

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°:



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE ORGANIQUE

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

Par :

Hachrouf Fatima zohra

Brahimi Ayat Allah

**Intitulé**

*Etude de la polymérisation in-situ du styrène sur une montmorillonite  
pontée par un macrocatalyseur  $Al_{13}$ .*

Soutenu le : 12 juin 2022

Devant le jury composé de :

|                      |                                   |            |
|----------------------|-----------------------------------|------------|
| Dr. DEBIH El-Hadi    | Université Mohamed Boudiaf M'sila | Président  |
| Dr. MELOUKI Azzedine | Université Mohamed Boudiaf M'sila | Rapporteur |
| Dr. REFFAS Abdelbaki | Université Mohamed Boudiaf M'sila | Examineur  |

Année universitaire : 2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Remerciement :

Nous remercions avant tout **DIEU** tout puissant qui nous à combler de ses bienfaits et nous a donné assez de force pour achever ce travail et de venir au bout de cette formation.

Il nous est agréable de remercier vivement tous ceux qui, grâce à leur aide précieuse, ont permis la réalisation de ce travail :

Nous tenons tout d'abord à remercier vivement le professeur **Dr. MELOUKI Azzedine**, qui à diriger et suivi ce travail avec patience pour sa compréhension, son aimabilité et ses conseils précieux. Nous le prions de bien vouloir trouver ici le témoignage de notre très vive gratitude.

nos vifs remerciements vont également aux Membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions. Nos remerciements les plus vifs au **Dr. DEBIH El-Hadi** pour avoir accepté de présider le jury, nous tenons à exprimer nos remerciements au **Dr. REFFAS Abdelbaki** d'avoir accepté de juger et examiner ce travail.

Et enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Dédicace :

*Au nom de dieu le clément et le miséricordieux.*

*Je tiens à remercier en premier lieu dieu le tout puissant qui m'a donné le courage et la patience et qui a éclairé mon chemin pour achever ce travail.*

*Ma chère mère (Messeguem Khaira) et Mon cher père (Lamri) puisse-t-il reposer en paix Qui sont Toujours encouragés.*

*A mon cher frère Ahmed.*

*A mes chères sœurs Ranya, Samah.*

*A ma grand-mère et mon grand-père.*

*A toute ma famille.*

*A mes chères amies Chaima, Chames.*

*A ma collègue dans ce travail Aya.*

*A tous et à toutes mes cher(e)s ami(e)s  
A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*A tout la Promotion chimie organique 2022.*

*Mon professeur monsieur Azzedine Melouki qui m'a toujours encouragé  
Et il été le meilleur exemple pour moi.*

*Fatima ...*

# Dédicace :

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma source de tendresse, l'être la plus chère dans le monde, la femme la plus patiente, ma très chère mère.*

*Mon idéal, l'être le plus généreux, mon très cher père tous leurs prières, leurs encouragements, et leurs sacrifices.*

*Mes frères et mes sœurs.*

*Ma très chère grand-mère (رحمتها الله).*

*Mon très cher grand père*

*Toute ma famille.*

*A mes chères amies Chaima, Chames.*

*A ma collègue dans ce travail FATIMA*

*Tous mes amis.*

*Tous mes professeurs durant tous mes études ;*

*La promotion de master 2 chimie organique, de l'année universitaire 2021-2022 de M'sila.*

*Ayat Allah...*

## Table des matières

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Table des matières</b> .....  | <b>I</b>    |
| <b>Listes des figures</b> .....  | <b>V</b>    |
| <b>Liste des tableaux</b> .....  | <b>VII</b>  |
| <b>Liste des schémas</b> .....   | <b>VIII</b> |
| <b>Liste des abréviations</b> .....  | <b>IX</b>   |
| <b>INTRODUCTION GENERALE :</b> .....                                       | <b>1</b>    |
| <b>CHAPITRE I: MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE</b>                           |             |
| <b>I.1.PRESENTATIONS DES ARGILES :</b> .....                               | <b>4</b>    |
| I.1.1 Historique :.....  | 4           |
| I.1.2. Généralités: .....  | 4           |
| I.1.3.Classification des minéraux argileux :.....                          | 5           |
| Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types:.....   | 5           |
| I.1.4.La montmorillonite : .....   | 7           |
| I.1.5.Structure de la montmorillonite : .....                              | 8           |
| a) Structure selon Hofmann, Endel et Wilm :.....                           | 8           |
| b) Hypothèse de Edelman –Favejee :.....                                    | 8           |
| I.1.6.Composition chimique de quelques bentonites :.....                   | 8           |
| I.1.7. Formule chimique de la montmorillonite : .....                      | 10          |
| <b>I.2. Propriétés des argiles :</b> .....                                 | <b>11</b>   |
| I.2.1. Capacité d'échange cationique (CEC) :.....                          | 11          |
| I.2.2 Capacité d'hydratation :.....  | 11          |
| <b>I.3 .CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES MONTMORILLONITES :</b> ..... | <b>12</b>   |
| I .3.1. Analyse élémentaire :.....   | 12          |
| I.3.2. Diffraction des rayons X :.....                                     | 12          |
| I.3.2.1.Définition : .....   | 12          |
| I.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier : .....            | 13          |
| I.3.4. Comportement thermique des montmorillonites : .....                 | 15          |

|  |    |
|--|----|
| a) Analyse thermogravimétrique : .....   | 15 |
| I.4. Les argiles pontées : .....   | 16 |
| I.4.1 Généralités sur le pontage : .....   | 16 |
| 1.4.2. Argiles pontes par différents polymères inorganique : .....                                     | 17 |
| 1.4.3. Pontage à l'Aluminium : .....   | 18 |
| I .5. LES ARGILES A PILIERS : .....  | 19 |
| I .5.1 Introduction : .....  | 19 |
| I.5.2. Préparation des argiles à piliers : .....   | 19 |
| a) Principe de préparation : .....   | 19 |
| b) Les argiles à piliers d'aluminium : .....   | 20 |
| c) Influence du rapport molaire [OH/ Al] : .....   | 21 |
| d) Mécanisme d'insertion de piliers d'aluminium : .....  | 21 |
| e) Effet de l'insertion de $Al_{13}$ sur l'espace interfoliaire $d_{001}$ : .....                      | 22 |
| I.6. Macrocation $Al_{13}$ : .....   | 22 |
| I.6.1 L'ion de Keggin $Al_{13}$ : .....  | 22 |
| I.7. - Intercalation par polymérisation in-situ de monomères : .....                                   | 24 |
| I.8. Elaboration Des Composites Polymère / Argile : .....  | 25 |
| I.8.1 Propriétés thermique : .....   | 25 |
| a) Stabilité thermique : .....   | 25 |
| I.9. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques : .....  | 26 |
| a) Les matériaux hybrides de première classe : .....   | 27 |
| b) Les matériaux hybrides de seconde classe : .....  | 27 |
| I.9.1 Matériaux lamellaire hybrides : .....  | 27 |
| I.10. Fonctionnalisation macromoléculaire : .....  | 28 |
| I.10.1. Les méthodes de greffage d'un polymère : .....   | 28 |
| a) Le greffage sur : .....   | 28 |
| b) Le greffage à travers : .....   | 28 |
| c) Le greffage de : .....  | 29 |
| I.10.2. Polymérisation d'un monomère fonctionnel sur un support argileux greffé : .....                | 29 |
| I.10.3. Paramètres affectant le taux de greffage et la composition chimique du polymère greffé : ..... | 30 |

|  |    |
|--|----|
| a) Nature du silane et sa concentration sur la surface du support :..... | 30 |
| b) Nature du solvant :.....  | 30 |
| c) Nature des monomères : .....  | 30 |
| d) Rapport de concentration [monomères] / [solvant] : .....              | 30 |
| e) Température :.....  | 30 |
| f) Nature de l'amorceur :.....   | 30 |

## CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

|   |    |
|---|----|
| II.1. Préparation des échantillons :.....                           | 33 |
| II.1.1. Purification de l'argile brute :.....                       | 33 |
| II.1.2. Sodification de l'Arg-Pur : .....                           | 34 |
| a) Mode opératoire :.....   | 34 |
| b) Illustration schématique :.....                                  | 36 |
| II.1.3. Pontage de la Mt-Na par Al <sub>13</sub> .....              | 36 |
| a) Mode opératoire :.....   | 36 |
| b) Illustration schématique :.....                                  | 37 |
| II.1.4. Polymérisation du styrène sur la Mt-Al <sub>13</sub> :..... | 37 |
| a) Principe :.....  | 37 |
| b) Mode opératoire :.....   | 37 |
| c) Illustration schématique :.....                                  | 38 |
| II.2. Analyses physico-chimiques :.....                             | 39 |
| II.2.1. Analyses élémentaires : .....                               | 39 |
| II.2.2. DRX :.....  | 39 |
| a) Principe :.....  | 39 |
| b) Conditions opératoires :.....                                    | 39 |
| II.2.3. IRFT :.....   | 40 |
| a) Préparation des échantillons : .....                             | 40 |
| b) Appareillage :.....  | 41 |
| II.2.4. ATG :.....  | 42 |
| a) Principe :.....  | 42 |
| b) Conditions opératoires :.....                                    | 42 |
| II.3. Conclusion :.....   | 42 |

## CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

|  |           |
|--|-----------|
| III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X :.....   | 44        |
| III.1.1. Détermination de la formule chimique de l'Arg-Pur : .....                                 | 44        |
| III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mt-Na et de la Mt-Al <sub>13</sub> : ..... | 46        |
| III.1.3. Calcul des rapports atomiques [Cations/Si] avant et après échange : .....                 | 46        |
| III.1.4. Interprétation des résultats : .....  | 47        |
| III.2. Analyse élémentaire par CHN : .....   | 47        |
| III.2.1. Taux de C dans la Mt-PS :.....  | 47        |
| III.2.3. Interprétation des résultats : .....  | 47        |
| III.3. DRX : .....   | 48        |
| III.3.1. Diffractogramme de l'Arg-Pur :.....   | 48        |
| III.3.2. Diffractogrammes DRX des différents traitements réalisés :.....                           | 50        |
| III.3.3. Interprétations des résultats :.....  | 50        |
| III.4. IRFT : .....  | 51        |
| III.4.1. IRFT de l'Arg-Pur :.....  | 51        |
| III.4.2. Spectres IRFT des différents traitements réalisés : .....                                 | 52        |
| a) Résultats :.....  | 52        |
| b) Interprétations .....   | 53        |
| III.5. ATG : .....   | 54        |
| a) Résultats :.....  | 54        |
| b) Interprétation : .....  | 56        |
| <b>CONCLUSION GENERALE :.....</b>  | <b>59</b> |
| <b>Référence bibliographique .....</b>   | <b>62</b> |
| <b>Resumé :.....</b>   | <b>66</b> |

## Listes des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1:</b> Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique d'après Grim (1968)  | 4  |
| <b>Figure I.2:</b> Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique d'après Grim (1968)   | 5  |
| <b>Figure I.3:</b> classification des principales catégories d'argiles (Manas-Zloczower 1994).  | 6  |
| <b>Figure I.4:</b> (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite. | 7  |
| <b>Figure I.5:</b> Localisation de l'eau dans les particules argileuses.  | 12 |
| <b>Figure I.6 :</b> Courbes ATG de montmorillonites.  | 15 |
| <b>Figure I.7:</b> pontage de l'argile.   | 16 |
| <b>Figure I.8 :</b> complexe d'Al $\left[ \left[ \text{Al}_{13} \text{O} (4) (\text{OH})_{24} (\text{H}_2 \text{O})_{12} \right] \right]^{7+}$ .  | 18 |
| <b>Figure I.9 :</b> Représentation schématique d'intercalation de marcations.   | 20 |
| <b>Figure I.10 :</b> Structure du macrocation.  | 21 |
| <b>Figure I.11:</b> description schématique d'une insertion de piliers d'aluminium cas d'une montmorillonite échangée par $\text{Al}_{13}$ , $d_{001} = 12.6 \text{ \AA}$ , $d_{002} = 18.6 \text{ \AA}$ .  | 22 |
| <b>Figure I.12:</b> Ion oligomère trivalent de keggin entre deux feuillets de silicates.  | 23 |
| <b>Figure I.13:</b> Représentation polyédrique de l'ion trivalent de keggin.  | 23 |
| <b>Figure I.14:</b> Synthèse des nanocomposites nylon-6/MMT par polymérisation in-situ de l' $\epsilon$ -caprolactame   | 24 |
| <b>Figure I.15:</b> Processus de la polymérisation radicalaire du styrène en présence d'une montmorillonite modifiée par un ion alkylammonium porteur de fonction styrène .   | 25 |
| <b>Figure I.16:</b> Absorption d'humidité des nanocomposites MMT/polyamide  | 26 |
| <b>Figure I.17:</b> Nanocomposites (a), hybride interstratifiés (b), et hybride dispersé (c)  | 28 |
| <b>Figure II.1 :</b> décantation de l'Arg-Pur.  | 33 |
| <b>Figure II. 2:</b> Préparation de la montmorillonite sodique.   | 34 |
| <b>Figure II.3:</b> lavages à l'eau distillée jusqu'à PH neutre.  | 35 |
| <b>Figure II. 4:</b> Test d' $\text{AgNO}_3$ sur les eaux de lavages.   | 35 |
| <b>Figure II.5:</b> Montage de la manipulation de polymérisation du styrène sur la Mt- $\text{Al}_{13}$ .   | 38 |
| <b>Figure II.6 :</b> Diffractomètre Philips X'Pert Software.  | 40 |
| <b>Figure II.7:</b> Presse pour préparation de pastille KBr.  | 41 |
| <b>Figure II. 8:</b> Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.   | 41 |
| <b>Figure II. 9:</b> Analyseur thermogravimétrique Shimadzu TGA-51.   | 42 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure III.1</b> : Diffractogramme de l'Arg-Pur.   | <b>48</b> |
| <b>Figure III.2</b> : Diffractogramme DRX d'Arg-Pur (1), Mt-Na (2), Mt-Al <sub>13</sub> (3) et Mt-PS (4). | <b>50</b> |
| <b>Figure III. 3</b> : Spectre IRFT de l'Arg-Pur.   | <b>52</b> |
| <b>Figure III.4</b> : Spectres IRFT de l'Arg-Pur (1), Mt-Na (2).  | <b>52</b> |
| <b>Figure III. 5</b> : Spectres IRFT de Mt-Na (1), Mt-Al <sub>13</sub> (2).                               | <b>53</b> |
| <b>Figure III. 6</b> : Spectres IRFT de Mt-Al <sub>13</sub> (1), Mt-Ps(2).                                | <b>53</b> |
| <b>Figure III.7</b> : Thermogramme de l'Arg-Pur (a).  | <b>54</b> |
| <b>Figure III. 8</b> : Thermogramme de la Mt-Na (b).  | <b>55</b> |
| <b>Figure III.9</b> : Thermogramme de la Mt-Al <sub>13</sub> (c).   | <b>55</b> |
| <b>Figure III.10</b> : Thermogramme de la Mt-PS (d).  | <b>56</b> |

