

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE  
N°:

DOMAINE : SCINCES DE LA MATIER  
FILIERE : CHIMIE  
OPTION : CHIMIE ORGANIQUE

**Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique**

Par :

LOGRAB FATIMA ZOHRA

SAIB DOUNIA

**Intitulé**

***ETUDE COMPARATIVE DU GREFFAGE D'UNE  
MONTMORILLONITE PURIFIEE ET SODIQUE PAR DEUX  
DIFFERENTS SILANES***

**Soutenu le: 18 juin 2023**

Devant le jury composé de :

Dr. DEGHEFEL Nadir	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
Dr. MELOUKI Azzedine	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Encadreur
Dr. DEBIH El-Hadi	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examinateur

**Année universitaire : 2022 /2023**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

{ يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ }

صدق الله العظيم

المجادلة . الآية (11)

## REMERCIEMENTS

*Avant tout, nous remercions **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 le Docteur **MELOUKI Azzedine** maître de conférences à l'université Mohamed-Boudiaf de M'sila, pour 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 notre travail.*

*On tient à remercier le Docteur **DEGHFEL Nadir**, maître de conférences à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.*

*On remercie, également le Docteur **DEBIH El-Hadi** Professeur à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila, d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie de ce jury.*

*A tous les responsables du département de chimie, enseignants et administrateurs, on leur exprime notre profonde gratitude, et leur grande générosité.*

*Et enfin on remercie nos familles pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ceux 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.*

## DEDICACE

الحمد لله و الصلاة على الحبيب المصطفى و أهله و من وفى أما بعد :

الحمد لله الذي وفقنا لتتّمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه  
ثمرّة الجهد و النجاح بفضلته تعالى مهداة إلى الوالدين الكريمين : موسى و أمباركة حفظهما الله  
و أدامهما نورا لدربي

إلى أخي:جمال ,وأختاي: نور, زبيدة ,وعائتي الكريمة : لقراب و عبد الكريم.  
إلى عمتي وأجدادي رحمهم الله .

إلى من ساندني و خطا معي خطواتي ,زوجي حفظه الله ورعاه : بوعلام جمال  
إلى رفيقات المشوار اللاتي قاسمنني لحظاته رعاهم الله ووقفهم : سوسو , عائشة, وفاء,خوله,زينب  
إلى زميلتي في البحث سايب دنيا ,وزميلتاي في العمل خوله , حلّيمة السعدية  
إلى أساتذتي وأهل الفضل والذكر علي و اخص بالذكر إلى عمي ومعلمي محمد والى الدكتور ملوكي عز  
الدين

إلى كل من كان لهم اثر على حياتي ,والى كل من أحبهم قلبي ونسيهم قلمي .

\* لقراب فاطمة الزهراء \*

## DEDICACE

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى واهله ومن وفى اما بعد  
الحمد لله الذي وفقنا لنتمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح  
بفضله تعالى مهداة الى الوالدين الكريمين حفظهما الله وادامهما نورا لدربي  
لكل العائلة الكريمة التي ساندتني من اخوة واخوات وزوجات اخوتي  
ولا أنسى بالذكر الكتاكيت الصغار  
إلى رفيق الدرب وصديق الأيام جميعا بلوها ومرها زوجي الغالي أهديك هذا البحث تعبيراً عن شكري  
لدعمك المستمر. إلى من كان الأول دوماً في مساندتي وتشجيعي في فترة دراستي  
ومن دعم معنوي ومادي فكان نعم الزوج والصديق فشكراً لك.  
إلى صديقة عمري وروحي خديجة لكي مني أجمل باقة ورد ممزوجة بأجمل العطور شكراً لك على وقوفك  
بجانبي في أصعب أيام حياتي ولم تخذليني يوماً شكراً لك.  
إلى زميلتي في البحث لقراب فاطمة الزهراء أتمنى من المولى عز وجل أن يوفقك ويسدد خطاكي  
في حياتك  
إلى رفيقات المشوار اللاتي قاسمنني لحظات هذا النجاح رعاهن الله ووفقهن.  
إلى من كان لهم اثر على حياتي والى كل من أحبهم قلبي ونسيهم قلبي شكراً لكم جميعاً.

\* سايب دنيا \*

## Sommaire

Liste des abréviations.....	V
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des schémas:.....	IX
INTRODUCTION GENERALE : .....	1

### CHAPITRE I

#### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PRESENTATION DES ARGILES : .....	4
I.1.1 Historique : .....	4
I.1.2. Généralités :.....	4
I.1.3. Minéralogie des argiles : .....	4
I.1.4. Classification des minéraux argileux : .....	5
I.1.5. Les smectites : .....	6
I.1.6. La montmorillonite : .....	7
I.1.7. La structure de la montmorillonite : .....	8
a) Structure selon Hofmann, Endel et Wilm .....	8
b) Hypothèse de Edelman –Favejee .....	9
I.1.8. Définition de la bentonite : .....	9
I.1.9. Les feuillets : .....	10
I.1.10. Composition chimique de quelques bentonites : .....	11
I.1.11. Formule chimique de la montmorillonite : .....	12
I.1.12. Utilisation des montmorillonites naturelles : .....	12
I.2. Propriétés des argiles : .....	13
I.2.1. Modification des argiles : .....	13
I.2.2. Caractéristiques physiques des argiles lamellaires : .....	13
I.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC) : .....	14
I.2.4. Surface spécifique : .....	14
I.2.5. La densité de charge spécifique $\sigma$ : .....	15
I.2.6. Capacité d'hydratation : .....	15
I.2.7. Propriétés de gonflement : .....	16

I.2.8. Formation de tamis moléculaire :	16
I.2.9. Propriété des smectites :	17
I.3. Caractérisation Physico-Chimiques des Montmorillonites:	17
I.3.1. Analyse élémentaire :	17
I.3.2. La spectrométrie de fluorescence des rayons X :	18
I.3.3. Diffraction des rayons X :	18
I.3.4. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier :	21
I.3.5. Détermination de la surface spécifique par B.E.T :	23
Généralités :	23
I.4. Greffage d'organosilane :	26
I.4.1. Fonctionnalisation :	26
I.4.2. Modifications surfaciques :	27
I.4.3. Silanes :	28
I.4.4. Définition d'un organosilane :	28
I.5. Modification par un monomère :	29
I.6. Greffages de supports argileux par des silanes :	29
I.7. Identification du greffage :	32
I.8. Evaluation de la fraction de sites couverts :	33

## CHAPITRE II

### MATERIALS ET METHODES

II.1. Préparation des échantillons :	35
II.1.1. Purification de l'argile brute :	35
II.1.2. Sodification de la Mte :	36
II.1.3. Le greffage du TESPSH sur la Mte-Na :	38
II.1.4. Le greffage du TESPSH sur la Mte :	39
II.1.5. Le greffage du TMSPM sur la Mte-Na :	40
II.1.6. Le greffage du TMSPM sur la Mte :	40
II.2. Analyses physico-chimiques :	40
II.2.1. Analyses élémentaires :	40
II.2.2. DRX:	41
II.2.3. B.E.T :	42

II.2.4. IRTF : .....	42
II.3. Conclusion : .....	44

### CHAPITRE III

#### RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X : .....	46
III.1.1. Détermination de la formule chimique de le Mte : .....	46
III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mte-Na : .....	49
III.1.3. Calcul des rapports atomiques [Cations/Si] avant et après sodification: .....	49
III.1.4. Interprétation des résultats : .....	50
III.2. Analyse élémentaire par CHN et CHNS : .....	50
III.2.1. Taux de C et de S : .....	50
III.2.2. Interprétation des résultats : .....	51
III.3. DRX : .....	51
III.3.1. Diffractogramme de la Mte : .....	51
III.3.2. Diffractogrammes des différents traitements réalisés : .....	53
- Cas de la Mte et la Mte-Na : .....	53
Interprétations : .....	53
- Cas de la Mte-TMSPM et la Mte-Na-TMSPM : .....	54
Interprétations : .....	54
- Cas de la Mte-TESPSH et la Mte-Na-TESPSH : .....	54
Interprétations : .....	55
- Cas de la Mte-TMSPM et la Mte-TESPSH : .....	55
Interprétations : .....	55
III.3.7. Diffractogrammes relatifs à l'ensemble des traitements réalisés : .....	56
III.4. IRTF : .....	57
III.4.1. IRTF de la Mte : .....	57
III.4.2. Spectres IRTF des différents traitements réalisés : .....	58
Interprétations : .....	58
III.4.3. IRFT de la Mte-TMSPM : .....	59
Interprétations : .....	59

III.4.4. IRTF de la Mte-Na-TMSPM : .....	59
Interprétations : .....	60
III.4.5. Identification par superposition spectrale : .....	60
Interprétations: .....	60
III.4.6. IRTF de la Mte-TESPSH : .....	61
Interprétations : .....	61
III.4.7. IRTF de la Mte-Na-TESPSH : .....	62
Interprétations: .....	62
III.4.8. Identification par superposition spectrale : .....	62
Interprétations : .....	62
III.5. B.E.T : .....	63
- Cas de la Mte : .....	63
Détermination de la Sp de la Mte : .....	63
- Cas de la Mte-Na : .....	64
Détermination de la Sp de la Mte-Na : .....	64
III.6. Détermination des taux de greffages à partir des fractions des sites couverts : .....	65
III.6.1. Calcul du taux de greffage du TMSPM sur la Mte : .....	65
III.6.2. Calcul du taux de greffage du TMSPM sur la Mte-Na : .....	66
III.6.3. Calcul du taux de greffage du TESPSh sur la Mte : .....	66
III.6.4. Calcul du taux de greffage du TESPSh sur la Mte-Na : .....	67
III.6.5. Interprétations : .....	68
CONCLUSION GENERALE : .....	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : .....	73
RESUME: .....	78

## Liste des abréviations

**T:O** : Tétraédrique : Octaédrique.

**T:O:T** : Tétraédrique : Octaédrique : Tétraédrique.

**CEC** : Capacité d'Echange Cationique.

**AA** : Absorption Atomique.

**ICP** : Emission atomique dans un plasma.

**EA** : Emission Atomique.

**XRF** : Spectrométrie de fluorescence des rayons X.

**DRX** : Diffraction des Rayon X.

**d<sub>001</sub>** : Distance interfoliaire.

**HDTMA** : Hexadécyltétraméthylammonium.

**IRFT** : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

**B.E.T** : Brunauer, Emmett et Teller.

**Sp** : Surface spécifique.

**TMSPM** : triméthoxysilylpropylméthacrylate.

**TESPSH** : triéthoxysilylpropanethiol.

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire.

**Mte** : Montmorillonite.

**Mte-Na** : Montmorillonite Sodique.

**CHN** : Technique d'analyse élémentaire organique du Carbone, de l'Hydrogène et de l'Azote.

**CHNS** : Technique d'analyse élémentaire organique du Carbone, de l'Hydrogène, de l'Azote et de Soufre.

**T<sub>eb</sub>** : Température d'ébullition.

**σ** : La densité de charge spécifique.

**v** : Nombre d'onde en cm<sup>-1</sup>.

**% Grf** : Taux de greffage.

**[Si-OH]** : Concentration en silanol.

**FCS** : Fraction des sites couverts en μmol/m<sup>2</sup>.

**% C** : Pourcentage de carbone.

**% S** : Pourcentage de Soufre.

## Liste des figures

**Figure .I.1 :** *Classification des principales catégories d'argiles (Manas-Zloczower 1994).*

**Figure .I.2 :** *(a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite.*

**Figure .I.3 :** *Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.*

**Figure .I.4 :** *Localisation de l'eau dans les particules argileuse.*

**Figure .I.5 :** *Spectre IRTF de l'argile-SH (bleu) et du nanocomposite argile/PS (rouge).*

**Figure .I.6 :** *Les différentes fonctionnalités des organosilane.*

**Figure .I.7 :** *Représentation schématique de la préparation en une étape des organoargiles à fonction thiol.*

**Figure .I.8 :** *Schéma Attribution des déplacements chimiques des atomes de silicium supposé prendre les centres des tétraèdres.*

**Figure .II.1 :** *décantation de la partie argileuse de l'argile pendant son lavage.*

**Figure .II.2 :** *Préparation de la Mte-Na.*

**Figure .II.3 :** *Tests de chlore suite à différents lavages.*

**Figure .II.4 :** *La vérification de l'absence du chlore se fait par ajout d'une goutte d'AgNO<sub>3</sub> à chaque eau de lavage.*

**Figure .II.5 :** *Montage de la manipulation du greffage du TESPSH sur la Mte-Na.*

**Figure .II.6 :** *Diffraction Philips X'Pert Software .*

**Figure .II.7 :** *Presse pour préparation de pastille KBr.*

**Figure .II.8 :** *Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.*

**Figure.III.1 :** *Diffractogramme de la Mte.*

**Figure.III.2 :** *Diffractogrammes de la Mte(a) et la Mte-Na(b).*

**Figure.III.3 :** *Diffractogrammes de Mte-TMSPM(a) et Mte-Na-TMSPM(b).*

**Figure.III.4 :** *Diffractogrammes de Mte-TESPSH(a) et Mte-Na-TESPSH(b).*

**Figure.III.5 :** *Diffractogrammes de Mte-TMSPM(a) et Mte-TESPSH(b).*

**Figure.III.6 :** *Diffractogrammes de la Mte (a), Mte-Na (b), Mte-TMSPM (c), Mte-Na-TMSPM (d), Mte-TESPSH (e) et Mte-Na-TESPSH (f).*

**Figure.III.7 :** *Spectre IRTF de la Mte.*

**Figure.III.8 :** *Spectres IRTF de Mte (a), Mte-Na (b).*

**Figure.III.9 :** *Spectre IRFT de Mte-TMSPM.*

**Figure.III.10 :** *Spectres IRTF de Mte-Na-TMSPM.*

**Figure.III.11 :** *Spectres IRTF de Mte-Na-TMSPM(a), Mte-TMSPM(b).*

**Figure.III.12 :** *Spectres IRFT de Mte-TESPSH.*

**Figure.III.13 :** *Spectre IRTF de Mte-Na-TESPSH.*

**Figure.III.14 :** *Spectres IRTF de Mte-Na-TESPSH(a), Mte-TESPSH(b).*

**Figure.III.15 :** *Tracé B.E.T de la Mte.*

**Figure.III.16 :** *Tracé B.E.T de la Mte-Na.*

## Listes des tableaux

**Tableau .I.1 :** *Propriétés des groupes minéraux argileux.*

**Tableau .I.2 :** *Composition chimique de quelques bentonites.*

**Tableau .I.3 :** *Taux d'impuretés en (%).*

**Tableau .I.4. :** *Longueurs d'ondes et méthodes d'analyses de quelques éléments à doser.*

**Tableau .I.5 :** *Composition chimique d'une bentonite de Shandong (Chine).*

**Tableau .I.6 :** *Principales raies obtenues par DRX des minéraux argileux de Maghnia(a) et de Mostaganem (b).*

**Tableau .I.7 :** *Principales raies obtenues par DRX des minéraux non argileux de Maghnia(a) et de Mostaganem (b).*

**Tableau .III.1 :** *Résultat de l'analyse élémentaire de la Mte en formes oxydées.*

**Tableau .III.2 :** *Composition chimique de la Mte.*

**Tableau .III.3 :** *Résultats des analyses élémentaires en formes oxydées.*

**Tableau .III.4 :** *Calculs des teneurs en % des éléments chimiques présents dans la Mte et la Mte-Na.*

**Tableau .III.5 :** *Rapports atomiques [Cations / Si], avant et après sodification.*

**Tableau .III.6 :** *Résultats des analyses par CHN de la Mte-TMSPM et de la Mte-Na-TMSPM et par CHNS de la Mte-TESPSH et de la Mte-Na-TESPSH.*

**Tableau .III.7 :** *valeurs des différentes raies caractéristiques de la Mte.*

**Tableau .III.8 :** *Évolution des distances interfoliaires.*

**Tableau .III.9 :** *Bandes caractéristiques de la Mte.*

**Tableau .III.10 :** *Valeurs de  $(P/V(P_0-P)).10^2$  en fonction de  $(P/P_0).10^2$  pour la Mte*

**Tableau .III.11 :** *Valeurs de  $(P/V(P_0-P)).10^2$  en fonction de  $(P/P_0).10^2$  pour la Mte-Na*

**Tableau .III.12 :** *Récapitulation des résultats BET pour la Mte et la Mte-Na.*

**Tableau .III.13 :** *Taux de greffages du TMSPM et du TESPISH sur la Mte et la Mte-Na.*

## Liste des schémas:

**Schéma .I.1 :** *Les principales voies de fonctionnalisation de la surface d'une argile (MR=LiR ou RMgCl / X=Cl, OR, NH<sub>2</sub> ou OCOR).*

**Schéma .I.2 :** *Possibilités de modification d'une surface argileuse par un monomère(1) : monofonctionnel, (2) : di fonctionnel et (3) : trifonctionnel*

**Schéma .I.3 :** *Description schématique d'un greffage d'une montmorillonite avec une faible et une forte concentration en Glycidoxypropyltriméthoxysilane.*

**Schéma .I.4 :** *Silylation d'une montmorillonite avec de l'aminopropyltriéthoxysilane suivi par une intercalation avec un alkylammonium.*

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE:

Les matériaux organo-minéraux sont obtenus par modification de la surface des supports argileux avec des composés organiques. Ils ont différentes applications dans divers domaines [1]. Ils peuvent être utilisés, à titre d'exemple, dans le traitement des eaux [2-3-4] et ajoutés comme additifs pour la préparation des matériaux hybrides polymères argiles [5] ou comme supports catalytiques dans des réactions de conversion de substances organiques.

Parmi ces argiles, la montmorillonite, qui est considérée comme le type le plus couramment utilisé pour préparer ce genre de matériaux [6-7-8]. L'argile dite montmorillonite est un représentant caractéristique des aluminosilicates. Il a plusieurs propriétés spéciales: structure lamellaire, capacité de gonflement, capacité spéciale d'hydratation, adsorption et possibilité d'échange d'ions en intercouches. Cette dernière propriété rend la montmorillonite apte à d'éventuelles modifications.

D'autres études ont montré que l'insertion de complexes organiques entre les couches d'une montmorillonite modifiait la propriété hydrophile de sa surface la rendant hydrophobe [9]. Cette méthode de modification peut être possible en faisant réagir des silanes sur des groupements silanols (Si-OH) situés sur les bords des feuilles de ce type d'argile [10,11] et sur des défauts de structure situés sur les surfaces externes des couches [12].

La modification de la montmorillonite par un aminosilane révèle que le silane était inséré dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite en raison de l'augmentation de l'espacement basal ( $d_{001}$ ), la valeur élevée de cette dernière ne s'expliquant que par la présence d'une double couche de molécules de ce silane reliant les deux couches d'argile [13].

La technique consiste à mettre ces silanols en contact avec des agents organosilanes [14].

Dans le même contexte, des études ont montré que le greffage d'un silane tel que triéthoxysilylpropanethiol sur la montmorillonite provoquait l'augmentation de son  $d_{001}$  [15], ceci confirme la possibilité d'avoir un greffage dans les galeries de montmorillonite.

Il a été également montré que les montmorillonites ayant subi des modifications de surface par les silanes sont thermiquement stables par rapport aux montmorillonites ayant subi des échanges ioniques classiques [16]. Plus important encore, les caractéristiques des argiles modifiées peuvent être facilement ajustées par l'introduction de divers groupes terminaux de modificateurs de silane [9, 17].

Des études ont montré que le silane ajouté à de fortes concentrations agit simultanément sur les silanols de bords des feuilles et sur l'intercalaire Si-O<sup>-</sup> [18]. Ces silanes, également appelés agents de couplage, sont des composés polyvalents. Ils représentent un moyen facile de créer des liens chimiques entre les polymères et les silices, dans le cas d'une préparation d'un matériau hybride organique inorganique [19]. Ils peuvent exister sous forme de monomères bifonctionnels : un alcoxy en amont qui peut réagir avec la surface silicique de l'argile et une fonction (vinyle, amine ou thiol) en aval apte à la (co) polymérisation avec une de ces fonctions conduisant à la synthèse d'un matériau hybride.

