de penser à l'étude de la modification de ce genre de support par : a) Son intercalation par un alkylammonium (le tétraéthylammonium hydroxyle) faisant augmenter son espace interfoliaire. b) Son greffage avec un silane porteur d'une fonction thiol (le triéthoxysilylpropanethiol), avec comme conséquence l'évaluation du taux de greffage.

L'objectif recherché est double : a) Le développement et la maîtrise de la méthodologie de modification par un alkylammonium ainsi que le greffage d'un silane fonctionnel sur une montmorillonite, aboutissant à la création d'un pont siloxane Si-O-Si. b) Les caractérisations des différents échantillons (Analyse chimique, DRX, IRFT, B.E.T) permettant de regrouper le maximum d'informations utiles pour le choix d'une application appropriée.

Mots clés : argile, porosité, surface spécifique, intercalation, alkylammonium, greffage, Analyse chimique, DRX, IRFT, B.E.T, montmorillonite.

Abstract:

The choice of an Algerian clay as a support is motivated by several advantages, in the first place its availability under controlled morphology, such as its size and the shape of its particles, its porosity (pore rays and porous volume) and its specific area. Not to mention its thermal stability, where the destruction of the silicic framing is observed only from 800 ° C. This clay like many others elsewhere are also stable with regard to many chemical agents; its only weakness resides in the attack with hydrofluoric acid (fluoride ion) which dissolves it entirely.

Given all these aforementioned data, we wanted to know the fraction of the sites covered by an montmorillonite: a) The intercalation by an alkylammonium (tétraethylammonium hydroxide) increasing its interfoliar space. B) The grafting with a silane bearing a thiol function, such as triethoxysilylpropanthiol and consequently the evaluation of its grafting rate.

The objective is twofold: a) The development and mastery of the methodology of modification by an alkylammonium as well as the grafting of a functional silane on a montmorillonite, resulting in the creation of a covalent chain Si-O-Si. b) The characterizations of the different samples (Chemical analysis, DRX, IRFT and B.E.T) allowing to gather the maximum of useful information for the choice of an appropriate application.

Keywords: clay, porosity, specific area, modification, alkylammonium, grafting, Montmorillonite, Intercalation, Chemical analysis, DRX, IRFT and B.E.T.

ملخص

اختيار الطين الجزائري كدعامة نابع من عدة ايجابيات من بينها بنيته المراقبة مثل حجم وشكل حبيباته. مساميته نصف قطر المسام وسطحه المحدد بدون نسيان استقرار حرارته حيث يتم تدمير الهيكل السيليسي فقط من 800 م. هذا الطين مثل العديد من الآخرين مستقر أيضا ضد العديد من العوامل الكيميائية. يكمن ضعفه الوحيد في هجوم حمض الهيدروفلوريك ايونات الفلوريد الذي يذوبه تماما.

من اجل كل هذه الايجابيات كان من الضروري التفكير في دراسة تعديل هذا النوع من الدعامة من خلال ا.التداخل بواسطة الكيل امونيوم. هيدروكسيد رباعي ايثيل امونيوم. الذي يزيد من الفراغ بين الأوراق. ب.تطعيمه بسيلان الذي يحمل وظيفة الثيول. ثلاثي ايثوكسي سيليل بروبان ثيول. مع نتيجة لتقييم معدل التطعيم.

الهدف من البحث ذو قيمتين. ا.تطوير واتقان طرق التداخل بواسطة الكيل امونيوم. و كذلك تطعيم سيلان على المونتموريونيت. مما ادى الى انشاء جسر siloxane(Si-O-Si) ب.تحاليل مختلف العينات (التحليل الكيميائي (B.E.T, IRFT, DRX). سمحت بجمع أقصى قدر من المعلومات المفيدة لاختيار التطبيق المناسب.

الكلمات المفتاحية: الطين. المسامية. السطح المحدد. التداخل. تطعيم. الكيل امونيوم. التحاليل الكيميائية. الأشعة السينية. الاطياف فوق الحمراء. B.E.T. مونتموريونيت.