## Liste des tableaux

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tableau I .1:</b> Composition chimique de quelques bentonites .  | <b>9</b>  |
| <b>Tableau I .2:</b> Taux d'impuretés en(%) .   | <b>9</b>  |
| <b>Tableau I .3:</b> Principales raies obtenues par DRX des argiles du nord-ouest Algérien.   | <b>13</b> |
| <b>Tableau I .4:</b> Principales bandes caractéristiques d'une montmorillonite .  | <b>14</b> |
| <b>Tableau I .5:</b> Bandes IR caractéristiques d'un échantillon à caractère organon- minéral .   | <b>14</b> |
| <b>Tableau I.6:</b> Différents cations étudiés dans le pontage des argiles.   | <b>18</b> |
| <b>Tableau I .7:</b> Conditions opératoires utilisées lors du greffage de quelques silanes sur des monomères en présence d'amorceurs de polymérisations radicalaires. | <b>31</b> |
| <b>Tableau III.1:</b> Résultat de l'analyse élémentaire de l'Arg-Pur en formes oxydées.   | <b>44</b> |
| <b>Tableau III.2 :</b> Composition chimique de l'Arg-Pur.   | <b>45</b> |
| <b>Tableau III.3:</b> Résultats des analyses élémentaires en formes oxydées.  | <b>46</b> |
| <b>Tableau III.4:</b> Calculs des teneurs en % des éléments chimiques présents dans l'Arg-Pur, Mt-Na et Mt-Al <sub>13</sub> .   | <b>46</b> |
| <b>Tableau III.5:</b> Rapports atomiques [Cations / Si], avant et après échange par le Al <sub>13</sub> .   | <b>47</b> |
| <b>Tableau III.6:</b> Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mt-PS.  | <b>47</b> |
| <b>Tableau III.7:</b> valeurs des différentes raies caractéristiques de l'Arg-Pur.  | <b>49</b> |
| <b>Tableau III.8:</b> Evolution des distances interfoliaires.   | <b>50</b> |
| <b>Tableau III.9:</b> Bandes caractéristiques de l'Arg-Pur.   | <b>51</b> |
| <b>Tableau III.10:</b> Résultats des ATG de l'Arg-Pur (a), la Mt-Na (b), la Mt-Al <sub>13</sub> (c) et la Mt-PS(d).   | <b>54</b> |

## Liste des schémas

|  |    |
|--|----|
| <b>Schéma 1:</b> Illustration schématique de sodification de l'Arg- Pur                              | 36 |
| <b>Schéma 2:</b> Illustration schématique du Pontage sur Mt-Na.                                      | 37 |
| <b>Schéma 3 :</b> Illustration schématique de la polymérisation du styrène sur Mt-Al <sub>13</sub> . | 38 |

## Liste des abréviations

**T:O** : Tétraédrique : Octaédrique.

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

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

**Mt** : Montmorillonite

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

**V** : Volume d'eau.

**W** : Masse de l'échantillon.

**F** : Facteur de conversion.

**[M] / [A]** : Rapport de la concentration du Monomère sur celle de l'Amorceur.

**AIBN** : AzobisIsoButyroNitrile.

**CHN** : Carbone Hydrogène Azote.

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

**XRF** : La spectrométrie de fluorescence des rayons X.

**DRX** : Diffraction par Rayon X.

**ATG** : Analyse Thermogravimétrie.

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

**CEC**: Capacité d'Echange Cationique

**PS** : Polystyrène.

**Arg-Pur** : Argile Purifiée.

**Mt-Na** : Montmorillonite Sodique.

**Mt-Al<sub>13</sub>**:Montmorillonite ponté.

**Mt-PS** : polymérisation de styrène sur un montmorillonite

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

**T** : Température.

**%** : Pourcentage.

**min** : minute.

**Tr/min** : tour par min.

**°C** : Degré Celsius.

**n**: L'ordre de la diffraction (nombre entier).

**θ** : Angle de diffraction (°).

**d** : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée Conventionnellement par les indices de Miller h, k, l.

**Q** : Quartz.

**F**: Feldspath.

**C**: Cristobalite.

**K**: kaolinite.

**I**: Illite.

# **INTRODUCTION GENERALE**

### INTRODUCTION GENERALE :

L'argile est l'un des matériaux les plus abondants sur la Terre. L'Homme l'utilise depuis très longtemps pour façonner des figurines, pour fabriquer des poteries. Aujourd'hui, avec les sciences modernes, les argiles sont étudiées et utilisées pour obtenir des matériaux organo-minéraux par modification de la surface des supports argileux avec des composés organiques.

Ils ont des différentes applications dans divers domaines [1]. Ils peuvent être utilisés, à titre d'exemple, dans le traitement des eaux [2-3] et ajoutés comme additifs pour la préparation des matériaux hybrides polymères argiles.

Parmi ces argiles, la montmorillonite, qui est considérée comme le type le plus couramment utilisé pour préparer ce genre de matériaux [4-5]. 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. Ces propriétés rendant la montmorillonite apte à d'éventuels échanges par des cations monovalents tels que les  $\text{Na}^+$ , et le processus du pontage par des macros-cation  $\text{Al}_{13}$  ainsi que la polymérisation par le styrène sur les montmorillonites pontée.

Un autre avantage supplémentaire de la montmorillonite, est sa présence sur différents sites du monde comme une matière naturelle, comme celle utilisée dans ce travail qui est une montmorillonite locale provenant du gisement de HAMMAM BOUGHRARA.

L'intérêt de cette étude réside dans la possibilité d'accorder des architectures silico-aluminate déjà complexées par Le macrocation  $\text{Al}_{13}$  et aussi introduire des complexes organiques entre les couches de la montmorillonite.

Le macrocation  $[\text{Al}_{13}]$  sert comme pilier pour renforcer la stabilité thermique et mécanique du matériau, et aussi les groupes organiques modifient la propriété hydrophile de sa surface en la rendant hydrophobe, par polymérisation qui conduit à la synthèse d'un matériau hybride.

Certaines analyses physico-chimiques telles que FX, DRX, IRFT et ATG sont alors indispensables, pour une bonne caractérisation des différents échantillons.

Les plans de travail adopté est comme suit :

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, ainsi que sa caractérisation physico-chimique. Ce même chapitre comprend une description de quelques travaux déjà publiés, concernant l'insertion de piliers entre les feuillets d'argiles et les modifications organiques par les polymérisations de monomères entre les couches des montmorillonites.

Le deuxième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux, où sont décrits les modes opératoires suivis pour la préparation des échantillons (montmorillonite pure, montmorillonite sodique et montmorillonite à piliers d'aluminium et polymérisation par styrène sur montmorillonite à pilée), ainsi que les analyses physicochimiques et l'appareillage utilisés.

## INTRODUCTION GENERALE

---

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. PRESENTATIONS DES ARGILES :

### I.1.1 Historique :

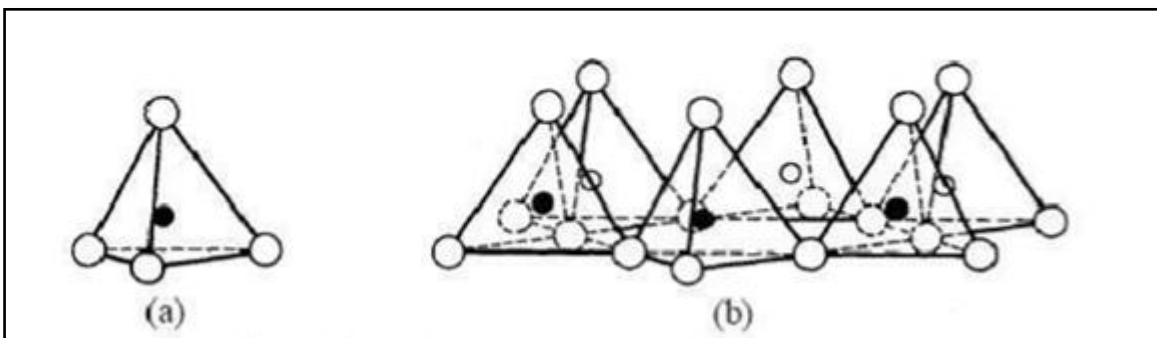
L'argile fut découverte en 1888 à fort Benton, région de Roch-Creek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de bentonite lui fut donné par Knight [6] qui en publiait déjà une étude très complète. Son principal constituant est la montmorillonite, minéral dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvetat [7] pour désigner une argile plastique découverte à Montmorillon en France dans la Vienne. Elle fut officiellement reconnue en 1892.