Dans notre présent travail, nous tenterons de préparer un nouveau matériau hybride organominéral, en utilisant une montmorillonite locale dite Maghnite, provenant du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia). Le minéral modifié ainsi obtenu avait été greffé par le silane, à savoir le triéthoxysilylpropanethiol et greffé par un autre silane, à savoir le triméthoxysilylpropylméthacrylate.

L'argile purifiée, sodique, modifiée et greffée, ont subi les analyses physico-chimiques suivantes : FRX, CHN (dosage du carbone), CHNS (dosage du soufre), DRX, IRTF et BET.

Dans notre présente étude, nous avons adopté le plan de travail suivant :

Le premier chapitre est une revue bibliographique, présentée en préambule et qui a pour but la présentation des argiles, tout en rappelant ses diverses propriétés caractéristiques. Ce même chapitre comprend une description de quelques travaux déjà publiés, concernant les modifications organiques des montmorillonites par les greffages d'agents de couplages à caractère organique.

Le deuxième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux, où sont décrits les modes opératoires suivis pour la préparation des échantillons, ainsi que les analyses physico-chimiques et l'appareillage utilisé.

Le troisième chapitre expose tous les résultats obtenus par voies expérimentales, suivis de leurs interprétations respectives.

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

## **CHAPITRE I**

# **MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE**



## **I.1. PRESENTATION DES ARGILES :**

### **I.1.1 Historique :**

L'origine de terme Argile vient du grec **Argilo** dont la racine Argos signifie blanc et du latin **Argilla**, couleur blanc des matériaux utilisée en céramique dans les ouvrage de références il existe différentes proportion de définition par exemple, Esslingen peaver (1988) définissent l'argile comme un minérale qui domine dans la fraction fine inférieure à 2 microondes les roches et des sols. Par contre, Weaver(1989) regroupe tous les minéraux argileux sans connotation de tailler propose pour évite la confusion d'utiliser le terme de <<physil>> [20].

### **I.1.2.Généralités :**

En général, le terme argile désigne un matériau naturel, terreux, à grain fin, qui développe la plasticité lorsqu'il est mélangé avec une quantité limitée d'eau. Les analyses chimiques des argiles montrent qu'il s'agit essentiellement de silice, d'alumine et d'eau, avec souvent des quantités appréciables de fer, d'alcalins et d'alcalino-terreux [21].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [22].

### **I.1.3.Minéralogie des argiles :**

Les argiles sont les produits de décomposition des roches siliceuses par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. La famille des minéraux argileux regroupe tout le silicate hydraté appartenant au groupe des pylosilicates.

Les minéraux argileux sont assimilés à des colloïdes, ce qui signifie qu'ils sont capables de fixer facilement de grandes quantités de phase liquide continue [23].

### I.1.4. Classification des minéraux argileux :

Les différentes classes des minéraux argileux sont basées sur trois principaux paramètres suivants figure .I.1 :

-Le nombre et type de leurs couches : les minéraux argileux peuvent être classés en trois grands groupes en fonction du nombre et de la disposition de couches tétraédriques et octaédriques dans leur structure de base, de motifs TO, TOT et TOTO présentées dans le tableau I.1.

-Composition de la couche octaédrique : La majorité des groupes de minéraux argileuse divisent en deux grands groupes principaux suivant la structure et l'occupation désactive de couche octaédrique : les minéraux di-octaédriques et les minéraux tris octaédriques. Dans l'argile de type di-octaédriques seulement deux cavités sur trois sont occupées par des cations trivalents  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ . Ce groupe de la structure est similaire à celle de gibbsite  $Al(OH)_3$ . Dans l'argile de type tri-octaédrique,  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ , les trois cavités de l'argile du type octaédrique sont occupées par des cations divalents. Ce groupe de la structure est similaire à celle de brucite  $Mg(OH)_2$  [24].

-La charge globale : les minéraux argileux sont classés en cinq groupes en fonction de la charge, comme indiquer dans le tableau .I.1.

**Tableau .I.1 : Propriétés des groupes minéraux argileux.**

Groupes	Type de Feuillet	C.E.C
Kaolinite	1 : 1	2-5
Mica	2 : 1	15-40
Smectites	2 : 1	80-120
Vermiculite	2 : 1	100-180
Chlorite	2 : 1 : 1	15-40

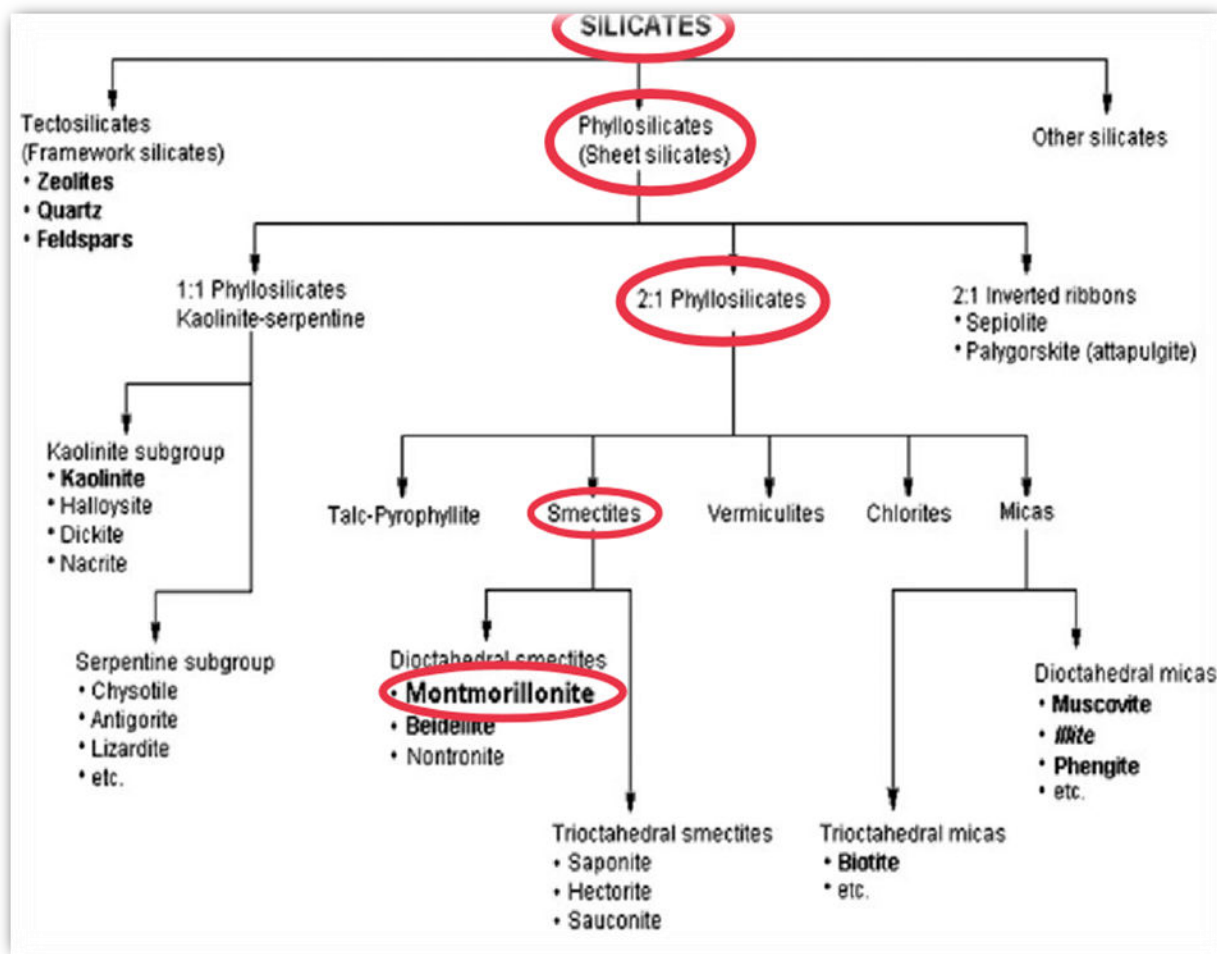


Figure .I.1 : Classification des principales catégories d’argiles (Manas-Zloczower 1994).

**I .1.5. Les smectites :**

La structure des smectites est souvent considérée comme des intermédiaires entre le cristal et l’amorphe. Du fait de leur hydratation, et selon le cation interfoliaire, les feuillets peuvent être très éloignés les uns des autres et la structure des smectites se modifie au cours de l’hydratation .Cette hydratation est le résultat de la présence d’une ou deux couches d’eau entre les feuillets.

Les interactions cation-surface sont différentes et sont fonction de la nature du cation : les petits cations (Li+ et Na+ pour les alcalins) peuvent facilement s’insérer dans la cavité hexagonale, tandis que les cations plus gros (Rb+ et Cs+ pour les cations compensateurs alcalins) ne le peuvent pas car ils possèdent un rayon ionique supérieur à la taille de la cavité et sont trop gros pour pouvoir pénétrer dans les cavités hexagonales.

Les smectites tri-octaédriques sont appelées saponite avec  $Mg^{2+}$  en couche octaédrique, les substitutions sont alors majoritairement tétraédriques :  $Si^{4+}$  remplacé par  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ . Les smectites di-octaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites.

Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique comme les saponites ( $Si^{4+}$  substitué par  $Al^{3+}$ ), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique ( $Al^{3+}$  substitué par  $Mg^{2+}$  essentiellement).

Les cations mono ou divalents ( $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$ ) compensent le déficit de charge. Des molécules d'eau sont également susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire [25,26].

En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques et c'est leur tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites.

### I.1.6. 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), 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.

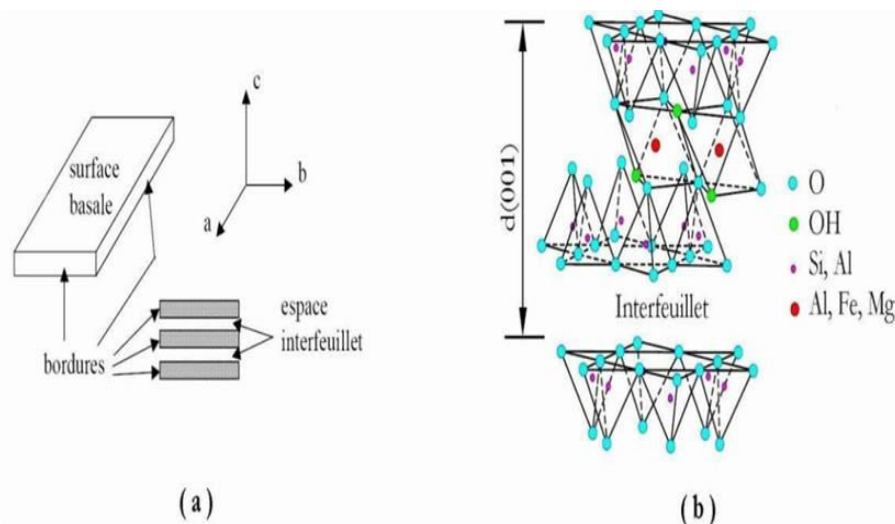
Il est comblé par des cations compensateurs dont la présence neutralise la charge électrique globale du matériau (figure I.2). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium et le calcium. Ils sont situés dans l'espace interfoliaire et sont par conséquent, potentiellement échangeables.

Les premières descriptions de la structure de la Montmorillonite ont été données par Hofmann et al, puis Marshal et Hendricks. Actuellement la structure communément adoptée est celle proposée par Edelman et al. dont la formule générale de la demi-maille est la suivante :



Où,

M est le cation échangeable. La somme  $(x + y)$  donne la valeur moyenne de la charge négative due aux substitutions compensées par des actions échangeables [27].



**Figure. I.2 :** (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite.

### I.1.7. La 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 [28], revue par Maegdefrau, Hofmann [29], Marshall [30], Hendricks [31].

#### a) Structure selon Hofmann, Endel et Wilm :

La montmorillonite est composée d'unités constituée de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygènes des sommets de chaque tétraèdre 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'à l'atome 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 présente une épaisseur de l'ordre de 9,5 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 remplacent l'aluminium dans la couche octaédrique. L'électroneutralité 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 [32] 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 [33], mais ignore l'existence des substitutions dans le réseau. Par ailleurs, elle conduit à une valeur calculée de la capacité d'échange nettement supérieure à celle observée expérimentalement. Edelman 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 [28],[29]. Des modifications de la structure ont été suggérées notamment par Connel [34].

#### **I.1.8. Définition de la bentonite :**

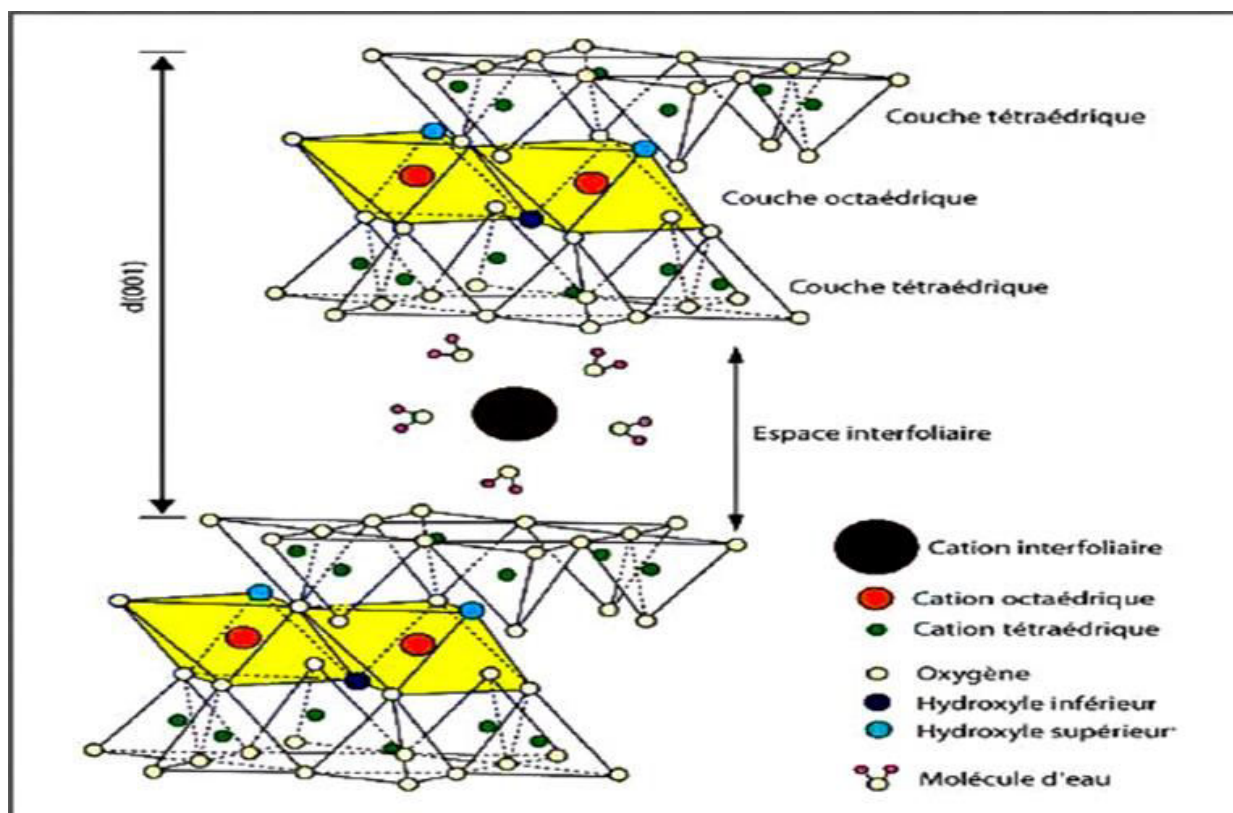
Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement les composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur figure .I.3.

La bentonite est une argile dont le nom vient de Fort Benton aux États-Unis, connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle peut être considérée comme une smectite avec des impuretés, comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite, les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale.

Elle possède diverses propriétés, notamment elle absorbe les protéines réduit l'activité des enzymes. Les boues bentoniques (recélant une fraction de bentonite), sont utilisées dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés leur place, elles peuvent être ajoutées au compost. Il existe une

certaine diversité parmi les matériaux commercialisés sous le terme de bentonite, dont les performances dépendent de:

- La teneur en montmorillonite présente dans le produit.
- La concentration relative de la bentonite en sodium et en calcium
- La finesse de mouture qui a une conséquence indirecte sur l'activité de la bentonite, à poids égal, une bentonite fortement broyée a une surface d'exposition supérieure et s'hydrate plus rapidement que la bentonite plus grossière.
- Des additifs chimiques éventuellement introduits lors de la fabrication du matériau commercialisé [35].



**Figure .I.3:** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.

### I.1.9. Les feuillets :

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique.

Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ une centaine de nanomètre de longueur et de 9.5 Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables [36].

### I.1.10. 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.2 l'analyse de quelques bentonites [37], alors que le tableau I.3, en regroupe les taux approximatifs de quelques impuretés en (%).

**Tableau .I.2 :** *Composition chimique de quelques bentonites[37].*

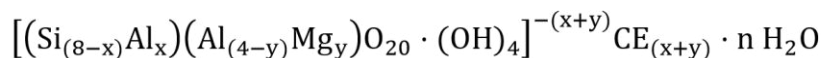
Proportions(%) →												
Echantillons ↓	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Σ (%)
<b>WYOMING (USA)</b>	54,55	2,12	2,23	0,21	1,48	0,95	1,99	0,01	2,48	0,31	16,04	100,37
<b>ALMERIA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

**Tableau .I.3 :** *Taux d'impuretés en (%) [34].*

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

### 1.1.11. Formule chimique de la montmorillonite :

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [38] :



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

**CE<sub>(x+y)</sub>** : Cations échangeables dans l'espace interfoliaires

- **Montmorillonite Na:**



- **Montmorillonite Li:**



- **Montmorillonite K:**



- **Montmorillonite Mn:**



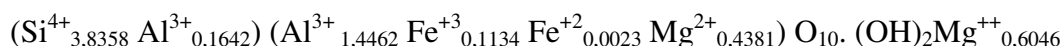
- **Montmorillonite Cu:**



- **Montmorillonite Zn:**



- **Montmorillonite Mg:**



### 1.1.12. Utilisation des montmorillonites naturelles :

La montmorillonite est l'une des argiles les plus répandues dans la nature, ce qui en fait un matériau de choix pour les industriels du fait de son faible coût d'exploitation. Parmi leurs différentes applications, les montmorillonites naturelles sont utilisées comme catalyseur en chimie fine ou en pétrochimie.

Cependant, la plupart du temps, elles subissent un traitement préalable pour améliorer leur activité catalytique : soit un traitement acide, comme dans le cas de la montmorillonite commerciale K10, soit un échange de cations [39].

## **I.2. Propriétés des argiles :**

### **I.2.1. Modification des argiles :**

Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés (surface spécifique, capacité d'absorption et gonflement ....etc.), des méthodes ont été proposées afin d'améliorer ces propriétés par des modifications au sein même de la maille cristalline. La permutation des cations échangeables, l'activation, l'insertion des molécules (organique ou minérale) se pratiquent de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'étendre leur domaine d'emploi [40].

### **I.2.2. Caractéristiques physiques des argiles lamellaires :**

Les propriétés des minéraux sont plus ou moins reliées à leur structure. Dans le cas des minéraux argileux, la plupart d'entre eux présentent de similitudes de structure cristalline (T-O, T-O-T ou T-O-T-O). Toutefois, pour une structure cristallographie identique, la substitution isomorphe au sein du feuillet peut conduire à une variation considérable des compositions chimiques et des propriétés physiques.

Cette substitution donne lieu à l'existence de charges (souvent négatives) à leurs surfaces, compensées par la présence de cations compensateurs. La localisation des cations, le type et le nombre de cations sont les paramètres principaux déterminant la différence des propriétés physiques et chimiques, notamment la capacité de gonflement en présence d'eau [41].

#### **I.2.2.1. Charge des surfaces argileuse:**

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois à la substitution isomorphe et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes.

#### **I.2.2.2. Charge permanente:**

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant de l'emplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que  $Li^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^{+}$  ou  $Mg^{2+}$ .