### I.1.2. Généralités:

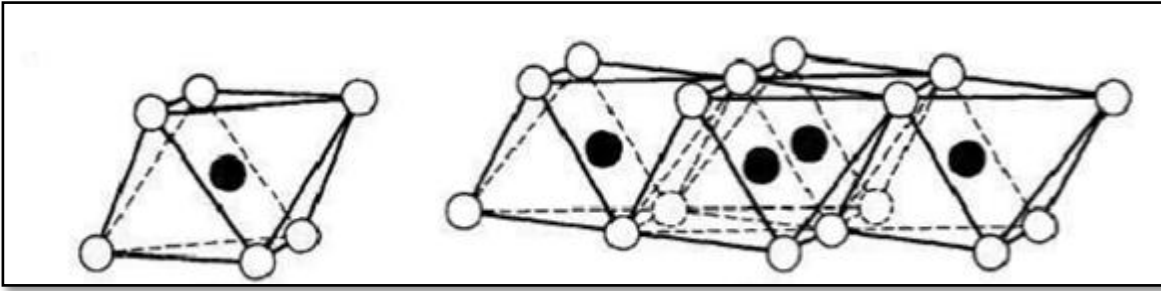
Les argiles sont des minéraux aluminosilicatés, le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés par l'empilement de feuillets élémentaires de très faible épaisseur (de 7 à 14 nm) [8].

Les feuillets sont constitués par l'association de deux à trois unités de base [9,10]. Des tétraèdres formés de quatre atomes d'oxygène équidistants munis au centre d'un atome de silicium ou d'aluminium (Fig.I.1). Des octaèdres formés de six atomes d'oxygène ou d'hydrogène munis au centre d'un atome d'aluminium ou de magnésium (Fig.I.2).

Suivant le type d'argile, les particules se composent d'un nombre variable de feuillets. Les feuillets présentent une charge électrique dont l'origine et l'intensité expliquent en partie les comportements spécifiques des différents minéraux argileux (notamment les propriétés d'hydratation et de gonflement). En effet, des substitutions isomorphes se produisent fréquemment dans les feuillets. Les cations situés au centre du réseau cristallin peuvent être remplacés par des cations de plus faible valence du milieu (dans les tétraèdres substitution du silicium  $\text{Si}^{4+}$  par de l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  et dans les octaèdres substitution l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  par du magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ ). Ces substitutions confèrent une charge négative aux feuillets. Cette charge est compensée par des cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  le plus souvent) qui se placent à la surface des feuillets afin de ramener l'électro-neutralité [8, 10,11].



**Figure I.1:** Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique d'après Grim (1968) [12].



**Figure I.2:** Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique d'après Grim (1968) [12].

### I.1.3. Classification des minéraux argileux :

**Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types [13]:**

- Les minéraux de type 1 : 1 ou (ou T-O) à une couche d'octaèdre (O) et une couche de tétraèdre (T).
- Les minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T) à une  
Couche d'octaèdre (O) entité par deux couches tétraédriques.
- Les minéraux de types 2 :1 :1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres entité par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres(FigI.3).

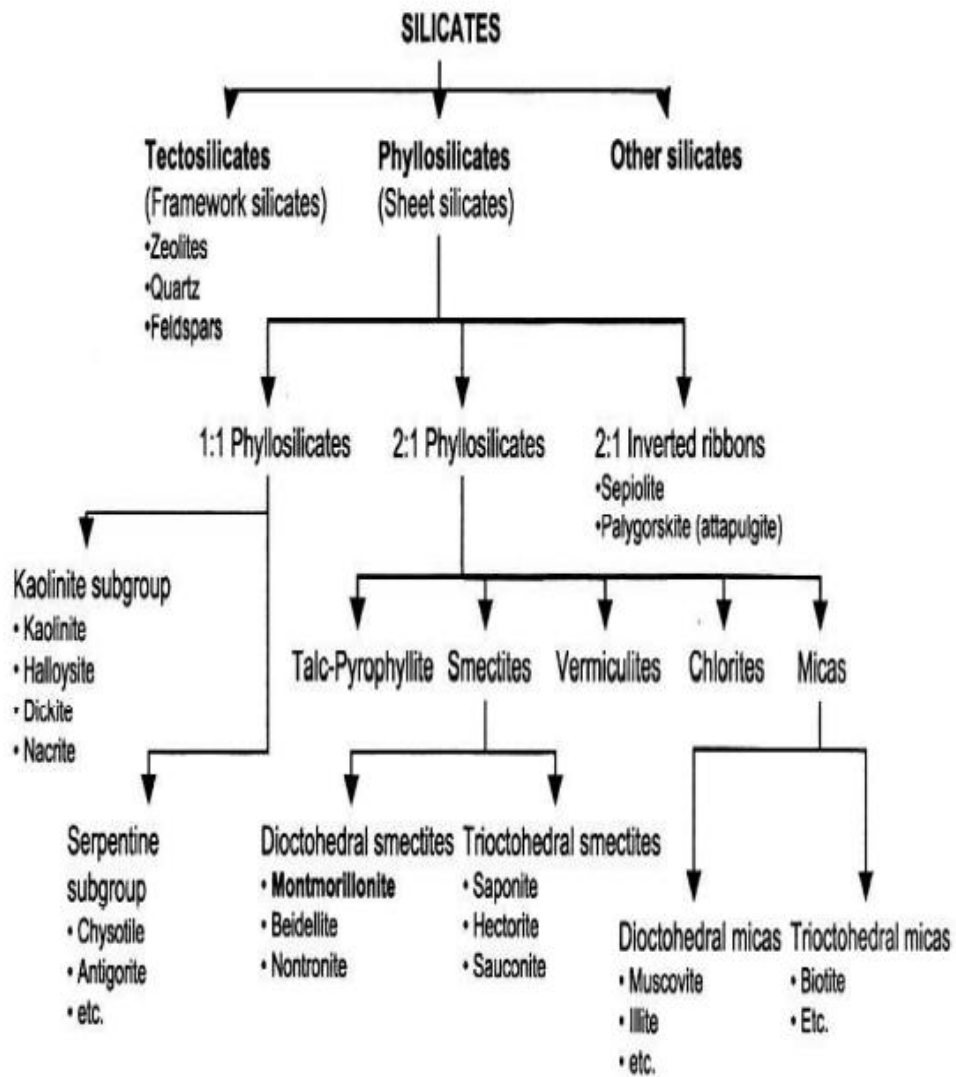


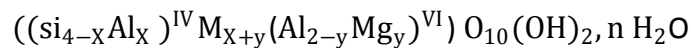
Figure I.1: classification des principales catégories d'argiles (Manas-Zloczower 1994).

**I.1.4. La montmorillonite :**

L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "Bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites). La montmorillonite, décrite pour la première fois par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la vienne en France) [14], 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 (Fig. I.4). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium et le calcium. Ils sont situés dans l'espace interfoliaire et sont par conséquent, potentiellement échangeables.

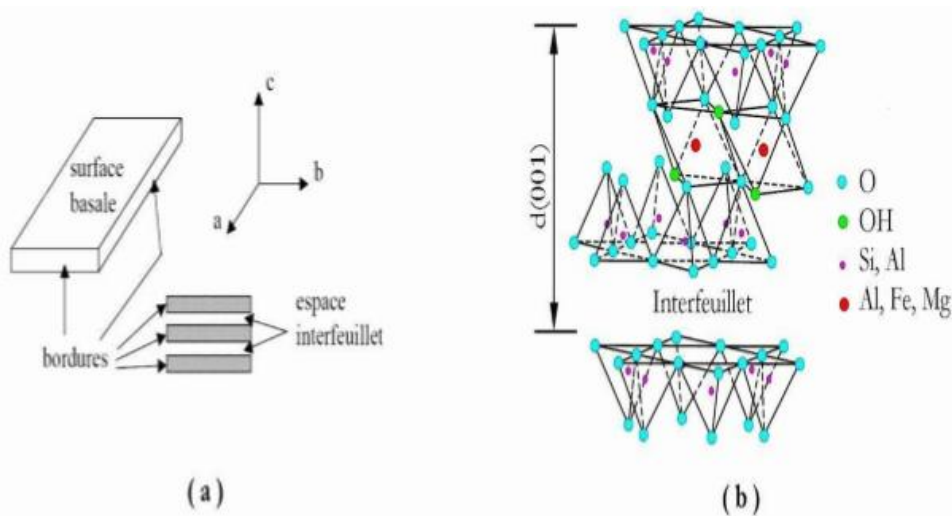
Les premières descriptions de la structure de la Montmorillonite ont été données par Hofmann et al [15], puis Marshal [16] et Hendricks [17] Actuellement la structure communément adoptée est celle proposé par Edelman et al [18] dont la formule générale de la demi-maille est la suivante :



Où :

M : cation échangeable.

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



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

### I.1.5. Structure de la montmorillonite :

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreux travaux, la plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm [19], revue par Maegdefrau, Hofmann [20], Marshall [21], Hendrichs [22].

#### a) Structure selon Hofmann, Endel et Wilm [19] :

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

Le cristal anhydre possède une épaisseur de l'ordre de  $9,5\text{\AA}$ . 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 et le Nickel 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 [23] 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 [24], 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 [23] a ainsi perfectionné son modèle de sorte que le nombre de tétraèdres inversés correspond à la capacité d'échange réelle. Mais d'autres études tendent à infirmer cette idée [19],[20]. Des modifications de la structure ont été suggérées notamment par Connel [25].

### I.1.6. Composition chimique de quelques bentonites :

La bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minéral, le reste ce sont des impuretés. A titre d'exemple on a présenté dans le tableau I.1 l'analyse de quelques bentonites [26], alors que le tableau I.2, regroupe les taux approximatifs de quelques impuretés en (%).

Tableau I.1:Composition chimique de quelques bentonites [26].

| Proportions(%)<br>→         |                  |                                |                                |                  |      |      |      |      |                   |                  |                  |        |
|-----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|--------|
| 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</b><br>(USA)     | 54,55            | 2,12                           | 2,23                           | 0,21             | 1,48 | 0,95 | 1,99 | 0,01 | 2,48              | 0,31             | 16,04            | 100,37 |
| <b>ALMERIA</b><br>(Espagne) | 47,70            | 21,59                          | 1,53                           | 0,25             | -    | 2,46 | 2,82 | 0,07 | 0,18              | 0,20             | 23,72            | 100,52 |
| <b>MAGHNIA</b><br>(Algérie) | 51,52            | 19,03                          | 1,98                           | -                | -    | 0,16 | 3,08 | -    | 1,17              | 0,36             | 23,20            | 99,86  |
| <b>BEARSTED</b><br>(UK)     | 48,21            | 15,87                          | 6,48                           | 1,32             | 0,21 | 2,45 | 2,18 | -    | 0,12              | 0,57             | 22,69            | 100,10 |

Tableau I.2:Taux d'impuretés en(%) [25].

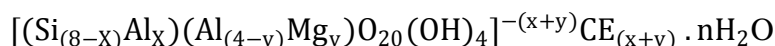
| Nature >        | Quartz | Kaolinite | Cristobalite | Feldspath | Illite | Total    |
|-----------------|--------|-----------|--------------|-----------|--------|----------|
| Echantillons ↓  |        |           |              |           |        | Impureté |
| <b>WYOMING</b>  | 8,5    | 2,0       | -            | 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*     |

données incomplètes (partielles)

\*\* données totale

**I.1.7. Formule chimique de la montmorillonite :**

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [27] :



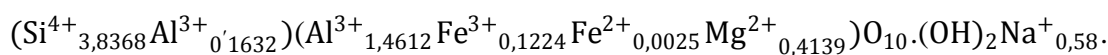
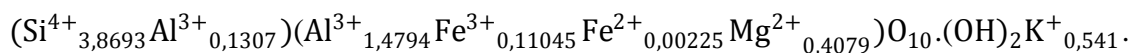
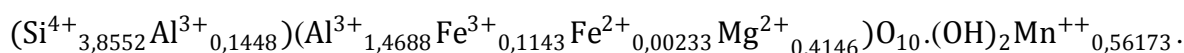
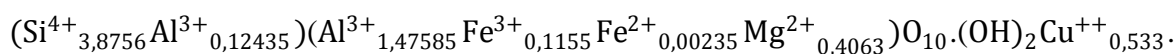
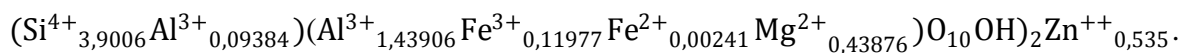
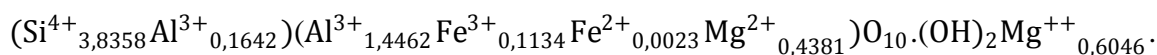
$[(\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x)(\text{Al}_{(4-y)}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-(x+y)}$ : Macro anion qui compose le feuillet.

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

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

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

a) Quelques formules chimiques de la montmorillonite échangée de Hammam Boughrara [27] :

**- Montmorillonite Na :****- Montmorillonite Li :****- Montmorillonite K:****- Montmorillonite Mn :****- Montmorillonite Cu :****- Montmorillonite Zn :****-Montmorillonite Mg :**

## I.2. Propriétés des argiles :

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

Une propriété remarquable des argiles est leur capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). Cette capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile et plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g) [28].

Une des méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique [27], est celle basée sur l'électrode spécifique à l'ammoniac. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante :

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

Où :

C : Concentration en  $\text{NH}_3$  (mol/l)

V : Volume d'eau (ml)

W : Masse de l'échantillon (mg)

F : Facteur de conversion.

L'ordre de grandeur des capacités d'échanges cationiques de certains minéraux argileux, s'établit comme suit [29] :

Montmorillonite ..... 60 à 100 meq /100g

Illite.....20 à 40 meq /100g

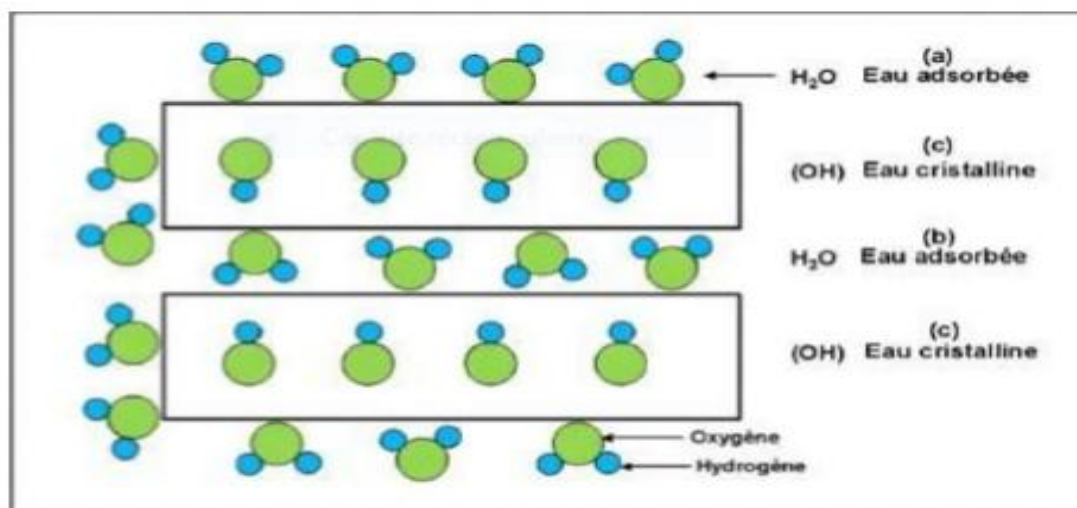
Kaolinite.....3 à 15 meq /100g

Attapulgite ..... 25 à 30 meq /100g

### I.2.2 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 [30].

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 (Fig I.5) [31].