### I.2.2.3. Charge variable :

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

### I.2.3. Capacité d'échange cationique (CEC) :

Certains minéraux argileux peuvent ajuster de manière réversible la composition de leur zone intercalaire en fonction de celle de la solution. Cette propriété est connue sous le nom d'échange de cations et la quantité est la capacité d'échange de cations (CEC). Elle est mesurée par le nombre de charges positives détenues par les cations échangés exprimé en milliéquivalents pour 100 g ou plus récemment en centimols par kg ( $\text{cmol. kg}^{-1}$ ). Les cations ne peuvent être échangés que s'ils sont faiblement liés aux surfaces externes ou internes (espaces inter couches) des cristaux. [42].

Une des méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique [43], 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  $\text{NH}_3$  (mol/l).

**V** : Volume d'eau (ml).

**W** : Masse de l'échantillon (mg).

**F** : Facteur de conversion.

### I.2.4. Surface spécifique :

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans la suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [44].

### I.2.5. La densité de charge spécifique $\sigma$ :

$\sigma$ : est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique  $S_p$  de la particule argileuse.

$$\sigma \text{ (meq/m}^2\text{)} = \frac{\text{CEC}}{S_p}$$

Deux types de charge existent dans les milieux argileux :

Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Si}^{4+}$  dans la couche tétraédrique,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche octaédrique).

Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux. La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres. Cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux.

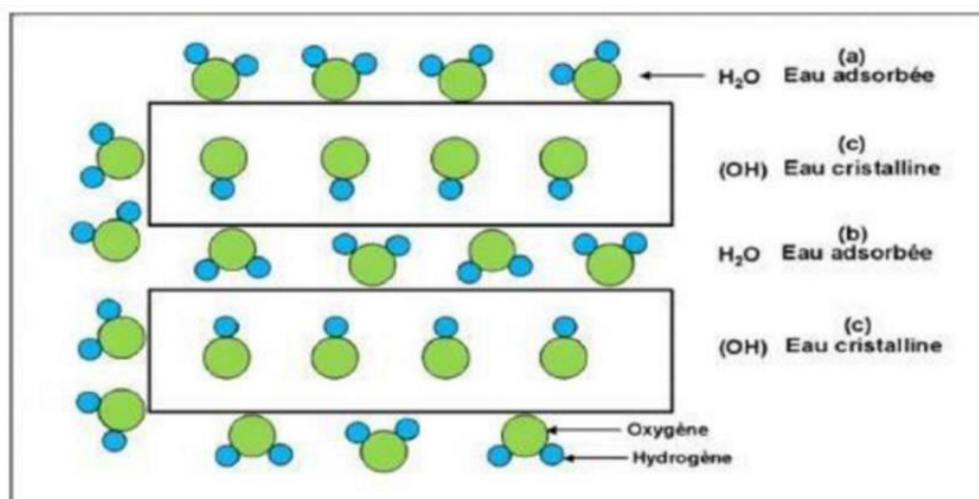
Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche. Donc une diminution de son épaisseur.

Plus la couche est mince ou comprimée donc induit une diminution de gonflement [35].

### I.2.6. 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.

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.4, [38].



**Figure. I.4:** Localisation de l'eau dans les particules argileuse.

- (a): Molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile,
- (b): Molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaires,
- (c): Eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par déhydroxylation forme des molécules d'eau.

### I.2.7. Propriétés de gonflement :

Le gonflement correspond à l'élargissement de la séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre inter foliaires et sous une pression donnée. Cette distance est atteinte jusqu'à 100 Angströms, sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques. La montmorillonite a des propriétés de gonflement plus intéressantes que d'autres familles.

Cette capacité de gonfler permet son utilisation pour produire des nanocomposites. Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés [45,46]. Selon le type de cation compensateur suivant, on classe le gonflement des feuillets dans l'ordre décroissant :  $Li^{3+} > Na^{+} > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^{+}$

### I.2.8. Formation de tamis moléculaire :

Une autre application essentielle combine la capacité d'échange cationique et l'aptitude au gonflement. Barrer et Mc Lead ont en effet montré qu'il est possible, par intercalation d'espèces organiques 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 polycation d'aluminium. 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.

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 [38].

### **I.2.9. Propriété des smectites :**

Elles ont une structure similaire à celle des illites (2 :1). Par contre, les feuillets ne sont pas liés par les ions potassium, et les molécules d'eau peuvent pénétrer, facilement dans les espaces interfoliaires. Cette famille regroupe minéralogiquement plusieurs espèces dont les plus importantes sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite.

Les smectites sont caractérisées par une plasticité, un gonflement, une surface spécifique élevée [47].

## **I.3. Caractérisation Physico-Chimiques des Montmorillonites:**

### **I.3.1. Analyse élémentaire :**

L'analyse chimique des échantillons argileux [48] 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'une 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

Généralement les alcalins sont dosés par émission atomique (EA) en flamme air-acétylène en présence d'un tampon tel que le CsCl, plus ionisable que l'élément à doser. Le silicium est dosé par absorption atomique (AA) en flamme azote-acétylène. Les autres éléments sont dosés par émission atomique dans un plasma (ICP). Les longueurs d'ondes utilisées pour le dosage de ces éléments sont regroupées dans le Tableau.I.4.

**Tableau.I.4. :** Longueurs d'ondes et méthodes d'analyses de quelques éléments à doser.

Eléments →	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Longueurs d'ondes (nm)	251.8	396.1	238.2	285.2	422.7	766.0	589.8
Méthodes d'analyses	AA	ICP	ICP	ICP	ICP	EA	EA

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de la composition chimique des bentonites tel que : La spectrométrie de fluorescence des rayons X, la spectrométrie d'absorption atomique de flamme et la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif.

### I.3.2. La spectrométrie de fluorescence des rayons X :

C'est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme de rayons X ; c'est la fluorescence X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

Cette technique a été utilisée [49] pour la détermination de la composition chimique d'une bentonite de Shandong (Chine) et qui a révélée l'existence de presque 89% de smectite ainsi que quelques traces de calcite, quartz et feldspath. Les compositions centésimales des éléments en forme oxydés de ce minéral, sont exposées dans le Tableau.I.5.

**Tableau.I.5 :** Composition chimique d'une bentonite de Shandong (Chine).

Composés	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O
Compositions %	60.08	13.42	2.46	2.45	2.20	1.93	0.41

### I.3.3. Diffraction des rayons X :

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction dans les plans cristallins de l'échantillon analysé. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau

cristallin ( $d_{hkl}$  : distance inter réticulaire des familles des plans hkl) et du rayonnement incident par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\Theta = k\lambda$$

La DRX est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle permet également dans le cas des structures lamellaires, le calcul des distances interfoliaires  $d_{001}$  à partir de cette loi de Bragg.

Les tableaux I.6 et I.7, regroupent respectivement les principales raies possibles, obtenues par diffraction des rayons X, de minéraux argileux et non argileux du nord-ouest Algérien.

**Tableau.I.6 :** Principales raies obtenues par **DRX** des minéraux argileux de Maghnia(a) et de Mostaganem (b).

(a)	$d_{001}(\text{Å})$			
Montmorillonite	14.1	4.46	2.98	2.52
Illite	10.0	5.00	/	/
Kaolinite	9.96	5.00	/	/

(b)	$d_{001}(\text{Å})$			
Montmorillonite	15.0	6.74	4.47	2.56
Illite	9.96	5.00	/	/
Kaolinite	/	/	/	/

**Tableau.I.7 :** Principales raies obtenues par DRX des minéraux non argileux de Maghnia(a) et de Mostaganem (b).

(a)	$d_{001}$ (Å)			
Quartz	4.25	3.34	2.45	2.28
Feldspath	3.77	3.45	3.21	3.18
Dolomite	/	/	/	/
Cristobalite	/	/	/	/

(b)	$d_{001}$ (Å)			
Quartz	4.25	3.34	2.29	/
Feldspath	3.75	3.36	3.42	3.21
Dolomite	2.88	/	/	/
Cristobalite	3.86	3.02	2.48	2.29

L'évolution des distances interfoliaires des structures lamellaires telles que les montmorillonites ou les vermiculites sont fonction des modifications chimiques que peut subir ce genre de minéraux.

Les travaux [50], montrent clairement l'évolution du  $d_{001}$ , lorsque la vermiculite pure à été testée ( $d_{001}=12.0$  Å) puis échangée par le  $\text{Na}^+$  ( $d_{001}= 11.2$  Å), intercalée par l'HDTMA ( $d_{001}=38.4$  Å) et greffée par le glycidoxypropyltriméthoxysilane ( $d_{001}=39.0$  Å).

Cette augmentation du  $d_{001}$  d'un échantillon à un autre, montre bien que les feuillets de la vermiculite n'ont cessés de s'éloigner chaque fois qu'il y a une nouvelle modification chimique, confirment ainsi la présence de ces espèces organiques et organo-minéraux dans l'espace

interlamellaire, et que les réactions d'échange cationique, d'intercalation par l'alkylammonium et de greffage par le silane ont bien eu lieu.

La diminution du  $d_{001}$  de la vermiculite échangée par le  $\text{Na}^+$  par rapport à celle de la vermiculite pure s'explique par le départ des cations bis et trivalents hydratés lors du lavage et leur remplacement par des cations monovalents du sodium, ce qui a causé un rétrécissement des feuillets, diminuant ainsi le  $d_{001}$ .

D'autres travaux [51], ont eu recours à la technique DRX afin de connaître les dispositions des chaînes alkylammonium ( $\text{HDTMA}^+$ ) entre les feuillets de la montmorillonite.

L'espace basal de la montmorillonite sodique est de 12.4Å. Cependant, après modification avec le cation HDTMA, ils ont remarqué une augmentation du  $d_{001}$  avec l'augmentation de la concentration du surfactant dans la solution préparée à différentes concentrations en CEC de la montmorillonite sodique comme suit :  $d_{001}=14.8$  Å pour 0.5 CEC,  $d_{001}=17.8$  Å pour 0.7 CEC,  $d_{001}=19.5$  Å pour 1.0 CEC,  $d_{001}=22.3$  Å pour 1.5 CEC,  $d_{001}=36.1$  pour 2.0 Å CEC et  $d_{001}=38.4$  Å pour 2.5 CEC. Sur la base de la configuration de  $\text{HDTMA}^+$  et des espacements intercouches, des modèles ont été proposés. Le 0,5 CEC-Mt en monocouche, le 0,7 CEC-Mt en bicouche, le 1,0 CEC-Mt en pseudo tri couche, le 1,5 CEC-Mt en monocouche paraffinée, le 2,0 CEC-Mt et 2,5 CEC-Mt en bicouche paraffinée. Ces déductions étaient en parfaite accord avec les précédents rapports de modélisation moléculaire [52,51].

### **I.3.4.Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de compléter les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Elle renseigne également sur la substitution pouvant exister dans les divers échantillons. Cette technique nous permet également l'évaluation qualitative des modifications surfaciques des supports argileux.

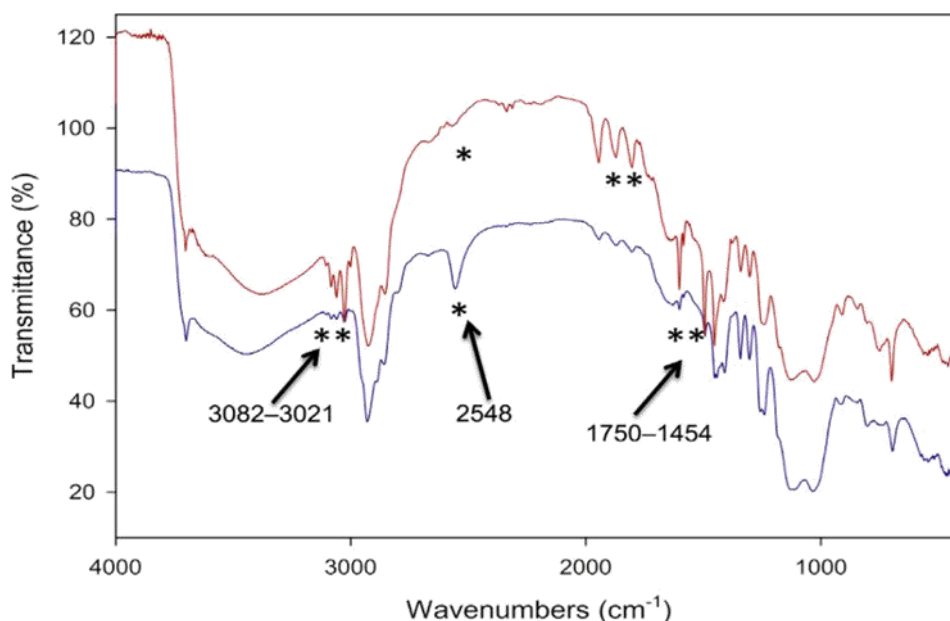
Dans de nombreuses études sur les argiles (montmorillonites pures, échangées par des cations, intercalées par des alkylammoniums, greffées par des silanes et matériaux hybrides montmorillonites-polymères), les auteurs ont eu recours à des analyses IRTF pour mettre en évidence tout changement résultant de modifications apportées. A.Magdalena et B.Tomasz [53], lors de leur étude de la structure de la bentonite modifiée par des surfactants, ont pu mettre en évidence par IRTF la présence de bandes caractéristiques de cette bentonite (montmorillonite), à savoir celles localisées à  $3629\text{ cm}^{-1}$ ,  $(3447\text{ et }1643)\text{ cm}^{-1}$ ,  $(1089,1043\text{ cm}^{-1})$ ,  $522\text{ cm}^{-1}$ ,  $919\text{ cm}^{-1}$  et  $(795\text{ et }625)\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement à la vibrations structural des

groupes OH des silanols, vibrations des molécules d'eau d'hydratation H-O-H, vibrations des Si-O-Si, vibrations des Si-O-Al, déformations Al-Al-O et vibrations des Si-O<sup>-</sup>.

Des analyses IRTF faites sur une montmorillonite sodique [54], ont montré l'augmentation des intensités des bandes situées à 3416 cm<sup>-1</sup> et 1636 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement aux molécules d'eau interlamellaires par rapport à la montmorillonite pure, cette augmentation est causée par la présence du sodium possédant un degré de solvation élevé.

En préparant l'intercalation d'une bentonite avec le dodécylamine [55], des bandes à 2930 cm<sup>-1</sup> et 2856 cm<sup>-1</sup> ont été localisées, attribuées respectivement à (C-H) assymétrique et (CH) symétrique des vibrations des groupes CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> présents dans la chaîne alkyl du dodécylamine. Deux autres bandes ont été également détectée dans les régions 3230 cm<sup>-1</sup> et 1466cm<sup>-1</sup> attribuée à l'ion ammonium.

D'autres travaux [56] ont soumis leurs échantillons (argile greffée par le triéthoxysilylpropanethiol et lenanocomposite argile greffée/PS) a des tests IRTF, (Figure.I.5) où ils ont pu remarquer la présence de la bande à 2548 cm<sup>-1</sup> attribuée à la fonction thiol (S-H) et sa disparition sur le celui du nanocomposite, prouvant que la polymérisation entre le silane et le styrène (-S-CH<sub>2</sub>-) a bien eu lieu.



**Figure.I.5:** Spectre IRTF de l'argile-SH (bleu) et du nanocomposite argile/PS (rouge).

Une synthèse d'un nanocomposite [57] formé de montmorillonite (préalablement greffée par un silane Triméthoxysilylpropylméthacrylate / PS) a été réalisée, et dont le spectre IRTF du matériau greffé a révélé la présence des bandes  $1715\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$  attribuée respectivement à C=O et C=C du silane, confirmant ainsi la réaction du greffage. D'autres études [58] ont également prouvés par IRTF, (pendant la synthèse d'un matériau hybride nanocomposite, argile greffée/PS) la présence du groupement C=O du méthacrylate à  $1723.9\text{ cm}^{-1}$  lors de la réaction du greffage et la présence sur le spectre du nanocomposite des bandes ( $3027.6$  et  $2914$ )  $\text{cm}^{-1}$ , ( $1602.6$  et  $1449.1$ )  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux C-H et C=C aromatiques du PS, avec réapparition de la bande C=O sur ce même spectre.

### I.3.5. Détermination de la surface spécifique par B.E.T :

#### Généralités :

La surface spécifique est la mesure de la surface développée par gramme de solide [59] elle inclut la surface poreuse. Elle est généralement déterminée par la méthode BET 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 à  $0^\circ\text{C}$  et 70 mmHg, de gaz adsorbé à pression d'équilibre P

**X=P/P<sub>0</sub>**: pression relative d'adsorption (P<sub>0</sub> étant la tension de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience).

**V<sub>m</sub>** : volume normal de gaz correspondant à une couche monomoléculaire complète.

**n** : nombre de couche adsorbables.

**C**: constante d'adsorption qui est liée à la chaleur d'adsorption E<sub>1</sub> de l'azote par l'équation [60]:

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

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 [61] :

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

Elle peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1+(C-1)X}{Vm C} \quad (3)$$

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

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

Lorsque  $Vm$  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  $Vm$  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 : 
$$A = \frac{C-1}{VmC}$$

et d'ordonnée à l'origine 
$$B = \frac{1}{VmC}$$

Il est donc aisé de déduire  $V_m$  puisque :

$$A+B = 1/V_m \quad \Rightarrow \quad V_m = 1/(A+B)$$

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  $1 \text{ cm}^3$  (pris dans les conditions standards) et aussi du volume  $V_m$ , d'après la relation

$$S = S_0 \cdot V_m \quad (6)$$

Avec:

$$S_0 = Z \cdot a$$

Le nombre de molécules de gaz adsorbés  $Z$  dans un volume de  $1 \text{ cm}^3$  est donné par :

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

L'aire  $a$  en ( $\text{Å}^2$ ) 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'adsorbé

**D** : densité de l'adsorbé à l'état liquide

A la température d'ébullition de l'azote :

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

Nous avons :

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

La formule (6) devient alors :

$$S = 4,35 \text{ Vm}$$

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

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

#### **I.4.Greffage d'organosilane:**

La modification d'argile par Greffage d'organosilane est très peu rependue, particulièrement pour modifier les montmorillonites .Le but dernière une telle modification et la création de la liaison covalent entre l'organosilane et la charge lamellaire.

En d'autre terme, après hydrolyse, (Si-O-Si) et peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'argile pour construire de le pont siloxane.

Dans le cas de (Si-OH), les groupement hydroxiles les plus accessibles existent sur les bords des feuilles et résultent de l'hydroxylation de liaison rompues du cristal de l'aluminosilicate. Le greffage est souvent réalisé sur une argile modifiée par échange cationique au préalable.

La détermination de l'efficacité dz ce greffage est usuellement obtenue à l'aide de la spectroscopie infrarouge, RMN  $^{29}\text{Si}$  ou par la mesure de l'énergie de surface [62].

##### **I.4.1.Fonctionnalisation :**

La surface d'une montmorillonite intercalée [63] est aisément modifiable par des agents dits de couplages, les silanes, ce que permet d'introduire de manière covalents des molécules organiques fonctionnelles, assurant ensuite le greffage de macromolécules. Cette fonctionnalisation s'effectue par l'intermédiaire des groupes silanols (Si-OH).