**Figure I.2:** Localisation de l'eau dans les particules argileuses [32]

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

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

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

### I.3 .CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES MONTMORILLONITES :

#### I .3.1. Analyse élémentaire :

L'analyse chimique des échantillons argileux [33] 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 [33].

#### I.3.2. Diffraction des rayons X :

##### I.3.2.1.Définition :

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

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :  $2d_{001} \sin\theta = k\lambda$  .....(III.3)

**Tableau I.3:** Principales raies obtenues par DRX des argiles du nord-ouest Algérien [29].

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

**I.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier :**

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

L'intensité de l'absorption est déterminée par probabilité de transition entre le niveau fondamental et excité. Ces transitions ne sont permises que si elles sont associées à des modes de vibration qui s'accompagnent d'une variation du moment dipolaire [34].

Objectif de la technique : La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier permet de compléter les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Elle renseigne également sur la substitution pouvant exister dans les divers échantillons [29].

Cette technique nous permet également l'évaluation qualitative des modifications en surface de la silice dont les principales bandes caractéristique sont résumées dans les tableaux et I.5et I.6.

**Tableau I.4:**Principales bandes caractéristiques d'une montmorillonite [35].

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

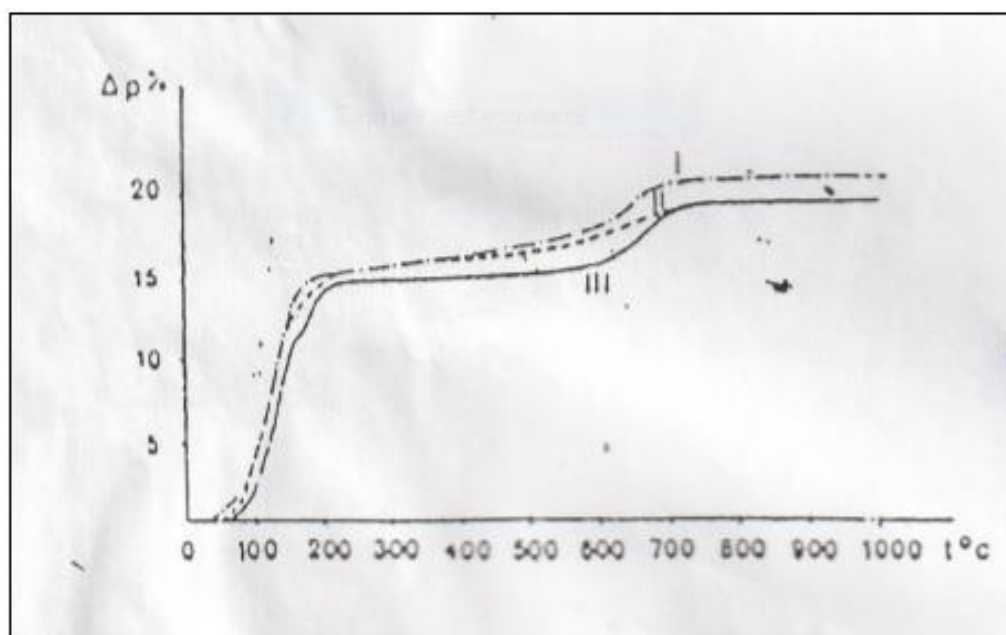
**Tableau I.5:**Bandes IR caractéristiques d'un échantillon à caractère organon- minéral [36].

| Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Vibrations      |
|-----------------------------------|-----------------|
| 2737                              | CH <sub>2</sub> |
| 2944                              | CH <sub>3</sub> |
| 2922                              |                 |
| 1350                              | Si-O-Si         |
| 1866                              |                 |

### I.3.4. Comportement thermique des montmorillonites :

#### a) Analyse thermogravimétrique :

La courbe thermo balance (Fig. I.6), présente deux pertes de poids dont l'une est extrêmement importante à basse température, et correspond au départ de l'eau hygroscopique. La perte de poids dépend dans une très large mesure de l'hydratation de l'échantillon, ainsi que la courbe thermique différentielle. Pour un échantillon séché à l'air et contenant une quantité importante de cation divalents, comme base échangeable, la perte de poids est de 15%, la fin de la courbe présente toujours un décrochement quand les cations échangeables sont divalents.



**Figure I.3:** Courbes ATG de montmorillonites [37].

- (1) Camp Bertaux (Maroc)
- (2) Montmorillonite (française)
- (3) Maghnia (Algérie)

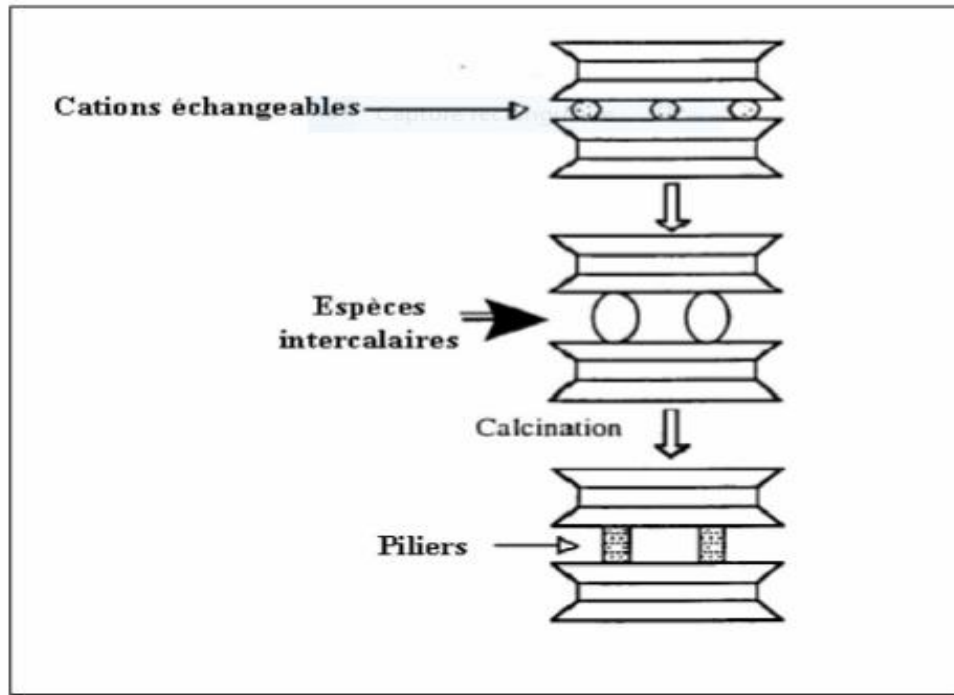
Cela correspond à une perte d'eau de 4 à 5% et semble traduite la rétention plus au moins élevée de l'eau d'hydratation. Ce fait est à mettre en parallèle avec le dédoublement du phénomène endothermique de la courbe d'ATD (fig. I.4).

Après ce premier départ d'eau, une faible perte de poids en fonction de la température vers 550°C où se manifeste un second phénomène lié à la décomposition des hydroxyles. La quantité d'eau est également variable, mais représente environ 3,5 à 4% en poids de l'échantillon initial, enfin vers 800°C, on observe souvent un dernier départ d'eau d'environ 0,5% [37].

## I.4. Les argiles pontées :

### I.4.1 Généralités sur le pontage :

La synthèse des argiles pontées consiste en un échange ionique des cations initiaux d'alcalins ou d'alcalino-terreux des smectites (montmorillonite, beidellite, vermiculite et l'hectorite etc.....) par



**Figure I.4:** pontage de l'argile [38].

des espèces organiques et inorganique. Ces dernières sont transformées en piliers en piliers par calcination conduisant à ce qui est appelé argiles à piliers interlamellaires (fig.I.7). [38]

Ces opérations permettent de faire évoluer la structure bidimensionnelle des argiles vers une structure (pseudo tridimensionnelles) [38]. Une conséquence immédiate du pontage est l'obtention de solides poreux lesquels, si l'on tient compte de leurs propriétés acides, vont être utilisables dans tous les procédés faisant notamment appel aux silices –alumine, aux résines échangeuses d'ions, aux zéolithes Par rapport à ces matériaux, les argiles pontées ont des propriétés spécifique telles que la présence de pores de diamètre supérieurs à ceux des zéolithes, une meilleure stabilité thermique que les résines etc[38].

L'idée de pontage des argiles fut proposée par Barrer et Mac il y a une cinquantaine d'années afin de rendre les espaces interfoliaires plus ouvertes. Ils introduisent des ions organiques de tétraméthylammonium comme agent de pontage, cependant les argiles pontées résultantes ne sont pas stables thermique [38].

Du fait que les intercalaires organiques ne sont pas stables thermiquement et étant donné le développement rapide de la chimie zéolithes. Les argiles pontées n'ont pas été reconnues pendant longtemps, mais on assiste depuis quelques temps à un grand intérêt pour les argiles pontées comme catalyseurs, car de nouveaux piliers d'oxydes métalliques présentant une stabilité thermique remarquable ont été développés [38].

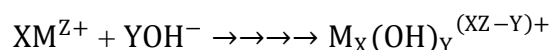
Brindley et Semples ainsi que Vaughan et Lussier, sont les premiers qui ont procédé au pontage avec le polycation d'aluminium. Dès lors, la clé pour préparer des argiles pontées consiste à trouver des cations appropriés qui peuvent être convertis en piliers d'oxydes correspondants après calcination des espèces autres que celles d'aluminium [38].

#### 1.4.2. Argiles pontées par différents polymères inorganiques :

##### Performances :

Parmi tous les polymères cationiques étudiés, celui dont la nature exacte (composition chimique, structure et charge) est bien définie est le polymère d'aluminium  $[Al_{13}O_4(OH_{24})(H_2O)_{12}]^{7+}$ , pour cette raison, c'est aussi le polycation qui a été le plus étudié dans la littérature, nous y reviendrons ultérieurement. Ont été parmi les premières auteures à étudier le pontage de différentes argiles par ce polymère  $Al_{13}$  [39].

La formation de polymère inorganique par hydrolyse des cations qui peut se schématiser selon cette expression :



Où la nouvelle espèce cationique formée reste en solution colloïdale, sans précipitation sous forme d'hydroxydes. Il faut donc que le cation étudié puisse s'hydrolyser de cette manière dans certaines conditions de pH et de concentration. Mais il n'est pas toujours facile de déterminer la nature des espèces hydrolysées formées (différenciation difficile des ligands  $H_2O$ ) et leur stabilité n'est pas une chose évidente [39].

Pour cette raison, les espèces polymériques autres que celles de l'aluminium insérées dans les argiles ne sont pas très nombreuses. Les cations étudiés dans le pontage des argiles jusqu'à présent sont le Ni, le Zr, le Fe, le Cr, le Mg, le Si, le Bi, le Be, le B, le Nb, et le Ta, le Mo, le Ti, et plus récemment le Cu. Dans un brevet pris de l'imogolite qui est un gel silico-alumineux, et obtiennent un espacement tout à fait remarquable de plus de  $44\text{Å}$ . Le nombre de cases vides sur le tableau de Mendeleev (Tableau 6) montre qu'un champ de recherche assez vaste reste à couvrir. [39]



ont donné des distances de  $18 \text{ \AA}$  sur des montmorillonites à  $550^\circ\text{C}$ , ils ont mis en évidence l'influence de divers facteurs tels que les rapports Al /OH, Al/Arg et le temps de vieillissement de la solution d'hydroxyde d'aluminium [38].

L'activité catalytique des argiles pontées est due essentiellement à leur acidité. Les analyses par spectroscopie infrarouge utilisant la molécule de pyridine sur une montmorillonite -Al ont révélé la présence des sites acides de Lewis et de Brønsted [38].

Grace aux propriétés texturales des argiles pontées par l'aluminium, récemment beaucoup de travaux [38] ont concerné l'adaptation de leurs propriétés aux exigences de leur utilisation en tant que catalyseur.

## **I .5. LES ARGILES A PILIERS :**

### **I .5.1 Introduction :**

Les argiles intercalées, représentent une nouvelle classe de matériaux [40]. Dans les quels une distribution homogène de micropores peut être obtenue avec des ouvertures, de pores pouvant varier de  $4 \text{ \AA}$  à  $18 \text{ \AA}$  selon le type des piliers [40].

Ces solides sont alors attractifs car ils peuvent adsorber et transformer de grosses molécules. L'insertion de polycation comme piliers d'argile, était à l'origine de plusieurs applications catalytiques qui se sont répandues rapidement dans les littératures brevetées [40].

La préparation de piliers entre les feuillets d'argile est basée sur le phénomène de gonflement, qui est une propriété typique des argiles [40]. Les feuillets parallèles qui sont liés entre eux par des forces électrostatiques peuvent être séparés suite à l'insertion d'espèces polaires entre eux [40].

### **I.5.2.Préparation des argiles à piliers :**

#### **a) Principe de préparation :**

Le gonflement est un processus réversible [40] qui se produit par exemple sur l'hydratation des cations interlamellaires, les cations hydratés deviennent alors plus volumineux et l'expansion est remarquée dans la direction (001). Une déshydratation à une température allant de  $300$  à  $400^\circ\text{C}$ , provoquera une contraction ramenant l'espèce interlamellaire à sa valeur initiale. Le phénomène de base utilisé dans la Préparation des argiles à piliers est celui de l'échange d'ions des cations interlamellaires par des espèces cationiques volumineuses qui ont l'aptitude de garder la structure ouverte.



**Figure I.6 :** Représentation schématique d'intercalation de macrocations.

### b) Les argiles à piliers d'aluminium :

La méthode la plus connue utilisée pour l'intercalation du cation d'hydroxyde d'aluminium [41] consiste en l'échange avec un polycation d'aluminium préparé précédemment et séparément. Les contenants ce complexe sont généralement  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  avec différentes valeurs élevées du rapport molaire  $[\text{OH}/\text{Al}]$  ou en dissolvant de l'aluminium poudre dans du  $\text{AlCl}_3$  [42].

Ce type de solution est appelé chlorhydrate d'aluminium ou chlorohydrat, comme il est commercialement disponible avec une concentration en aluminium = 6,2M. La seconde méthode utilisée pour l'intercalation du cation d'hydroxyde d'aluminium consiste, en premier lieu, à traiter de l'argile avec une solution nitrate d'aluminium consiste, en premier lieu, à traiter de l'argile avec une solution basique tel que à  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [45].