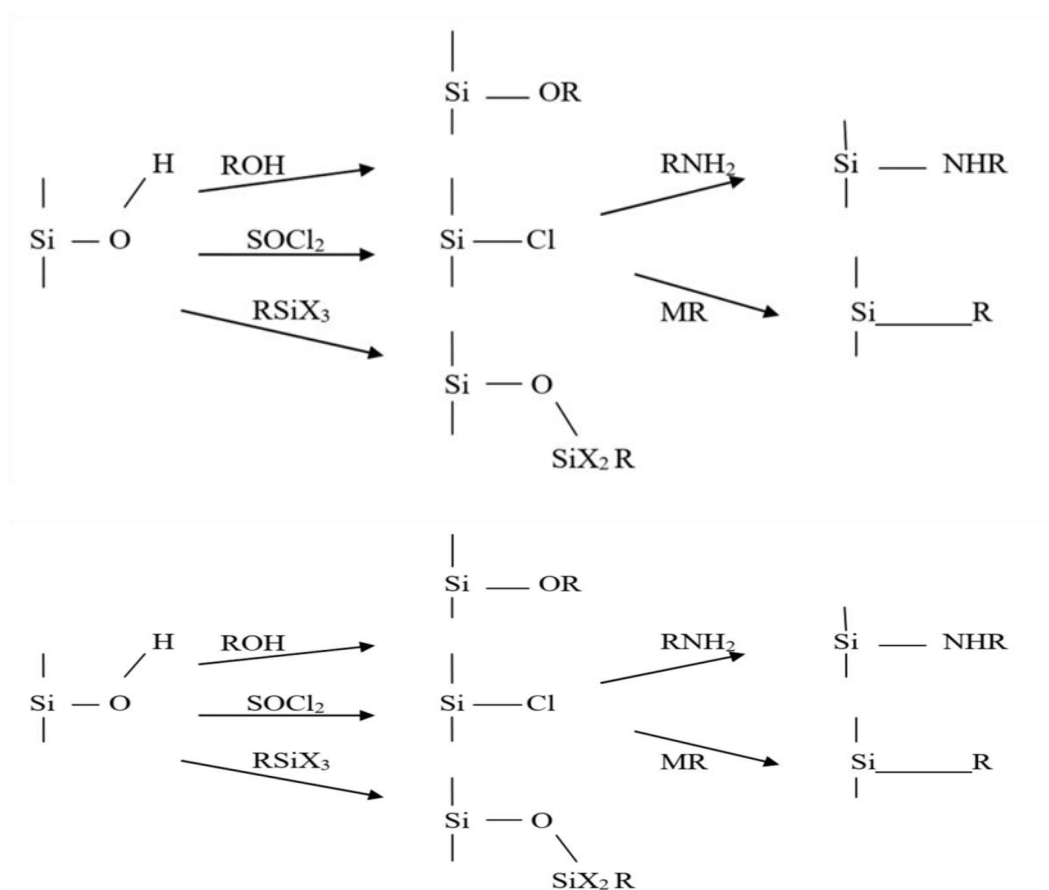
Une large gamme [64] d'agent de couplage sont disponibles commercialement. Leur utilisation est plus spécifique aux matériaux composites de type fibres de verre-matrice

polymère, où ils jouent le rôle crucial de compatibilisant et assurent la liaison chimique entre les deux composante du matériau, et aux modifications des supports chromatographiques.

### I.4.2. 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.

Les principales voies de modification de surface de ce type de support sont reprises dans le schéma 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 (schéma I.1) [65].



**Schéma. I.1 :** Les principales voies de fonctionnalisation de la surface d'une argile ( $MR=LiR$  ou  $RMgCl / X=Cl, OR, NH_2$  ou  $OCOR$ ).

### I.4.3. Silanes :

Les silanes ont été aussi utilisés dans des réactions de greffages en raison de leur capacité à réagir avec les groupes hydroxyles situés en surface et sur les bords des feuillets d'argile.

Les silanes peuvent être considérés comme des agents de couplage, ils appartiennent à une famille de monomères organosiliciés qui sont caractérisés par la formule  $R-SiX_3$ , où R est un groupement organique lié au silicium [66]. Il existe toute une gamme de silanes disponibles commercialement tel que :

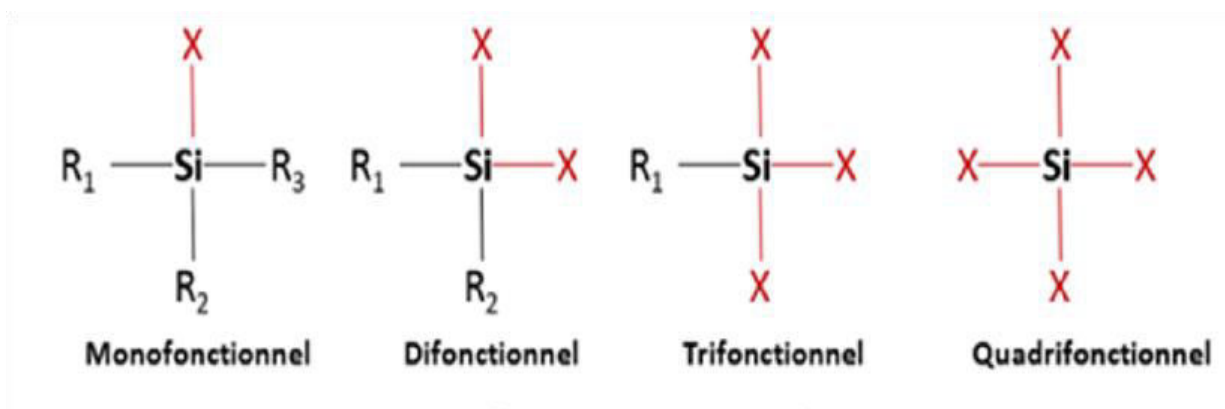
- Le triméthoxysilylpropylméthacrylate.
- Le triéthoxysilylpropanethiol.
- L'aminopropyltriéthoxysilane.

### I.4.4. Définition d'un organosilane :

Un organosilane est un composé organique fonctionnel de formule générale:



où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxyl) et R un groupement organique à courte chaîne non hydrolysable. Le terme « fonctionnalité » désigne le nombre de groupements X hydrolysables auxquels l'atome de silicium est lié (Figure.I.6) [67].



**Figure.I.6** : Les différentes fonctionnalités des organosilanes.

### I.5. 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 figure avec (X=Cl, CH<sub>3</sub>O, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (schéma I.2) [68].

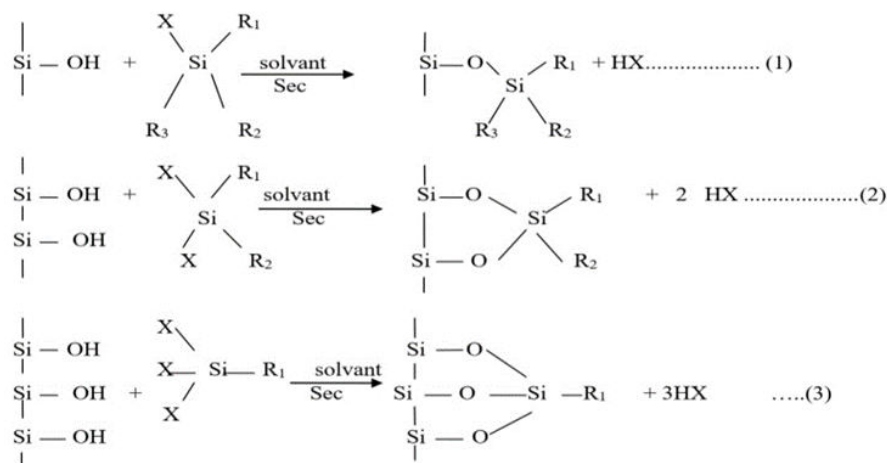
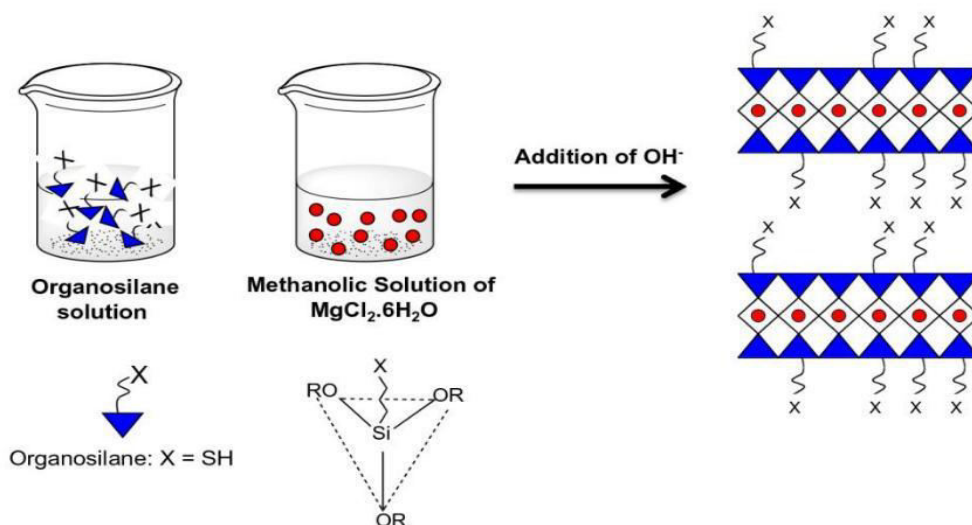


Schéma.I.2 : Possibilités de modification d'une surface argileuse par un monomère (1) : monofonctionnel, (2) : di fonctionnel et (3) : trifonctionnel.

### I.6. Greffages de supports argileux par des silanes :

Les matériaux organoargiles peuvent être préparés selon un procédé en une seule étape à partir d'une précipitation directe d'ions métalliques (Mg<sup>2+</sup>) avec des organoalcoxysilanes tel que le mercaptopropyltriméthoxysilane en milieu basique Figure.I.7

Des travaux antérieurs [69] ont montré que ces argiles organiques préparées directement affichées des quantités plus élevées de groupes fonctionnels organiques en attente dans l'espace intercalaire. On peut alors prévoir que, si ces groupes organiques dépendants devaient porter des fonctions. Partir desquelles la polymérisation pourrait avoir lieu, le nombre d'étapes synthétiques nécessaires pour la préparation de matériaux hybrides polymère-argile serait significativement réduit, aucune séparation de phase ne doit se produire entre le matériau argileux et le polymère.



**Figure.I.7 :** Représentation schématique de la préparation en une étape des organoargiles à fonction thiol [70].

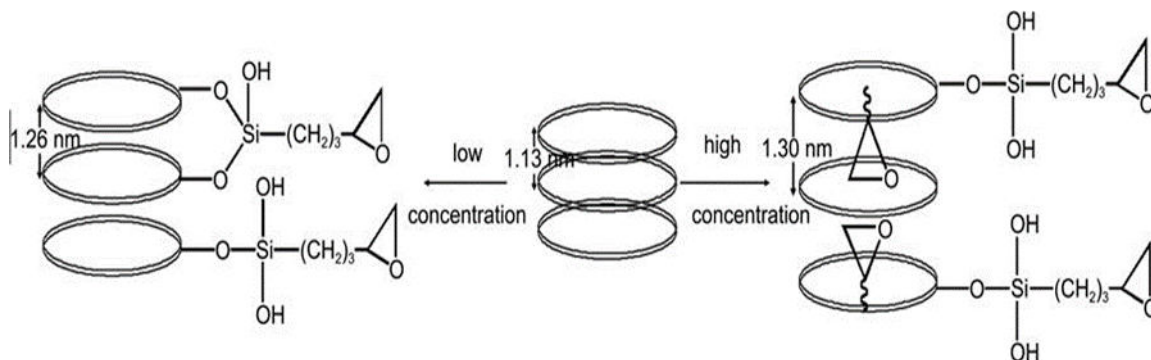
Deux nouveaux matériaux hybrides nanocomposites à base de kaolinite par greffage d'un monomère dit triméthoxysilylpropylméthacrylate, préalablement intercalés avec le diméthylsulfoxyde ont été préparés avec succès par polymérisation in situ [71] dans la matrice polymère. Dispersions homogènes d'argile complètement exfoliée et des nanocouches ont été réalisées à base de cet argile organiquement modifiée. Cela a été attribué à la compatibilité des couches d'argile avec des groupes hydrophiles polaires du silane.

L'utilisation d'un organosilane avec le méthacrylate comme fonction terminale a favorisé son greffage efficace dans l'espace intercalaire de la kaolinite.

Le rendement de greffage dépend étroitement de la concentration du silane utilisé. He.Wentae and al [72] ont pu mettre en évidence cette hypothèse, en modifiant la surface d'une montmorillonite avec du glycidoxypropyltriméthoxysilane dans un mélange méthanol/eau. L'étude de l'influence des conditions de réaction (la concentration de silane, le temps et la température de réaction) sur la quantité de greffage et le rendement en silane ont pu montrer qu'une concentration élevée en silane, un temps de réaction plus long et une température de réaction plus élevée sont tous bénéfiques pour une quantité de greffage plus élevée. Lorsque la réaction de greffage a été réalisée avec une concentration en silane de 3 mmol / g, à 90 ° C pendant 24 h, le rendement a atteint 30%.

Les résultats DRX ont montré clairement l'augmentation du  $d_{001}$  de 12.6 à 13.0 Å quand la concentration du silane a passée de 1.5 à 3 mmol/g. Le schéma.I.3 montre qu'avec une forte

concentration du silane, le greffage ne se limite pas aux bords de feuillets, mais s'effectue aussi sur les surfaces de ces derniers.



**Schéma.I.3:** Description schématique d'un greffage d'une montmorillonite avec une faible et une forte concentration en Glycidoxypropyltriméthoxysilane.

D'autres études [73] ont montré que le phénomène de silylation pourrait bien fixer la valeur de la distance interfolaire  $d_{001}$ . En fait Su.Linna et al, ont greffés la surface de la montmorillonite par l'aminopropyltriéthoxysilane dans un milieu éthanol/eau. L'espace basal de la montmorillonite était de 14.8 Å, après silylation, la valeur a augmentée à 20.9 Å indiquant que le silane s'est greffé dans les galeries de la montmorillonite [74].

Cette valeur  $d_{001}$  restait inchangée après plusieurs intercalations avec un surfactant aux différentes valeurs de CEC, alors que cette distance a atteint la valeur de 37.4 Å quand l'intercalation avec ce même surfactant a été faite sur la montmorillonite non greffée.

Le phénomène ayant maintenu le  $d_{001}$  constant doit résulter de la condensation de silanes (ou oligomères de silane) avec les deux couches d'argile adjacentes. Les molécules de silane se sont hydrolysées en silanols en raison de l'eau intercalaire de la montmorillonite et par conséquent une condensation a eu lieu entre eux pour former des ponts siloxanes reliant les deux couches adjacentes [75].

Ces ponts ont joués donc le rôle de piliers fixateurs de la distance interlamellaire à une certaine valeur, comme il est illustré dans le schéma.I.4.

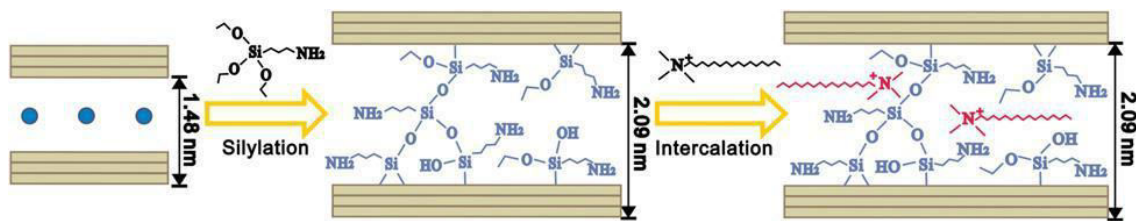


Schéma.I.4 :Silylation d'une montmorillonite avec de l'aminopropyltriéthoxysilane suivi par une intercalation avec un alkylammonium.

### I.7. Identification du greffage :

la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (et en particulier la RMN du Si<sup>29</sup>) 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 la figure I.8 [76].

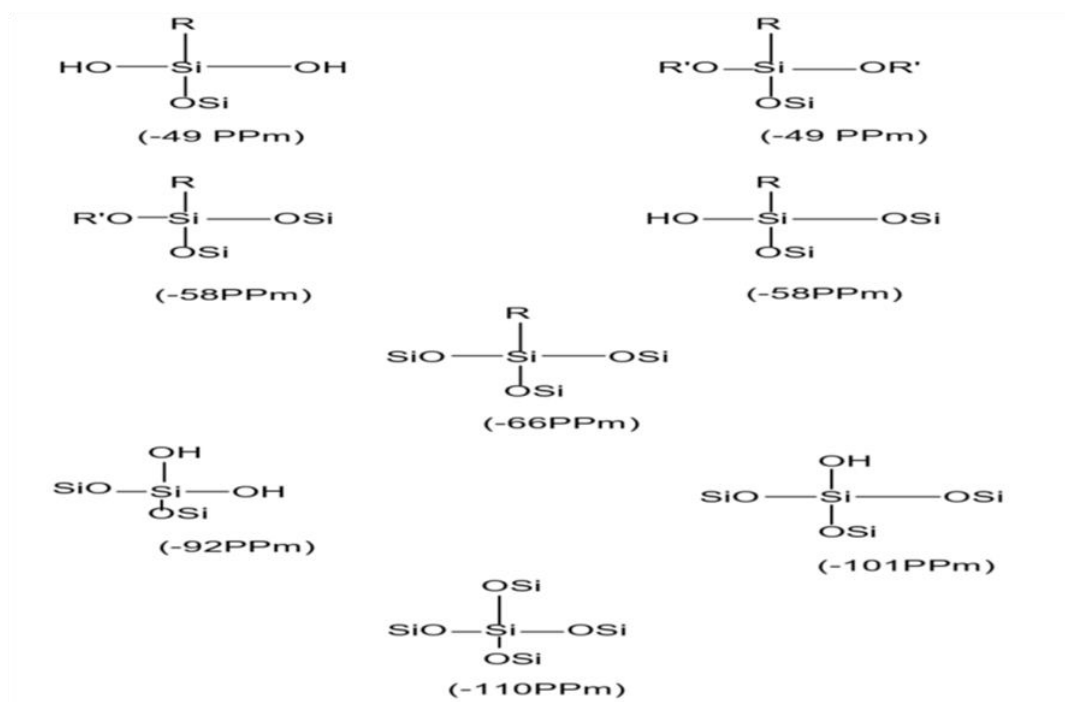


Figure.I.8 :Schéma Attribution des déplacements chimique des atomes de silicium supposé prendre les centres des tétraèdres.

## I.8. 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. Pour des silanes moyennement encombrés en  $\text{C}_6$  ou  $\text{C}_8$  le pourcentage de silanol modifié varie entre 40 et 70%. La fonctionnalisation s'effectue en milieu anhydre 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 [77].

**CHAPITRE II**  
**MATERIELS ET METHODE**

## CHAPITRE II

### MATERIELS ET METHODES

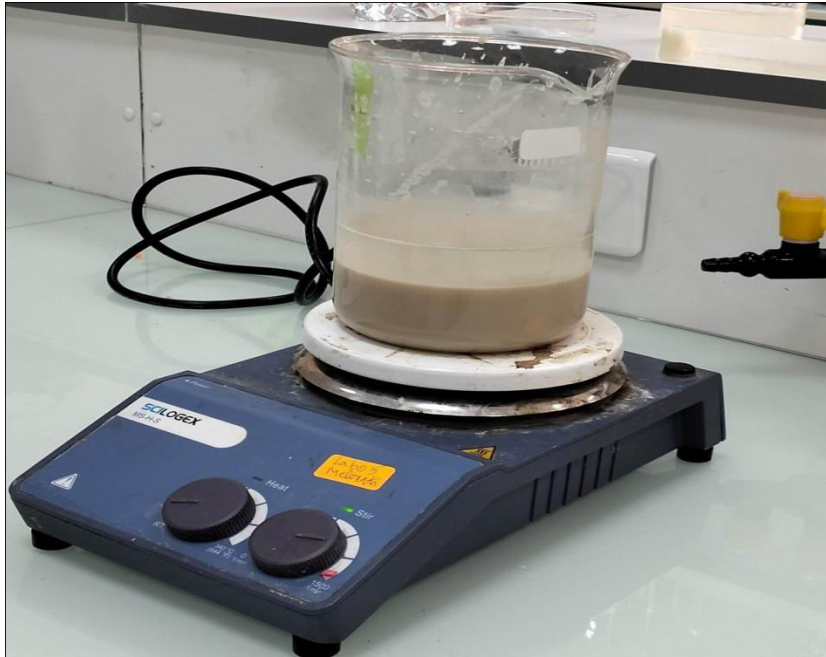
Le protocole expérimental qui va être détaillé dans ce chapitre décrit la préparation de différents échantillons à partir de l'argile brute issue du gisement de Hammam Bouhrara (Maghnia), à savoir :

- La purification de l'argile brute, Notée Mte.
- La sodification de la Mte, notée Mte-Na.
- Le greffage du TESPSH sur la Mte, notée Mte-TESPSH.
- Le greffage du TESPSH sur la Mte-Na, notée Mte-Na-TESPSH.
- Le greffage du TMSPM sur la Mte, notée Mte-TMSPM.
- Le greffage du TMSPM sur la Mte-Na, notée Mte-Na-TMSPM.

## **II.1. Préparation des échantillons :**

### **II.1.1. Purification de l'argile brute :**

L'argile brute a été lavée avec du peroxyde d'hydrogène pour purification et élimination de toute matières organiques (Argile décarbonatée), une fois décantée, Figure .II.1, l'argile est séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 h. La Mte a été broyée dans un mortier, afin d'obtenir des tailles de particules homogène. L'échantillon obtenu a été caractérisé par: Analyse élémentaire FRX, DRX, IRTF.



**Figure II .1:** *décantation de la partie argileuse de l'argile pendant son lavage.*

### II.1.2. Sodification de la Mte:

#### a) Mode opératoire :

L'échantillon purifié 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, figure II.2. On filtre sur un verre fritté et on procède à plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à PH neutre, Figure .II.3 . On vérifie qu'il n'y a plus de chlore, en ajoutant une goutte d'AgNO<sub>3</sub> à quelques gouttes du filtrat passé sur filtre plissé, Figure II.4. L'absence de précipité blanc (AgCl) en est la confirmation [78]. La partie minérale est récupérée par centrifugation (4000tr/min, pendant 30 min), séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures, broyée dans un mortier et un tamisée (2 μm). La poudre récupérée est la Mte-Na, qui a été caractérisée par analyse élémentaire FRX, DRX, IRTF.



**Figure. II.2 :** Préparation de la Mte-Na.

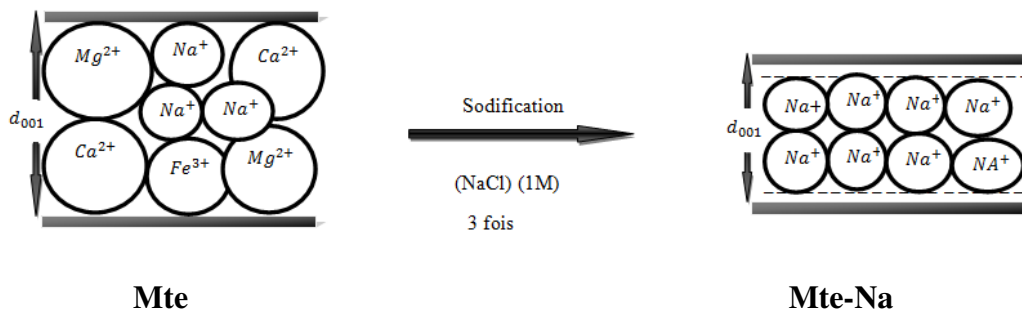


**Figure. II.3:** Tests de chlore suite à différents lavages.



**Figure. II.4:** La vérification de l'absence du chlore se fait par ajout d'une goutte d' $\text{AgNO}_3$  à chaque eau de lavage.

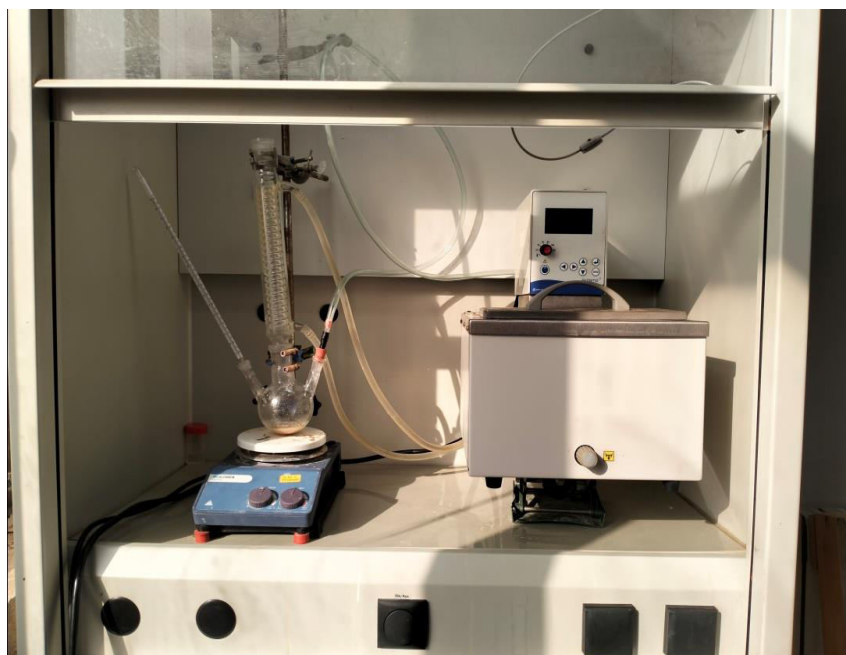
**b) Illustration schématique :**



### II.1.3. Le greffage du TESPSH sur la Mte-Na:

**Mode opératoire :**

On introduit 1.4g de Mte-Na dans un ballon de 250 ml a deux tubulures et on ajoute par une seringue de 12 ml de Toluène et laisse le mélange agité pendant 15 min. 1.44 ml de TESPSH sont ajoutés et la solution est alors portée à reflux pendant 9h à température de 100°C.



**Figure .II.5 :** *Montage de la manipulation du greffage du TESPSH sur la Mte-Na.*

L'échantillon est refroidi, filtré dans une centrifugeuse (3000 tr/min, pendant 20 min), séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. La Mte-Na-TESPSH, a subi les analyses physico-chimiques : CHNS, DRX, IRTF.

#### **II.1.4. Le greffage du TESPSH sur la Mte :**

##### **Mode opératoire :**

On introduit 10g de Mte dans un ballon de 250 ml a deux tubulures et on ajoute par une seringue de 85,71 ml de Toluène et laisse le mélange agite pendant 15 min après ajoute 10.28 ml de SH. la solution est alors portée à reflux pendant à reflux pendant 9h à la température de 100°C. Le montage de la manipulation est similaire à celui du précédent greffage. L'échantillon est refroidi, filtré dans une centrifugeuse (3000 tr/min, pendant 20 min), séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. La Mte-TESPSH, a subi les tests d'analyses chimiques CHNS, DRX, IRTF.

### II.1.5. Le greffage du TMSPM sur la Mte-Na:

#### Mode opératoire :

1.2 g de la Mte-Na dans un ballon de 250 ml à deux tubulures et on ajoute par une seringue de 10ml de Toluène ( $T_{eb}=110^{\circ}\text{C}$ ) et 1.2 hydroquinone. La solution agite pendant 15 min . On ajoute ensuite une quantité équivalent à 2 ml ( $\approx 2\text{ g}$ ) de TMSPM. la solution est alors portée à reflux pendant à reflux pendant 9h à la température de  $100^{\circ}\text{C}$  , une fois cette période achevée Figure II.7, l'échantillon est refroidi, filtré dans un centrifugeuse (3000 tr/min, pendant 20 min), séchée dans une étuve à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures. La Mte-Na-TMSPM, a subi les tests d'analyses chimiques CHN, DRX, IRTF.

### II.1.6. Le greffage du TMSPM sur la Mte:

#### Mode opératoire :

5 g de la Mte dans un ballon de 250ml à deux tubulures et on ajoute par une seringue de 25ml de Toluène ( $T_{eb}=110^{\circ}\text{C}$ ) et 4ml hydroquinone. La solution agite pendant 15 min. On ajoute ensuite une quantité équivalent à 4 ml ( $\approx 4\text{ g}$ ) de TMSPM. La solution est alors portée à reflux pendant à reflux pendant 9h à la température de  $100^{\circ}\text{C}$  , une fois cette période achevée. L'échantillon est refroidi, filtré dans une centrifugeuse (3000 tr/min, pendant 20 min), séchée dans une étuve à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures. La Mte-TMSPM, a subi les tests d'analyses chimiques CHN, DRX, IRTF.

## II.2. Analyses physico-chimiques :

### II.2.1. Analyses élémentaires :

#### a) Analyses élémentaires par fluorescence X :

Les compositions chimiques sont déterminées par spectrométrie X-Ray Fluorescence (XRF) sur un appareil Philips PW 2400 XRF. Les échantillons ont été préparés par la méthode de fusion avec le  $\text{LiB}_4\text{O}_7$ .

#### b) Analyses élémentaires par CHN et CHNS:

Les éléments C, N et S ont été dosés par conductibilité thermique grâce à une combustion dans l'oxygène à  $1050^{\circ}\text{C}$  sous courant d'hélium avec formation de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{SO}_2$ . La séparation des deux espèces se fait sur une colonne chromatographique.

**II.2.2. DRX:****a) Principe :**

La détermination de l'angle de diffraction  $2\Theta$  permet de calculer la distance basale  $d_{001}$  en Å à partir de la loi de Braag :

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

Où :

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement X en (Å) utilisé dans l'expérience de diffraction.

$\theta$ : Angle de diffraction mesuré ou angle de Bragg.

Cette technique peut nous informer sur l'identification de la phase, 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 XPert Software) en utilisant la raie Cu-K $\alpha$  de longueur d'onde (1.54186 Å), et qui comprend - Un tube X à anode de Cu alimenté par haute fréquence, figure II .6.

-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 le dépouillement des résultats.

L'enregistrement des résultats a été effectué sur le domaine angulaire  $3^\circ$  et  $80^\circ$  (valeurs de  $2\Theta$ ), nous avons utilisé un pas de  $0.02^\circ$  et un temps de comptage par pas égal à 1.05 seconde.



**Figure.II.6:** *Diffractomètre Philips X'Pert Software.*

### II.2.3. B.E.T:

#### a) Principe :

Il consiste en l'adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'un appareil volumétrique automatisé [79]. 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 Mte-Na (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).

### II.2.4. IRTF :

#### a) Préparation des échantillons :

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du KBr [80], Figure II.10. Cette technique doit être utilisée avec précaution car elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyles [81]. 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 ( $8 \text{ tonnes/cm}^2$ ) 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.7:** Presse pour préparation de pastille KBr.

**b) Appareillage :**

Les spectres IRTF de transmission et de réflexion sont enregistrés sur un appareil de marque (Shimadzu FTIR 830 spectro-photometer) sur un étendu spectral compris entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  Figure II.8.



**Figure. II.8:***Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.*

### **II.3. Conclusion :**

Les modes opératoires ainsi que les analyses physico-chimiques 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 greffer, en conférant à l'argile une couverture adéquate de la surface par une modification surfacique.

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

## **CHAPITRE III**

# **RESULTATS ET DISSCUTIONS**

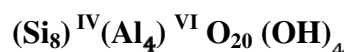
## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISSCUTIONS

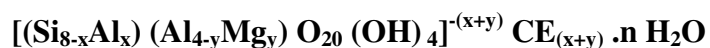
#### III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X :

##### III.1.1. Détermination de la formule chimique de le Mte:

La formule générale structurale est :



La formule idéale d'une maille unitaire suit :



Les résultats de l'analyse élémentaire fais sur la Mte sont donnés en pourcentage massique dans le tableau III.1 :

**Tableau.III.1 :** *Résultat de l'analyse élémentaire de la Mte en formes oxydées.*

Compositions	SiO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Teneurs (%)	56.03	16.98	3.22	1.88	5.11	0.33	1.21	1.77

- Calcul du taux de Si (Pour 100 g d'argile) :

Masse moléculaire de SiO<sub>2</sub> = 60g

Masse atomique de Si = 28g

Masse atomique de O = 16g

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

$$\Rightarrow m_{\text{Si}} = (M_{\text{Si}} \cdot m_{\text{SiO}_2}) / M_{\text{SiO}_2} = (28 \times 56.03) / 60 = 26.14\text{g}$$

$$[m_{\text{Si}} = 26.14 \text{ et } m_{\text{O}} = 29.89]$$

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. 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 interfoliaires.

**Tableau.III.2:Composition chimique de la Mte.**

Eléments	(%) des Composés	Masse Moléculaire	Masse Atomique	(%) des éléments	Nombre d'atomes
Si	<b>SiO<sub>2</sub>= 56.03</b>	SiO <sub>2</sub> =60	Si=28	Si :26.14 O : 29.89	Si : 0.93 O : 1.86
Al	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=16.98</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =102	Al=27	Al :8.98 O : 8.00	Al :0.36 O : 0.5
Fe	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3.22</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =160	Fe=56	Fe :2.25 O : 0.97	Fe :0.04 O : 0.06
Ca	<b>CaO=1.88</b>	CaO=56	Ca=40	Ca : 1.34 O : 0.54	Ca : 0.03 O : 0.03
Mg	<b>MgO= 5.11</b>	MgO=40,3	Mg=24,3	Mg :3.08 O : 2.03	Mg :0.12 O : 0.12
S	<b>SO<sub>3</sub>= 0.33</b>	SO <sub>3</sub> =80	S=32	S :0.13 O : 0.20	S : 0.004 O : 0.012
K	<b>K<sub>2</sub>O=1.21</b>	K <sub>2</sub> O=94	K=39	K:1.004 O : 0.20	K : 0.025 O : 0.012
Na	<b>Na<sub>2</sub>O=1.77</b>	<b>Na<sub>2</sub>O =62</b>	Na=23	Na : 1.31 O :0.46	Na : 0.05 O :0.02

$$\begin{aligned} \text{Donc le nombre d'atomes d'oxygène} &= \text{O}(\text{SiO}_2) + \text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{O}(\text{MgO}) \\ &= 1,86 + 0,5 + 0,12 = 2,48. \end{aligned}$$

Pour : 0,93 Si  $\rightarrow$  2,48 atomes d'oxygène

$$1 \text{ Si} \rightarrow [2,48 / 0,93] = 2,66 \text{ atomes d'oxygène}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 2,66 \times 8 = 21,28 \approx 21 \text{ atomes d'oxygène}$$

Donc le nombre d'atomes d'oxygène = **21**

Calcul du nombre d'atomes de Mg :

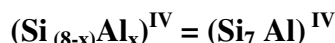
Pour : 0,93 Si  $\rightarrow$  0,12 atomes de Mg

$$1 \text{ Si} \rightarrow [0,12 / 0,93] = 0,12 \text{ atomes de Mg}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 0,12 \times 8 = 0,96 \approx 1 \text{ atome de Mg}$$

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**

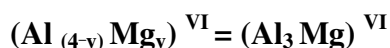
Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé comme suit :

Pour : 0,93 Si  $\rightarrow$  0,36 atomes d'Al

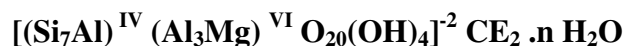
$$1 \text{ Si} \rightarrow [0,36 / 0,93] = 0,38 \text{ atomes d'Al}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 0,38 \times 8 = 3,04 \approx 3 \text{ atomes d'Al}$$

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 21, cela implique que pour chaque demi-maille, un atome d'oxygène se trouve sous forme dégroupement (OH) de l'eau structurale, qui ne peut être éliminée qu'à des températures assez grandes.

### III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mte-Na :

Les résultats des différentes compositions chimiques centésimales en formes oxydées des deux types d'échantillons à savoir : La Mte et la Mte-Na, sont regroupés dans le tableau III.3.

Le tableau III.4, donne le calcul des teneurs en (%) des éléments chimiques présents dans ces derniers.

**Tableau.III.3:** Résultats des analyses élémentaires en formes oxydées.

Teneurs en (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Mte	56.03	16.98	<u>3.22</u>	<u>1.88</u>	<u>5.11</u>	0.33	1.21	<b>1.77</b>
Mt-Na	55.98	17.11	<u>2.68</u>	<u>0.77</u>	<u>3.03</u>	0.29	1.00	<b>2.96</b>

**Tableau.III.4:** Calculs des teneurs en % des éléments chimiques présents dans la Mte et la Mte-Na.

Teneurs des éléments (%)	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na
Mte	26.14	8.98	<u>2.25</u>	<u>1.34</u>	<u>3.08</u>	0.13	1.04	<b>1.31</b>
Mte-Na	26.12	9.05	<u>1.87</u>	<u>0.55</u>	<u>1.82</u>	0.11	0.82	<b>2.19</b>

### III.1.3. Calcul des rapports atomiques [Cations/Si] avant et après sodification:

Afin de mieux évaluer l'échange cationique avec le sodium dans Mte-Na par rapport à Mte et pour mieux connaître la nature des cations ayant été substitués lors l'échange, nous avons opté pour le calcul des rapports [Cation / Si] avant et après chaque sodification. Les résultats correspondants sont mentionnés dans le tableau III.5.

**Tableau.III.5:** Rapports atomiques [Cations / Si], avant et après sodification.

[Cation / Si] %	Al /Si	Fe/Si	Ca/Si	Mg/Si	S/Si	K/Si	Na/Si
Mte	34.35	8.60	5.12	11.78	0.49	3.84	<b>5.01</b>
Mte-Na	34.64	7.15	2.10	6.96	0.49	3.13	<b>8.38</b>

### III.1.4. Interprétation des résultats :

Grace aux résultats des analyses élémentaires déterminées par la technique FRX, les compositions de la Mte et la Mte-Na ont pu être déterminées. Il est à noter qu'une comparaison entre l'argile purifiée et la montmorillonite sodique montre qu'il ya un grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, exception faite pour la valeur en teneur de Na qui a passé de 1.31 à 2.19 %, avec une variation équivalente à 67%. Cela veut dire que la montmorillonite est présente dans l'argile purifiée en fort pourcentage, et que le sodium n'a joué que le rôle de cation compensateur. Comme il ya lieu de signaler la diminution plus au moins signifiante des taux de quelques cations mono, bi et trivalent dans la Mt-Na, et qui est dû aux départs de ces cations lors des opérations de purification et de lavage. Le calcul des rapports [Cation / Si] où on remarque une nette augmentation du rapport [Na/Si] passant de 5.01% à 8.38 après modification. Pour les rapports [Cation/Si] qui ont gardés des valeurs approximativement constantes, on peut dire que ces cations ne représentaient pas des sites d'échanges.

## III.2. Analyse élémentaire par CHN et CHNS :

### III.2.1. Taux de C et de S :

Les résultats des analyses élémentaires par CHN et CHNS relatifs aux dosages de carbone et du soufre sont regroupés dans le tableau III.6.

**Tableau.III.6 :** Résultats des analyses par CHN de la Mte-TMSPM et de la Mte-Na-TMSPM et par CHNS de la Mte-TESPSH et de la Mte-Na-TESPSH.

Echantillons	% C	% S
Mte-TMSPM	3.14	-
Mte-Na-TMSPM	2.16	-
Mte-TESPSH	2.60	2.10
Mte-Na-TESPSH	2.40	1.98

### III.2.2. Interprétation des résultats :

Les résultats affichés dans le tableau ci-dessus montrent une présence notable du carbone après les quatre réactions de greffages des deux silanes, à savoir le TMSPM et le TESPSH sur la Mte et la Mte-Na, estimés à 3.14%, 2.16% et 2.60%, 2.40% respectivement. Il est à signaler que l'échantillon de base a été totalement décarbonaté ( $C \approx 0\%$ ), donc les taux enregistrés par l'analyse CHN sont en faveur d'une réussite de ces quatre réactions de greffages.

Un autre détail mérite d'être cité est celui des valeurs de ces taux, où en voit nettement que la valeur 3.14% attribuée à la Mte-TMSPM est supérieur à la valeur 2.16% de la Mte-Na-TMSPM. Cela est dû à la présence du sodium dans les galeries de la Mte qui laisse peu d'espace aux molécules du TMSPM, contrairement à la Mte purifiée. La même argumentation peut être avancée, pour l'interprétation des deux autres types de greffages avec le TESPSH. Ceci peut être confirmé par la suite lors du calcul des deux  $d_{001}$  par DRX et la présence de quelques groupes organiques de ce silane par IRTF des quatre échantillons précités.

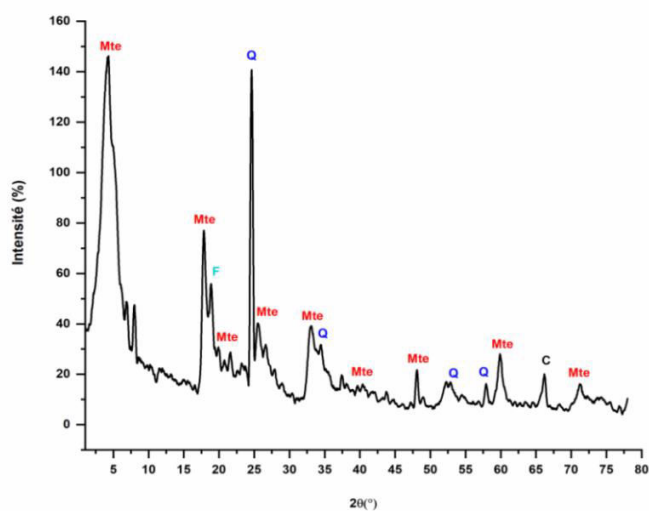
Les résultats affichés par l'analyse CHNS, nous a révélé une présence de soufre dans les échantillons Mte-TESPSH et la Mte-Na-TESPSH estimés respectivement à 2.10% et 1.98%. Ces taux confirment la présence dans les échantillons précités molécules du silane des porteurs de la fonction thiol dans leurs structures chimiques. La valeur 2.10% qui est supérieure à 1.98%, ne peut être expliquée que par la présence du sodium dans la Mte-Na-TESPSH qui laisse peu d'espace aux molécules du silane lors de leur greffage aux surfaces de la montmorillonite

Il est également intéressant de signaler que le rapport des taux de carbones des deux derniers échantillons à savoir la Mte-TESPSH et la Mte-Na-TESPSH est ( $2.60/2.40 = 1.08$ ), correspond parfaitement au rapport des taux de soufres des mêmes types d'échantillons et qui est ( $2.10/1.98 = 1.06$ ), avec une incertitude d'environ  $2 \cdot 10^{-2}$ . Le rapprochement de ces deux valeurs est très logique puisqu'il ya une proportionnalité entre le taux de carbone et celui du soufre dans chaque molécule du silane greffée.

### III.3. DRX:

#### III.3.1. Diffractogramme de la Mte:

L'examen de ce diffractogramme montre les différentes raies et phases caractéristiques de la Mte, Figure III.1.



**Figure.III.1 :** *Diffractogramme de la Mte.*

Nous pouvons constater au premier lieu que de la Mte a montré plusieurs réflexions dans le domaine angulaire 2θ (6° - 19°) indiquant la présence de divers cations mono et divalents hydratés et une prédominance de la montmorillonite (Mte) avec de faibles quantités d’impuretés (minéraux non argileux), composés essentiellement de

**Mte:** Montmorillonite

**Q:**Quartz.

**F:** Résidus Feldspathiques.

**C:** Cristobalites.

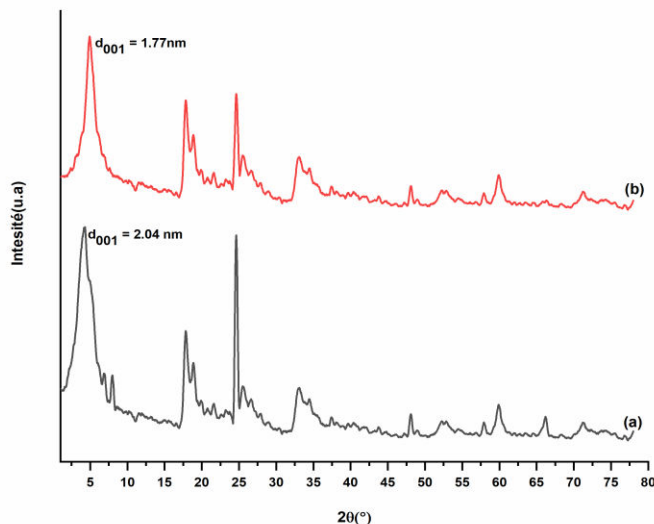
L'examen du diffractogramme de l'échantillon Mte, figure .III.1, conduit aux résultats donnés par le tableau III.7.

**Tableau.III.7 :** *valeurs des différentes raies caractéristiques de la Mte.*

N° du Pic	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13
→													
<b>2θ</b>	4.25	17.84	18.86	24.62	25.50	33.12	34.44	48.09	52.25	57.92	59.88	66.17	71.21
<b>θ</b>	2.125	8.92	9.43	12.31	12.75	16.75	17.22	24.04	26.12	28.96	29.94	33.08	35.60
<b>Hkl</b>	001	110	/	/	/	006	/	200	/	/	042	/	070
<b>d(nm)</b>	2.08	0.49	0.47	0.36	0.35	0.27	0.26	0.19	0.17	0.16	0.15	0.14	0.13
<b>Nature</b>	Mte	Mte	F	Q	Mte	Mte	Q	Mte	Q	Q	Mte	C	Mte

### III.3.2. Diffractogrammes des différents traitements réalisés :

- Cas de la Mte et la Mte-Na :



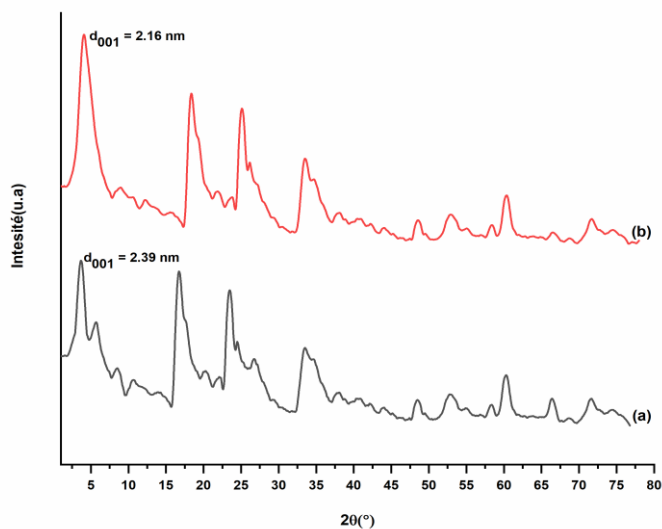
**Figure.III.2 :** *Diffractogrammes de la Mte(a) et la Mte-Na(b).*

#### Interprétations :

Les diffractogrammes présentés sur la Figure III.2 , nous montrent clairement la disparition de certains pics présents dans la Mte ( $2\theta=7.98^\circ$  et  $2\theta=66.17^\circ$ ) ainsi que la diminution de l'intensité de certains pics comme  $2\theta=24.62^\circ$ . Cela est dû aux opérations de lavages et de purifications qu'a subi ce dernier et qui se traduit par l'élimination de la majorité des impuretés initialement présentes, malgré ça les principales raies de la Mte ont été conservées.

La Mte-Na a indiquée à ( $2\theta^\circ = 4.97^\circ$ ), un  $d_{001} = 1.77$  nm, cette réduction de la distance est due principalement à la substitution des cations bivalents  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  par le cation monovalent  $Na^+$ .

- Cas de la Mte-TMSPM et la Mte-Na-TMSPM :

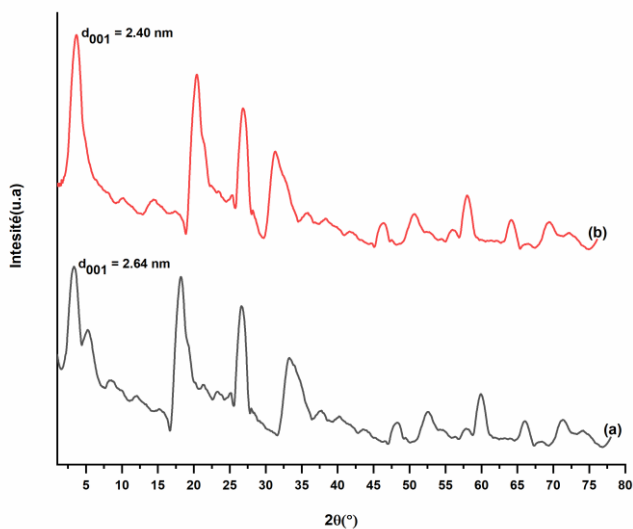


**Figure.III.3 :** *Diffractogrammes de la Mte-TMSPM(a) et la Mte-Na-TMSPM(b).*

**Interprétations :**

Les diffractogrammes présentés sur la figure.III.3, nous indiquent clairement que la distance interfoliaire  $d_{001} = 2.39$  nm de la Mte-TMSPM est légèrement supérieure à celle de la Mte-Na-TMSPM estimée à 2.16 nm, ce qui signifie que présence de sodium lié aux feuillets de la Mte gêne les molécules du silane à réagir avec les silanols de surface lors de l'opération de greffage.

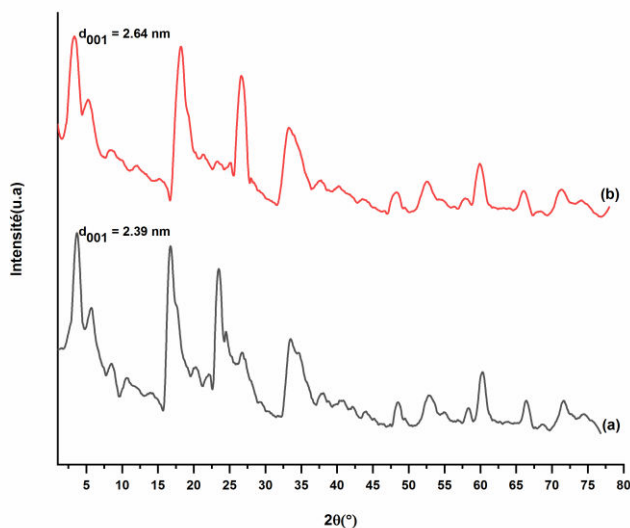
- Cas de la Mte-TESPSH et la Mte-Na-TESPSH :



**Figure.III.4 :** *Diffractogrammes de la Mte-TESPSH(a) et la Mte-Na-TESPSH(b).*

**Interprétation :**

D'une manière similaire, on interprète la variation des  $d_{001}$  des deux diffractogrammes.

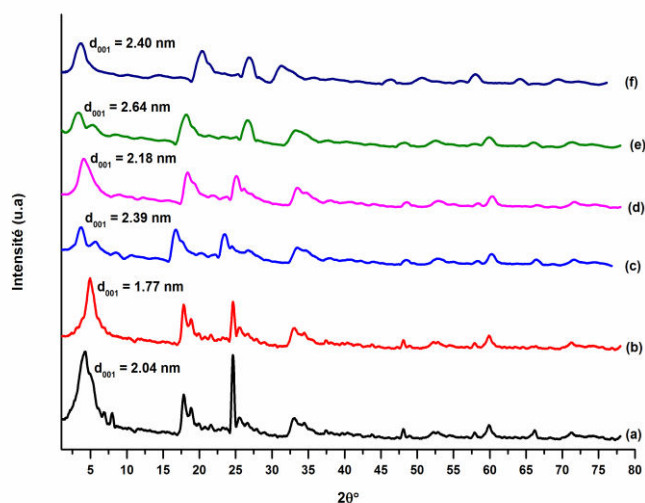
**- Cas de la Mte-TMSPM et la Mte-TESPSH :**

**Figure.III.5 :** *Diffractogrammes de la Mte-TMSPM(a) et la Mte-TESPSH(b).*

**Interprétations :**

La constatation importante entre les deux diffractogrammes est celle relative aux valeurs des deux  $d_{001}$ , Où on remarque que le  $d_{001} = 2.39$  nm de la Mte-TMSPM est inférieure au  $d_{001} = 2.64$  nm de la Mte-TESPSH Figure III.5 . Ceci nous permet de dire que le TESPSh peut être considéré comme un bon d'agent de couplage lors de la préparation des matériaux organo-minéraux. Cette hypothèse pourrait se confirmer pendant le calcul des taux de greffages des deux silanes sur les deux types d'échantillons.

## III.3.7. Diffractogrammes relatifs à l'ensemble des traitements réalisés:



**Figure.III.6:** Diffractogrammes de la Mte (a), Mte-Na (b), Mte-TMSPM (c), Mte-Na-TMSPM (d), Mte-TESPSH (e) et Mte-Na-TESPSH (f).

**Tableau.III.8:** Évolution des distances interfoliaires.

Echantillons	Mte	Mte-Na	Mte-TMSPM	Mte-Na-TMSPM	Mte-TESPSH	Mte-Na-TESPSH
$2\theta^\circ$	4.32	4.94	3.68	4.08	3.32	3.69
$d_{001}$ (nm)	2.04	1.77	2.39	2.18	2.64	2.40
N°	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)

**Remarque:**

Cette superposition des différents diffractogrammes figure. III.6, nous permet de visualiser :

- Le positionnement du premier pic (Valeurs des  $2\theta^\circ$ ) dans chaque type d'échantillon et qui est attribué à la montmorillonite.
- Leur comportements cristallographique.
- Les changements des intensités des différents pics, causés par la nature de chaque traitement.

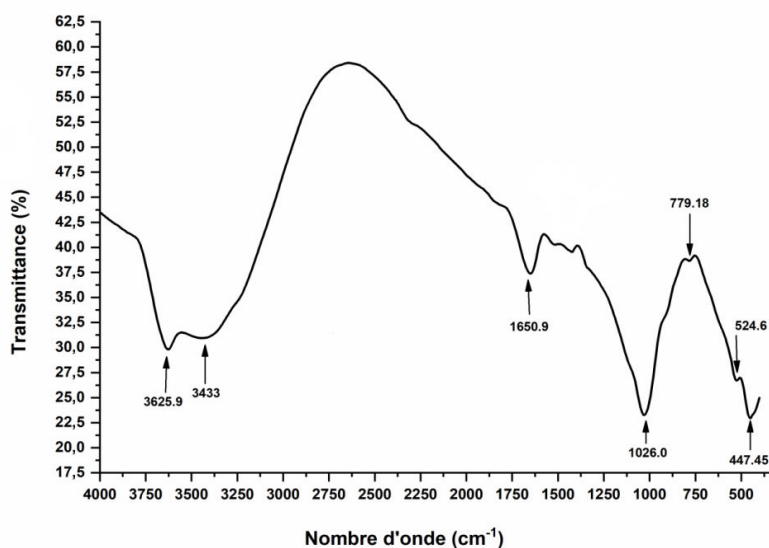
### III.4. IRTF :

#### III.4.1. IRTF de la Mte :

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRTF de Mte sont regroupés dans le Tableau.III.9 et le spectre correspondant est donné par la Figure.III.7.

**Tableau.III.9:** *Bandes caractéristiques de la Mte.*

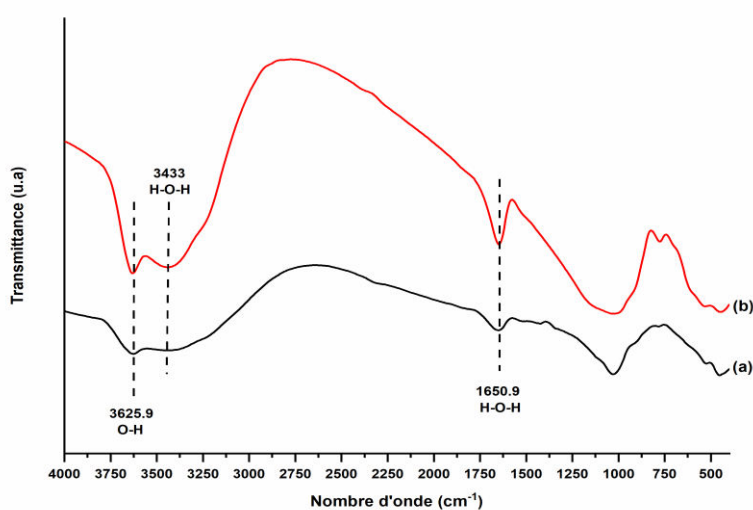
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attributions [82]
3625.9	Vibrations OH de constitution
3433	Vibration H-O-H eau adsorbée
1650.9	Déformation H-O-H eau adsorbée
1026.0	Déformation Si-O
779.18	Vibration Mg-Fe-OH
524.60	Vibration Si-O-Al
447.45	Vibration Si-O



**Figure.III.7:** *Spectre IRTF de la Mte.*

**Interprétations :**

Notre spectre de Mte Figure.III.7, comporte plusieurs bandes d'absorption à savoir :  $3625.9\text{ cm}^{-1}$ ,  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650.9\text{ cm}^{-1}$ , attribuées respectivement aux : vibration OH de constitution, vibration H-O-H eau adsorbée, déformation H-O-H eau adsorbée. Le reste des bandes ( $1026.0\text{ cm}^{-1}$ ,  $779.18\text{ cm}^{-1}$ ,  $524.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $447.45\text{ cm}^{-1}$ ) attribuées respectivement à l'empreinte de la charpente alummino silicate (déformation Si-O<sup>-</sup>, vibration Mg-Fe-OH, vibration Si-O-Al, vibration Si-O<sup>-</sup>) comme il est montré dans le tableau ci-dessus tableau.III.9.

**III.4.2. Spectres IRTF des différents traitements réalisés :**

**Figure.III.8:** Spectres IRTF de la Mte (a), et la Mte-Na (b).

**Interprétations :**

En comparant le spectre de Mte avec celui de la Mte-Na, Figure.III.8, on peut remarquer l'augmentation des intensités des bandes à  $3433\text{ cm}^{-1}$  et  $1650.9\text{ cm}^{-1}$  des OH de l'eau d'hydratation, qui est dû au degré de solvation de l'atome de sodium (le sodium peut être entouré de 6 à 8 molécules d'eau).

### III.4.3. IRFT de la Mte-TMSPM:

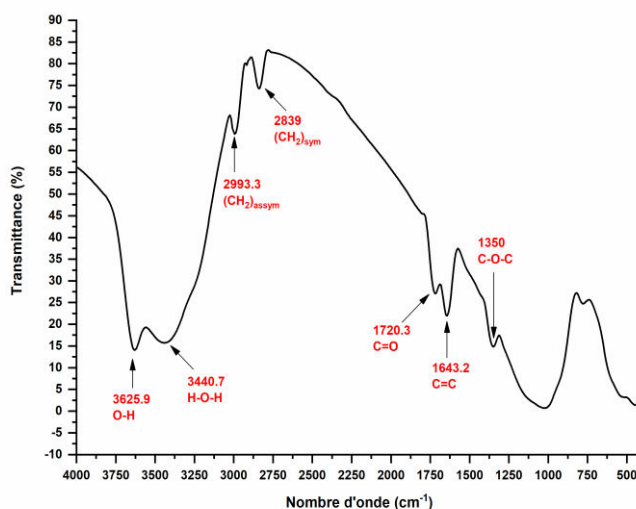


Figure.III.9: Spectre IRFT de la Mte-TMSPM.

#### Interprétations:

On peut qualitativement évaluer le greffage à partir des bandes situées à 2993.3 cm<sup>-1</sup>, 2839 cm<sup>-1</sup>, 1643.2 cm<sup>-1</sup> et 1720.3 cm<sup>-1</sup> et 1350 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement à : (CH<sub>2</sub>)<sub>assym</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>sym</sub>, C=C, C=O et C-O-C présents dans les molécules du TMSPM Figure.III.9, confirmant ainsi le greffage de ce silane sur le support argileux [83].

### III.4.4. IRTF de la Mte-Na-TMSPM:

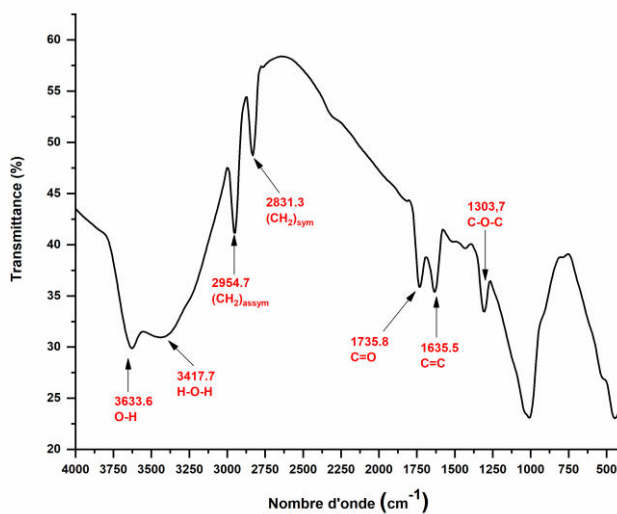
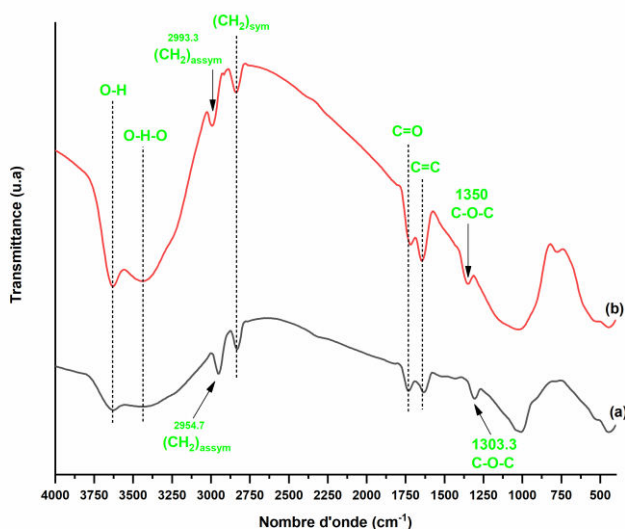


Figure.III.10: Spectres IRTF de la Mte-Na-TMSPM.

**Interprétations:**

D'une manière analogue que la Mte-TMSPM, on peut interpréter ce spectre qui fait apparaître les mêmes bandes que celles de la figure III.10.

Afin qu'on puisse faire une comparaison entre ces deux spectres, on a procédé à leur superposition comme il est indiqué sur la figure III.11.

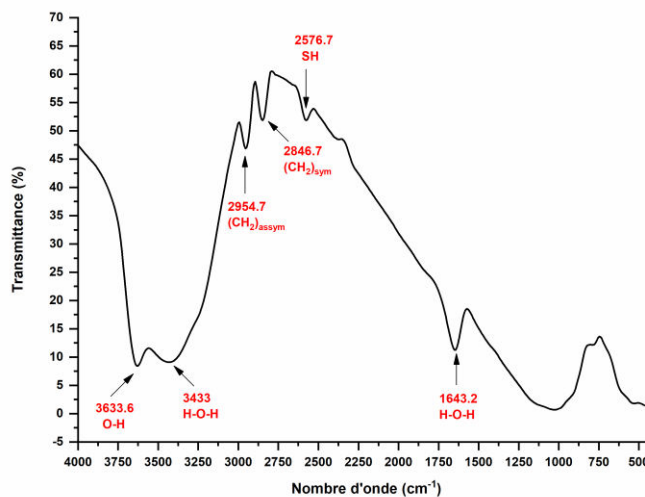
**III.4.5. Identification par superposition spectrale:**

**Figure.III.11:** Spectres IRTF de la Mte-Na-TMSPM(a), et la Mte-TMSPM(b).

**Interprétations:**

De cette superposition, nous pouvons observer que dans le domaine spectral ( $1250 - 950 \text{ cm}^{-1}$ ) la bande appartenant à la Mte-TMSPM est assez large par rapport à celle de la Mte-Na-TMSPM, ceci peut être expliqué le nombre élevé de ponts siloxanes (Si-O-Si) créé dans la Mte-TMSPM suite aux réactions des méthoxy ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) du silane avec les silanols (Si-OH) du support argileux avec libération de molécules de méthanol. Ceci est également confirmé par les intensités des bandes attribuées au (C=C) et au (C=O) du silane n'ayant pas réagi et qui sont supérieures dans le spectre de la Mte-TMSPM en comparaison avec celles du Mte-Na-TMSPM, confirmation qui peut être validée lors du calcul des taux de greffages.

### III.4.6. IRTF de la Mte-TESPSH:



**Figure.III.12:** Spectres IRFT de la Mte-TESPSH.

#### Interprétations:

La région spectrale exploitable pour l'évaluation qualitative du greffage se situe dans le domaine  $3100 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  Figure.III.12. Le spectre de la Mte-TESPSH fait apparaître une bande du greffon située à  $2576 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à S-H [84]. De plus, les bandes d'absorption à  $2954.7$  et  $2846.7 \text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement au  $\text{CH}_2$  asymétrique et symétrique 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.

### III.4.7. IRTF de la Mte-Na-TESPSH:

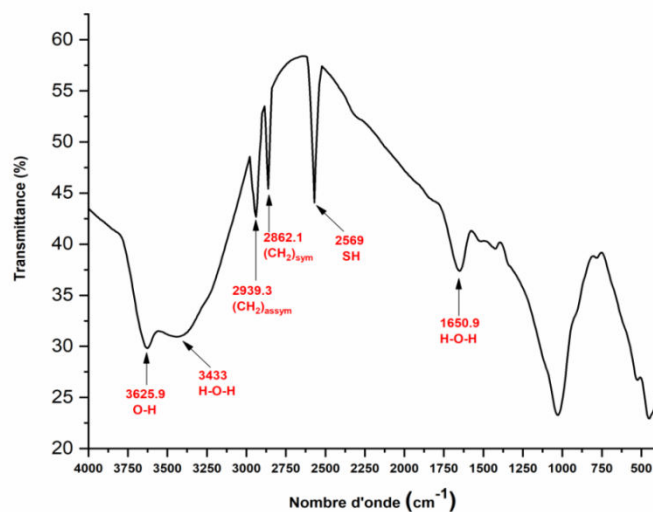


Figure.III.13: Spectre IRTF de la Mte-Na-TESPSH.

#### Interprétations:

D'une manière analogue à la Mte-TESPSH, on peut interpréter ce spectre qui fait apparaître les mêmes bandes que celui de la figure III.13.

Afin qu'on puisse faire une comparaison entre ces deux spectres, on a procédé à leur superposition comme il est indiqué sur la figure III.14.

### III.4.8. Identification par superposition spectrale:

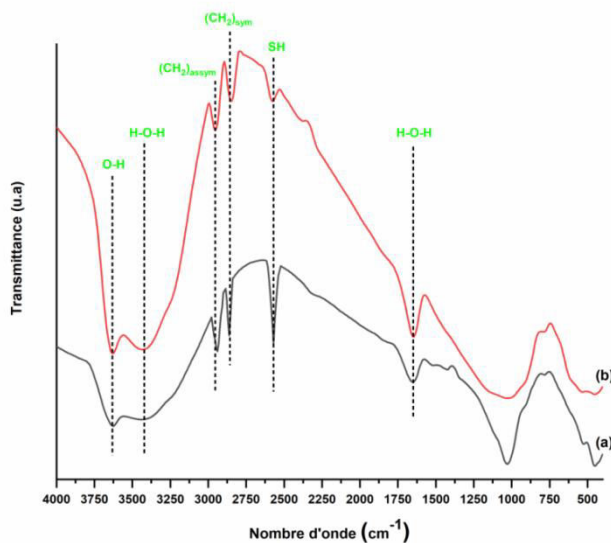


Figure.III.14: Spectres IRTF de la Mte-Na-TESPSH(a), et la Mte-TESPSH(b).

**Interprétation :**

La même interprétation que la précédente peut être donnée à cette superposition spectrale dans le domaine (1250-950  $\text{cm}^{-1}$ ). La légère diminution des intensités des bandes relatives aux  $\text{CH}_2$  symétrique et assymétrique dans la Mte-TESPSH par rapport à celles de la Mte-Na-TESPSH est causée par le nombre élevé des Si-O-Si crée par la réaction de silanisation avec le support argileux engendrant un départ d'une quantité importante d'éthanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) dans la Mte-TESPSH. Ceci devrait être confirmé lors du calcul des taux de greffages.

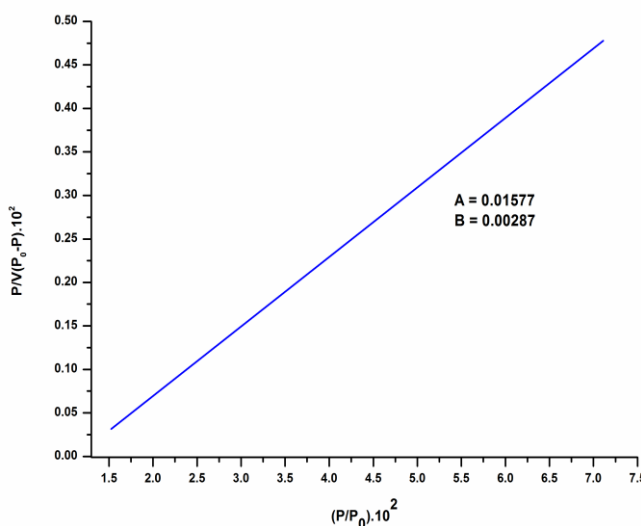
**III.5. B.E.T :**

Nous avons effectué deux tests B.E.T sur la Mte et la Mte-Na, qui vont nous permettre de calculer leurs  $S_p$  en  $\text{m}^2/\text{g}$  respectives, car les deux silanes ont été greffés respectivement sur ces échantillons. Les résultats sont regroupés dans les Tableau.III.10 et III .11. Les tracés des droites B.E.T sont donnés respectivement par les Figure.III.15 et III .16.

**- Cas de la Mte :**

**Tableau.III.10:** Valeurs de  $(P/V(P_0-P)).10^2$  en fonction de  $(P/P_0).10^2$  pour la Mte.

$(P/P_0).10^2$	1.5250	3.0030	4.0040	5.5011	6.2501	7.1110
$(P/V (P_0-P)).10^2$	0.0341	0.1501	0.2250	0.3499	0.4181	0.4770



**Figure.III.15:**Tracé B.E.T de la Mte.

**Détermination de la Sp de la Mte :**

La droite de la Figure.III.15, présente une pente **A= 0.01577** et une ordonnée à l'origine **B =0.00287**, et en se basant sur l'équation (Chapitre I):

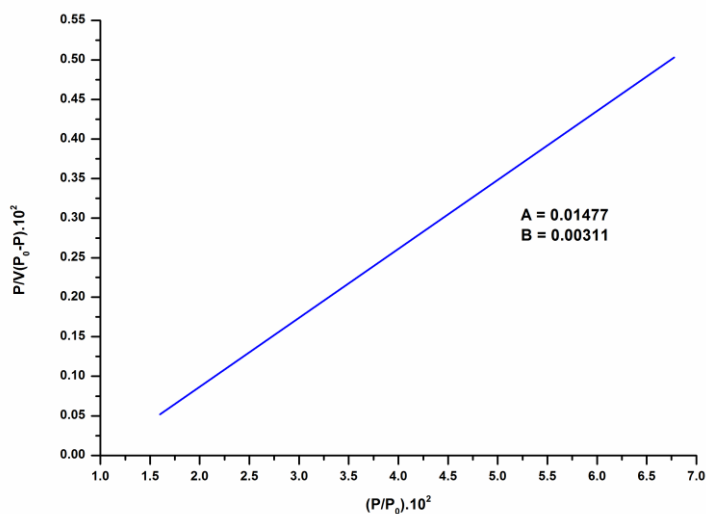
$$Sp \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.35 \cdot V_m \text{ Avec } V_m = 1 / (A+B) = 53.65$$

Donc : **Sp = 233.41 m<sup>2</sup>/g.**

**- Cas de la Mte-Na :**

**Tableau.III.11 :** Valeurs de  $(P/V(P_0-P)).10^2$  en fonction de  $(P/P_0).10^2$  pour la Mte-Na

$(P/P_0).10^2$	1.6002	2.7500	4.0011	5.2508	6.0005	6.7780
$(P/V (P_0-P)).10^2$	0.0518	0.1499	0.2603	0.3702	0.4782	0.5033



**Figure.III.16:** Tracé B.E.T de la Mte-Na.

**Détermination de la Sp de la Mte-Na :**

La droite de la Figure.III.16, présente une pente **A= 0.01477** et une ordonnée à l'origine **B=0.00311**, et en se basant sur l'équation (Chapitre I):

$$Sp \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.35 \cdot V_m \text{ Avec } V_m = 1 / (A+B) = 55.92$$

Donc : **Sp = 243.28 m<sup>2</sup>/g.**

**Remarque :** Tous ces résultats sont récapitulés dans le tableau III .12 .

**Tableau. III.12:** Récapitulation des résultats BET pour la Mte et la Mte-Na.

Echnatillons →	Mte	Mte-Na
La pente A	0.01577	0.01477
L'ordonnée à l'origine B	0.00287	0.00311
A+B	0.01864	0.01788
$V_m = 1/(A+B)$	53.64	55.92
$Sp = 4.35 V_m \text{ (m}^2/\text{g)}$	233.41	243.28

### III.6. Détermination des taux de greffages à partir des fractions des sites couverts :

Le taux de greffage est le rapport de la fraction des sites couverts (FSC) ou la quantité de silanes fixés en  $\mu\text{mol/m}^2$  sur la concentration de silanol [Si-OH] en  $\mu\text{mol/m}^2$  [85].

$$\% \text{ Grf} = \text{FSC} / [\text{Si-OH}]$$

En se basant sur ce qui a été avancé dans le chapitre I [86], on peut donner une estimation chiffrée en  $\mu\text{mol/m}^2$  de la concentration en silanol [Si-OH]. Sur les sites de bordure, on trouve au minimum 2 OH/nm<sup>2</sup>, ce qui correspond à une concentration de 3.3  $\mu\text{mol/m}^2$  de groupements hydroxyles liés aux atomes de silicium sous forme de silanol.

Donc nous pouvons estimés la [Si-OH] à 3.3  $\mu\text{mol/m}^2$ .

#### III.6.1. Calcul du taux de greffage du TMSPM sur la Mte :

La fraction de site couvert ou la quantité de silane fixée sur le support argileux peut être calculé à partir de l'équation de Berendson [87].

$$\text{FSC } (\mu\text{mol/m}^2) = 10^6 \cdot \% C / (1200 \cdot N_c - (M-1)) \cdot Sp$$

Où :

**Sp** : Surface spécifique en m<sup>2</sup>/g de l'échantillon à greffer = **233.41**

**N<sub>c</sub>** : Nombre de carbone dans la molécule de silane liée = **7**.

**M** : Masse moléculaire du silane = **248 g/mol**.

**% C** : Pourcentage de carbone de l'agent de couplage dans l'échantillon = **3.14 %**.

Ce qui nous donne :

$$\text{FSC}_{(\text{Mte-TMSPM})} = 1.65 \mu\text{mol/m}^2$$

Soit :

$$\% \text{ Grf}_{(\text{Mte-TMSPM})} = \text{FSC}_{(\text{Mte-TMSPM})} / [\text{Si-OH}] = 1.65 / 3.3 = 0.5$$

Donc :

$$\% \text{ Grf}_{(\text{Mte-TMSPM})} = 50 \%$$

### III.6.2. Calcul du taux de greffage du TMSPM sur la Mte-Na :

D'une manière analogue, et à partir de l'équation de Berendson. La fraction de site couvert peut être calculée.

$$\text{FSC} (\mu\text{mol/m}^2) = 10^6 \cdot \% \text{ C} / (1200 \cdot \text{N}_c - (\text{M}-1) \cdot \text{Sp})$$

Où :

**Sp** : Surface spécifique en m<sup>2</sup>/g de l'échantillon à greffer = **243.28**.

**N<sub>c</sub>** : Nombre de carbone dans la molécule de silane liée = **7**.

**M** : Masse moléculaire du silane = **248 g/mol**.

**% C** : Pourcentage de carbone de l'agent de couplage dans l'échantillon = **2.16 %**.

Ce qui nous donne :

$$\text{FSC}_{(\text{Mte-Na-TMSPM})} = 1.09 \mu\text{mol/m}^2$$

Soit :

$$\% \text{ Grf}_{(\text{Mte-Na-TMSPM})} = \text{FSC}_{(\text{Mte-Na-TMSPM})} / [\text{Si-OH}] = 1.09 / 3.3 = 0.33$$

Donc :

$$\% \text{ Grf}_{(\text{Mte-Na-TMSPM})} = 33 \%$$

**III.6.3. Calcul du taux de greffage du TESPSH sur la Mte :**

La fraction de site couvert ou la quantité de silane fixée sur le support argileux peut être calculé à partir de l'équation [88].

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

Où :

**%S** : Pourcentage de soufre dans La Mte-TESPSH = **2.10 %**

**Sp** : Surface spécifique en m<sup>2</sup>/g de l'échantillon à greffer = **233.41**

Ce qui nous donne :

$$\text{FSC}_{(\text{Mte-TESPSH})} = 2.81 \mu\text{mol/m}^2$$

Soit :

$$\% \text{ Grf}_{(\text{Mte-TESPSH})} = \text{FSC}_{(\text{Mte-TESPSH})} / [\text{Si-OH}] = 2.81 / 3.3 = 0.85$$

Donc :

$$\% \text{ Grf}_{(\text{Mte-TESPSH})} = 85 \%$$

**III.6.4. Calcul du taux de greffage du TESPSH sur la Mte-Na :**

D'une manière analogue, et à partir de la même équation précitée. La fraction de site couvert peut être calculée [88].

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

Où :

**%S** : Pourcentage de soufre dans La Mte-TESPSH = **1.98 %**

**Sp** : Surface spécifique en m<sup>2</sup>/g de l'échantillon à greffer = **243.28**

Ce qui nous donne :

$$\text{FSC}_{(\text{Mte-Na-TESPSH})} = 2.54 \mu\text{mol/m}^2$$

Soit :

$$\% \text{ Grf}_{(\text{Mte-Na-TESPSH})} = \text{FSC}_{(\text{Mte-Na-TESPSH})} / [\text{Si-OH}] = 2.54 / 3.3 = 0.77$$

Donc :

$$\% \text{ Grf}_{(\text{Mte-Na-TESPSH})} = 77 \%$$

**Récapitulation :**

Une récapitulation à titre comparative des valeurs des taux calculés par les deux méthodes est donnée par le Tableau.III.13.

**Tableau.III.13 :** *Taux de greffages du TMSPM et du TESPSH sur la Mte et la Mte-Na.*

Echantillons	%Grf	FSC ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	Sp ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	%C	%S
Mte-TMSPM	<b>50</b>	1.65	233.41	3.14	/
Mte-Na-TMSPM	<b>33</b>	1.09	243.28	2.16	/
Mte-TESPSH	<b>85</b>	2.81	233.41	/	2.10
Mte-Na-TESPSH	<b>77</b>	2.54	243.28	/	1.98

**III.6.5. Interprétations:**

Les différents résultats affichés sur le tableau III.13, nous montrent clairement que les greffages réalisés sur la Mte sont largement supérieurs à ceux de la Mte-Na pour les deux types de silanes, (50% > 33%) pour le TMSPM et (85% > 77%) pour le TESPSH. Ceci peut s'expliquer par le peu d'espace interlamellaire dans la Mte-Na par rapport à celui de la Mte (Résultats confirmés par DRX). Comme on peut noter également que la présence du sodium dans la montmorillonite sodifiée et qui est lié électrostatiquement à la charge négative excédentaire du feuillet de la Mte rend difficile la condensation des silanol du silane ayant été hydrolysés par l'eau des intercouches avec les silanol du feuillet. On peut également constater que le taux de greffage du TESPSH est très élevée que celui du TMSPM, ce qui nous permet de confirmer que le TESPSH est un très bon agent de couplage pour la préparation de matériaux organo-minéraux.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE :

Le travail que nous venons de préparer, avait comme but le greffage de la Mte et de la Mte-Na par deux silanes. Cela nécessite une maîtrise de la méthodologie de greffage.

Nous avons étudié la voie de greffage de ces deux montmorillonites, par le TESPSH et le TMSPM.

Nous avons mis en évidence par différentes techniques d'analyses physico-chimiques que le greffage était effectif par création d'une liaison covalente (Si-O-Si) entre des bords des feuillets et silane (Silanol de bordure et les alkoxy du silane) d'une part, et d'autre part entre les alkoxy hydrolysés et les hydroxyles de surface, à cause de la forte concentration du silane utilisé [89]

Les résultats des analyses élémentaires obtenues par CHN ont montré une évolution des taux de carbone dans sel quatre réactions de greffages des deux silanes, sur la Mte et la Mte-Na initialement décarbonatées. ce qui est en faveur d'un bon déroulement des réactions de greffages.

Les résultats affichés par l'analyse CHNS, nous a révélé une présence d'un taux de soufre (fonction thiol (SH) porté par ce silane) dans les échantillons Mte-TESPSH et la Mte-Na-TESPSH, confirment la présence de molécules du TESPSH dans ces deux derniers types d'échantillons. Le rapport des taux de carbone des deux échantillons ( $2.60/2.40 = 1.08$ ), correspond parfaitement au rapport des taux de soufres des mêmes types d'échantillons et qui est ( $2.10/1.98 = 1.06$ ).

Le caractère lamellaire des différents échantillons préparés a nécessité des tests de DRX. Les diffractogrammes obtenus ont mis en évidence, en premier lieu, la nature cristalline de ce type de minéral, et nous a permis, en second lieu, le calcul des différentes distances interfoliaires ( $d_{001}$ ) de ces échantillons. Le greffage de la Mte et la Mte-Na respectivement par le TMSPM et le TESPSH a fait augmenter leurs  $d_{001}$  prouvant ainsi l'insertion de ces derniers entre les feuillets des deux minéraux.

L'analyse IRTF, nous a permis de mettre en évidence la présence de bandes attribuées aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique  $\text{CH}_2$  des groupes alkyle présents dans la structure des deux silanes.

On a pu également évaluer qualitativement le greffage à partir des bandes attribuées aux fonctions  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}=\text{O}$  présentes dans la molécule du TMSPM, et à la bande relative à la fonction SH du TESPSH.

Les taux de greffage ont été également évalués par le calcul des fractions des sites couverts, en se basant sur les résultats de la FRX et ceux de la BET (Sp) de la Mte et de la Mte-Na. Les valeurs de ces taux de greffage confirment les résultats obtenus par DRX et IRTF, puis que ces derniers affichent des valeurs supérieures dans la Mte greffée par rapport à la Mte-Na (85% > 77% et 50% > 33%).

Parmi les deux voies de greffage étudiées, la voie utilisant le TESPSH est la plus efficace à notre avis, dans la mesure où son rendement avoisine les 85% par rapport à celle utilisant le TMSPM qui était de l'ordre de 50%.

L'ensemble des résultats obtenus par ces techniques, 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.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- [1] Q.Zhao, H.Choo, A.Bhatt, S.E.Burns, B.Bate. "Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications". *Applied Clay Science* . 2017. 142.P 2-20.
- [2] A.C.Sofía, C.L.Socorro, C.M.Maribel, M.G.Juan Carlos. "Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method". *Applied Surfactant Science* . 2013. 280.P 74– 78.
- [3] P.B.Emerson, S.L.Mariana, B.A.Isabelle, M.B.Pedro, Jo.D." Partially exchanged organophilicbentonites Part II. Phenol adsorption". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011.105.P 915–920.
- [4] S.Sousna, B.Mokhtar, T.Chafia, K.Abdelkrim." Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling".2018. 21. P391-398.
- [5] W.Xiang, S.Qiang, H.Yumei, W.Chuanzeng, Z.Junping." Structure and thermal stability of PMMA/MMT nanocomposites as denture base material". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. 115.P1143–1151.
- [6] P.Wang, F.Yang, Z.Cai. "Synergistic effect of organo-montmorillonite and DOPO-based oligomer on improving the flame retardancy of epoxy thermoset". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. 128. 1429–41.
- [7] Y.Long, X.Zhisheng, Z.Jun. "Influence of nanoparticle geometry on the thermal stability and flame retardancy of high-impact polystyrene nanocomposites". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. 130. P1987–1996.
- [8] Z.H.Li, R.S.Bowman." Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals". *Environ. Eng.Science* .15.1998. P237–245.
- [9] P.Zorica, K.Tomic Lazar, N.Natasa et al. Thermal investigation of acetochlor adsorption on inorganic and organic modified montmorillonite. *J. Thermal. Anal. Calorim.* 123 (2016) 2313-2319.
- [10] Z.H.Zhang, T.S.Li, F.Yang et al. Montmorillonite clay catalysis XI<sup>1</sup>: Protection and Deprotection of Hydroxyl Group by Formation and Cleavage of Trimethylsilyl Ethers Catalysed by Montmorillonite K-10. *Synthetic Communications*. 28 (1998) 3105-3114.
- [11] M.Ogawa, S.Okutomo, K.Kuroda. Control of interlayer microstructures of a layered silicate by surface modified cation with organochlorosilanes. *J. Am. Chem. Soc.*120 (1998). 7361-7362.
- [12] M.Asgari, U.Sundararaj. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting. *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 228–238.
- [13] P.T.Bertuoli, D.Piazza, L.C.Scienza et al. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 46–51

- [14] M.Park, I.K.Shim, E.Y.Jung et al. Modification of external surface of laponite by silane grafting. *J. Phys. Chem. Solids.* 65 (2004) 499-501.
- [15] S.Weï, H.Hong Ping, Z.Jian Xi et al. Preparation and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acid-activated montmorillonite. *Chinese Sci Bull.* 54 (2009) 265-271.
- [16] D.Romanzini, V.Pirolì, A.Frache et al. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 550-557.
- [17] L.Su, Q.Tao, H.He et al. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *J. Colloid. Interf. Sc.* 391 (2013) 16-20.
- [18] H.Wentao, Y.Yong, H.Min et al. Influence of Reaction Conditions on the Grafting Pattern of 3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane on Montmorillonite. *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 112.
- [19] A.Revillon, D.Leroux. Functional silica supported polymer V. 'Onto' versus 'from' grafting processes. *React. Funct. Polym.* 26 (1995) 105-118.
- [20] L.Mrah, "Synthèses et caractérisation de poly (oxyde de propylène )et polystyrène /Montmorillonite". thèse de doctorat ,université d'Oran Es-Senia,24/04/2016.p7.
- [21] R. E. Grim, " Clay Minéralogy", New York: Mcgraw-hill book company, 1953.
- [22] O. Bouras, " Propriétésadsorbantesd'argiles pontéesorganophiles: synthèse et caractérisation". Thèse de doctorat ;université Limoges,31/01/ 2003.P23.
- [23] H.Bekhouche , "Traitement par le ciment des sols gonflant non saturé (cas de la région des Aurès) . Thèse de doctorat ,université Batna2Mostafa ben boulaïd,2018.p5.
- [24] A.Anna, "étude des propriétés physico-chimique de nouveaux supports argileuxmodifiés par des liquides ionique dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques". Thèse de doctorat ,université Picardie Jules verne,24/06/2019.P9-10.
- [25] S.Sinha Ray. M.Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
- [26] D.A.Shipp. *Comprehensive Nanoscience and Technology.* Academic Press. (2011) 265-276.
- [27] Ae.Belbl, "Etude par la DFT l'énergie de surface d'une Montmorillonite homoinique l'influence de l'eau adsorbé".Thèse de magister, université de Djelfa Ziane Achour,07/06/2015.p8.
- [28] D.Wilm. K.Endell. *Zeolit. Crist.* 86A. 340. 1933.
- [29] U. Hofmann, *Zéolit. Crist.* 98A, 299, 1937.
- [30] E. Marshall *Zéolit. Crist.,* 91A, 443, 1937.
- [31] B. Hendricks, *J. Geol. Vol.* 50, 279, 1942. London.
- [32] H. Edelman, L. Favejee, *Zéolit. Crist.* 102A, 417, 1940.
- [33] G. Berger, *Jour. Chem. Vol.* 38, 42, 1941.
- [34] Mc.Connel, *Am. Minéral. Vol.* 35, 166, 1950
- [35] M.Boutarfa , "caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia ". Thèse de magister, université d'Oran Mohamed Boudiaf ,2012.p15-19.
- [36] G.Derafa , "synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: application à l'adsorption des colorants cationiques".Thèse de magister,université de Sétif -1-Ferhat Abbas,2014.p19-48.
- [37] R.C. Mackenzi "The montmorillonite differential thermal curve". 1957.P 14-15

- [38] A.Melouki, "Etude de greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymerization radicalaire". Thèse de doctorat ,université de Sétif1- Ferhat Abbas,10/06/2021.P.14-18.19-23.29.42-43.
- [39] M.Reinholdt,"synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite ;étude structural par spectroscopie d'adsorption des Rayon X et de résonance magnétique nucléaires" . Thèse de doctorat ,université de Haute Alsace,12/12/2001.p19.
- [40] B.Benziane , "Recuperation de métaux lourds par l'argile Meghnia modifiée :cas de cuivre et de plomb".Thèse de magister,université d'oran ,2006
- [41] A.Khnifi,"Elaboration de matériaux à base d'argiles caractérisation ,et application a l'elimination des polluants organiques". Thèse de doctorat ,université d'Oran Mohamed Boudiaf,02/12/2010.P16
- [42] B.Bruce .Velde .Alain Meunier."The origin of clay minerals in soil and weathed rocks".2008.
- [43] M.Boutehala,"étude physico-chimique d'une montmorillonite échangée, application à la conduction ionique ".Thèse de magister,université de Sétif .1992.p175
- [44] L.Lepluart , "Nanocomposites montmorillonite lépoxyde ;influence de la nature de la charge et de la matrice sur les propriétés mécanique ".Thèse doctorat ,université INSA de Lyon .2002.
- [45] D.A.Laird , "Influence of layer charge on swelling of smectites", Applied clay science vol34,N0 11-4.2006.P74-78.
- [46] G.Arrison spsito et D.Omenico .Grasso,"Electrial double layer structure ,forces and fields at the clay –water interface "surfactant science sries .1999.p207-250
- [47] H.Chahal,"Etude du comportement hydromécanique des sedimentspollués par les PCB en interaction avec les géomériaux pour un stockage hors site".Thèse doctorat , l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon .23/07/2013.
- [48] M.Stoker, O.H.Elested. Elsevier Science B.V. 8 (1994). 61.
- [49] Y.Li. Modification of bentonite with cationic surfactant for the enhanced retention of bisphenol A from landfill leachate. Environ. Sci. Pollut. Res. 22 (2015) 8618-8628.
- [50] J. Fernandez. Effect of caly surface modification and organoclay purity on microstructure and thermal properties of poly (L-lactic acid)/vermiculite nanocomposites. Applied Clay Science 80 (2013) 372-381.
- [51] H.He. Microstructure of HDTMA<sup>+</sup> modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. Clays and Clay minerals. 54 (2006) 689-696.
- [52] G. Lagaly. Characterization of clays by organic compound. Clay Miner. 16 (1981) 1-21.
- [53] A.Magdalena, B.Tomasz. Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants : Structural and Textural Features. Materials 12 (2019) 3772.
- [54] N.Ladjal, B.Zidelkheir, S.Terchi. Influence of octadecylammonium, N,N-dimethylhexadecylammonium and 1-hexadecyltrimethylammonium chloride upon the fractionated montmorillonite. J. Therm. Anal. Calor. 134 (2018) 881-888.
- [55] G.Akçay, M.Yurdakoc. Nonyl-and Dodecylamines Intercalated Bentonite and Illite From Turkey. Turk. J. Chem. 23 (1999) 105-113.

- [56] L. Survant, M.Andrejevic, J.Picker et al. Surface-initited polymerization of styrene from one-step prepared thiol-functionalized organoclays. *Polyhedron*. 114 (2016) 37-41.
- [57] N.Greesh, P.C.Hartmann, R.D.Sanderson. Preparation of Polystyrene/Clay Nanocomposite by Free-Radical Polymerization in dispersion. *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 787-794.
- [58] C. Yu, Y. Ke, X.Hu et al. Effect of Bifonctional Montmorillonite on the thermal and Tribological Properties of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite. *Polymers* 11 (2019) 834.
- [59] A.Melouki,"Etude de greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymerization radicalaire". Thèse de doctorat ,université de Sétif1- Ferhat Abbas,10/06/2021.P.14-18.19-23.29.42-43
- [60] M.Holik, B.Matejkova. Determination of hydroxyl groups and water content in silica by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chromatogr. A*. 213 (1981) 33-39.
- [61] D.Romanzini, V.Piroli, A.Frache et al. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 550-557.
- [62] F.Gomri,"synthèses et caractérisations d'argile cationiques et anioniques organophiles .Elimination des chlorophénols".Thèse de magister, université de Sétif-1-Ferhat Abbas.05/01/2010.P15.
- [63] Z.Zheng, P.Hodge, P.W.Stratford. Reactions of benzaldehyde with diethylzinc catalysed by a novel type of polymer-supported. *Reactive Polymers* 15 (1991) 71-77.
- [64] X.Hua Gu, J.L.Zhou, X.Sheng Li et al. Preparation and Reserach of Coupling Agent Modified Organophilic Montmorillonite. *Adv. Mater. Res.* 634 (2013) 2238-2241.
- [65] C.Louchoux,X.Coqueret,Europ.Polymer.Jour.Vol.24.71.1988/Unger,K,K.1979.Porus silica.Elsevier.
- [66] A.Melouki,"Etude de greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymerization radicalaire". Thèse de doctorat ,université de Sétif1- Ferhat Abbas,10/06/2021.P.14-18.19-23.29.42-43.
- [67] M.Khalil,"Interaction d'espèces ionique avec la surface d'une silice greffée apolaire".Thèse de doctorat, université de Lyon .1986.p167.
- [68] E.P plueddemann,"silane coupling agents",book plenum.New York.1982.
- [69] S.L.Burkett. A. Press. S. Mann. *Chem. Mater.* 9 (1997) 1071.
- [70] L. Survant, M.Andrejevic, J.Picker et al. Surface-initited polymerization of styrene from one-step prepared thiol-functionalized organoclays. *Polyhedron*. 114 (2016) 37-41.
- [71] F. Breno Ferreira. *Applied Clay Science* 146 (2017) 526 –534.
- [72] H.Wentae, Y.Yong, H.Min et al. Influence of Reaction Conditions on the Grafting Pattern of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane on Montmorillonite. *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 112-116.
- [73] Su. Linna. Locking effect : A novel insight in the silylation of montmorillonite surface. *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 292-295.
- [74] H. He. *J. Colloid. Interf. Sci.* 288 (2005) 171-176.
- [75] S. Ek, E.I. Iiskola, L. Ninistö. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 11454 – 11463.

- [76] A.Melouki,"Etude de greffage de divers silanes sue une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymerization radicalaire". Thèse de doctorat, université de Sétif1- Ferhat Abbas,10/06/2021.P.14-18.19-23.29.42-43.
- [77] J.W.De Hann.H.M.Van Ders Bogacrt,J,J.Ponjée .L.J.M.VanDeven .Jour coll.Inter,sci.Vol110(2).1986.p591.
- [78] E.Rosset.Analysus.15(1987)1.
- [79] Tharwat.F.Tadros,"Applied surfactants principales and application".2005.p21-22.
- [80] B.Kromberg.K.Holmberg.B.Lindman,"surface chemistry of surfactant and polymers".2014.p15-19.
- [81] C.Ludot,"Developpementn de methodologied synthese de tensioactifs glycosodiques a partir de biomasse lignocellulisique".Thèse de doctorat ,université deReims Champagne- Ardenne.27/11/2013.p9.
- [82] J.H.Purnell. some observations on the synthesis and characterization of pillared layered materials of varied pillared density. Catalysis letters. 14 (1992) 11-13.
- [83] S.Park, B.Kim, D.Seo et al. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. Mater. Sci. Eng. A. 526 (2009) 74–78.
- [84] L. Survant, M. Andrejevic, J. Picker et al. Polyhedron 114 (2016) 37–41.
- [85] M.Tuchowska, B.Muir, M.Kowalik et al. Sorption of molybdates and tungstates on functionalized montmorillonites: Structural and textural features. Materials. 12 (2019) 2253.
- [86] X.Liu, X.Lu, M.Sprk et al. Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. Geochimica and Cosmochimica Acta 117 (2013) 180-190.
- [87] G.E.Berendsen, L. De Galan. Preparation and chromatographic properties of some chemically bonded phases for reversed-phase liquid chromatography. Jour. Liquid. Chromatogr. 1 (5) (1978) 561-586.
- [88] P.Espiars. Encapsulation de silices colloïdales par polymérisation en émulsion. Thèse de doctorat. Lyon 1. (1992) 179.
- [89] H.Wentae, Y.Yong, H.Min et al. Influence of Reaction Conditions on the Grafting Pattern of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane on Montmorillonite. Bull. Korean Chem. Soc. 34 (2013) 112-116.

## Résumé:

Parmi les minéraux aluminosilicatés, on peut citer les montmorillonites qui ont fait l'objet de plusieurs études ces dernières années, à cause de quelques avantages : leurs morphologie (Taille et formes de ses particules), structures poreuses et grandes surfaces spécifiques, sans oublier leurs stabilité vis-à-vis de nombreux agents chimiques. C'est dans ce contexte que nous avons pensé à porter des modifications sur ce genre de support par : 1/ le greffage de la Mte et de la Mte-Na par un silane (TESPSH) porteur d'une fonction chimique adéquate (SH) réactif sur les silanols présents aux bordures et à la surface des feuillettes. Grace à différentes analyses physico-chimiques (XRF, CHNS, DRX, IRTF, BET) faites sur les échantillons préparés, un taux de greffage de la Mte de plus de 85% a été évalué. 2/ Un greffage Mte et Mte-Na par un autre silane le (TMSPM) réactif sur les silanols présents aux bordures et à la surface des feuillettes. Grace à différentes analyses physico-chimiques (XRF, CHN, DRX, IRTF, BET) faites sur les échantillons préparés, un taux de greffage de Mte-TMSPM plus de 50% a été évalué. Ceci nous a permis de conclure que le silane porteur de la fonction thiol est un très bon agent de couplage pouvant être utilisé dans la préparation des matériaux organominéraux et matériaux hybrides.

**Mots clés :** Greffage, Montmorillonite, Silanes, Taux de greffage, surface spécifique, distance interfoliaire.

## Abstract:

Among the aluminosilicate minerals, we can cite the montmorillonite which have been the subject of several studies in recent years, because of some advantages: their morphology (size and shapes of its particles), porous structures and large specific surfaces, without forgetting their stability against many chemical agents. It is in this context that we thought of doing modifications to this type of support by: 1/ the grafting of Mte and Mte-Na by a silane (TESPSH) carrying an adequate chemical function (SH) reactive on the silanols present at the edges and on the surface of the layers. Thanks to various physical and chemical analyses (XRF, CHNS, DRX, FTIR, BET) carried out on the prepared samples, a Mte grafting rate of more than 85% was evaluated. 2/ the grafting Mte and Mte-Na by another silane of the (TMSPM) reactive on the silanols present at the edges and on the surface of the sheets. Thanks to various physico-chemical analyses (XRF, CHN, DRX, FTIR, BET) made on the prepared samples, a grafting rate of Mte-TMSPM more than 50% was evaluated and grafting rate. This allowed us to conclude that the silane bearing the thiol function is a very good coupling agent that can be used in the preparation of organomineral materials and hybrids materials.

**Key words:** Grafting, Montmorillonite, Silanes, Grafting rate, Specific surface, Basal distance.

## ملخص :

من بين معادن الألومينوسيليكات ، يمكننا ذكر المونتموريلونيت التي كانت موضوع العديد من الدراسات في السنوات الأخيرة ، بسبب بعض المزايا: مورفولوجيتها (حجم وأشكال جزيئاتها) ، الهياكل المسامية والأسطح المميزة الكبيرة ، دون نسيان استقرارها ضد العديد من العوامل الكيميائية. في هذا السياق ، فكرنا في إجراء تعديلات على هذا النوع من المعادن: 1 / تطعيم Mte و Mte-Na بواسطة سيلان (TESPSH) يحمل وظيفة كيميائية مناسبة (SH) متفاعلة على سيلانول الموجودة عند الحواف وعلى سطح الطبقات بفضل التحليلات الفيزيائية والكيميائية المختلفة (DRX, CHNS, FRX, BET, IRTF) التي أجريت على العينات المحضرة ، تم تقييم نسبة تطعيم Mte بأكثر من 85٪. 2 / تطعيم Mte و Mte-Na بواسطة سيلان آخر ، (TMSPM) التفاعلي على سيلانول الموجود عند الحواف وعلى سطح الطبقات بفضل نفس التحليلات الفيزيائية والكيميائية المختلفة التي تم إجراؤها على العينات المحضرة ، تم تقييم نسبة تطعيم Mte-TMSPM بأكثر من 50 ٪. هذا الأخير سمح لنا باستنتاج أن السيلان الذي يحمل وظيفة ثيول هو عامل اقتران جيد جدًا يمكن استخدامه في تحضير المواد العضوية المعدنية الهجينة .

**الكلمات المفتاحية :** التطعيم ، المونتموريلونيت ، السيلانات ، نسبة التطعيم ، السطح المميزة ، المسافة بين الطبقات