L'intercalation du cation d'hydroxyde d'aluminium a été très étudiée dans la Littérature. L'addition de la solution basique à la solution de  $\text{AlCl}_3$  conduit au composé  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ceci peut donner différent espèces de polycation intermédiaires avec le  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Ocelli et al [42] ont utilisé les techniques potentiométriques évoquant la formation d'oligomères tel que le  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$  ou le  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ .

Trente année après, Rausch et Bale [44], ont proposé des rapports molaires  $[\text{OH}/\text{Al}]$ . Compris entre 1 et 2,5 pouvant aboutir à la formation d'espèces polymériques du type  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , connu sous le nom du macrocation  $\text{Al}_{13}$ , dont la structure est donnée par la (Fig. I.9).

Préparées à partir d'hydrolyse par l'addition de l'une des solutions de base  $\text{Al}_{13}$  ou Dans cette structure un atome d'aluminium occupe la position centrale du tétraèdre  $\text{AlO}_4$  et les 12 autres atomes d'aluminium restants occupent des positions octaédriques équivalentes délimitées par des ligands d'oxygène, d'hydroxyde et de molécule d'eau [44].

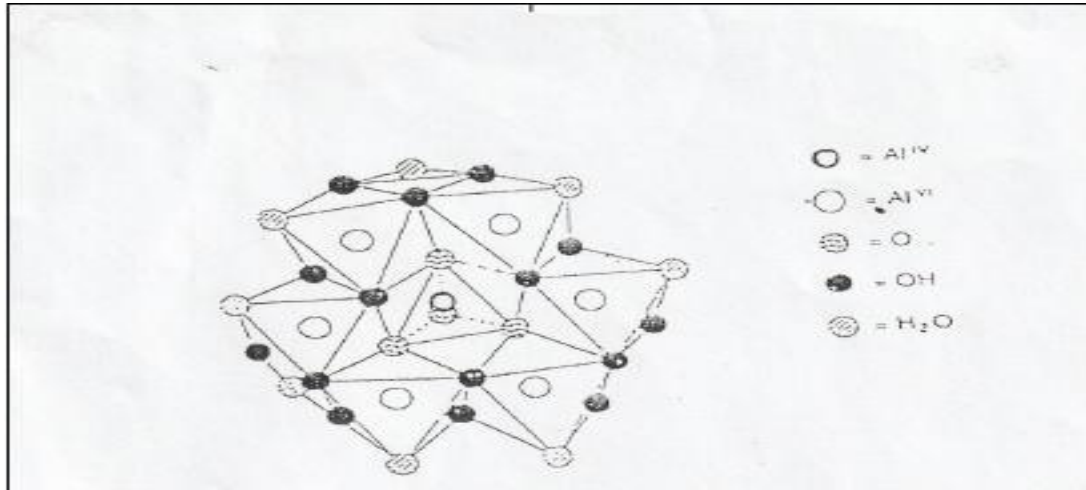


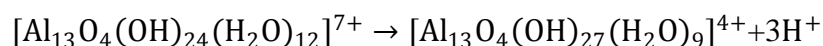
Figure I.7 : Structure du macrocation [44].

**c) Influence du rapport molaire [OH/ Al] :**

La concentration d' $Al_{13}$  dépend dans la plupart des cas du rapport [OH/Al], comme l'a suggéré Bettero et al [38], la solution contient aussi bien des espèces monomériques  $[Al(OH)^x(H_2O)]^{(3-x)+}$ . Récemment, Brindley et Kao [32] ont montré que, dans la plupart des étapes de la réaction où le rapport [OH/Al] < 2, les ions monomériques semblables  $[Al(H_2O)(OH_2)]^{2+}$  et  $[Al(H_2O)_4(OH)]^+$  sont probablement présents. Avec des rapports [OH/Al] élevés, diverses formes polymérisées tel que  $[Al_4OH_8]^{4+}$ ,  $[Al_7OH_{16}]^{5+}$  avec les rapports respectifs : 2 ; 2,46 ; 2,29.

**d) Mécanisme d'insertion de piliers d'aluminium :**

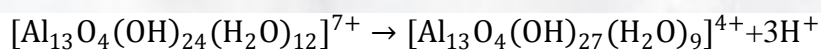
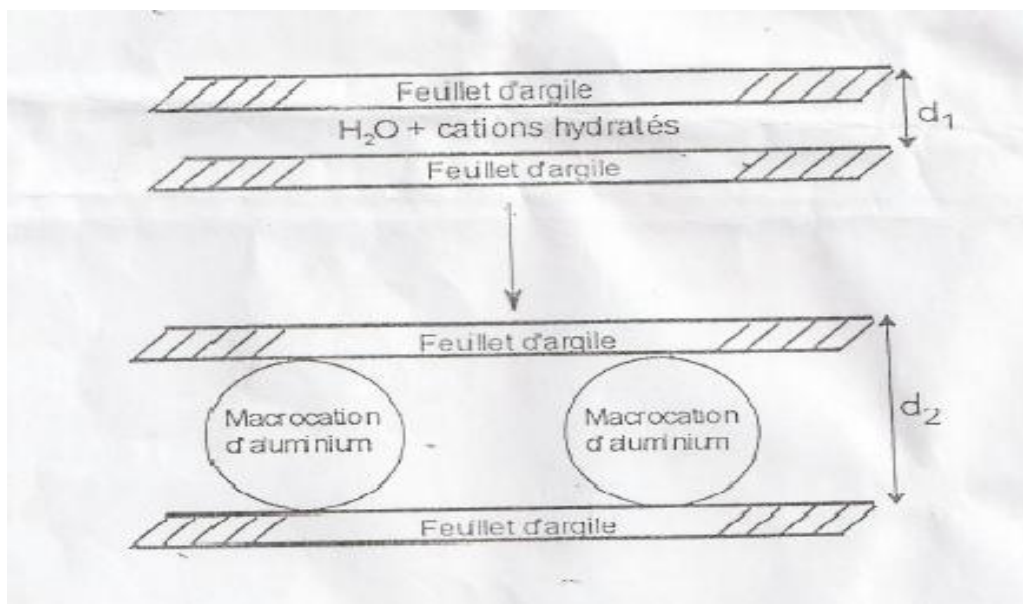
En utilisant la spectroscopie RMN  $A^{27}Al$ , Pinnavaia et al [46], observent deux pics à 0,01 et 62,8 ppm qui sont attribués à la présence de l'aluminium de l'espèce monomérique  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  et à l'aluminium central du macrocation  $Al_{13}$ , aux basses valeurs de [OH/Al]. Klopprogge [47] observe également la présence de ces pics à 0,1 et 63,3 ppm. Pour un rapport [OH/Al]=2,42, Pinnavaia confirme que l'espèce  $Al_{13}$ , était principalement présente dans la solution. La comparaison avec une solution de chlorhydrate d'aluminium fraîchement diluée dont la concentration est 0,23M avec un rapport [OH/Al]=2,5 donne des résultats identiques. L'augmentation de la valeur du rapport au dessus de 2,5 conduit à la précipitation l'hydroxyde d'aluminium.  $Al(OH)_3$  Selon Plee et al [50], l'espèce à pilier correspondrait à  $[Al_{13}]^{4+}$ . Ceci est en accord avec d'autres observations expérimentales y compris la présence d'intenses sites acides comme le montre la réaction suivante :



La même conclusion a été proposée par Pinnavaia et al [41] qui ont observés la Corrélation indirecte entre la quantité d'aluminium intercalée et la charge du feuillet d'argile.

e) Effet de l'insertion de  $Al_{13}$  sur l'espace interfoliaire  $d_{001}$  :

L'insertion du macrocation  $Al_{13}$  entre les feuillets d'argile a comme premier effet l'augmentation de l'espace interfoliaire, (Fig. I.11), ceci peut être confirmé par la technique de diffraction des rayons X en comparant le spectre obtenu des échantillons avant et après insertion [49].

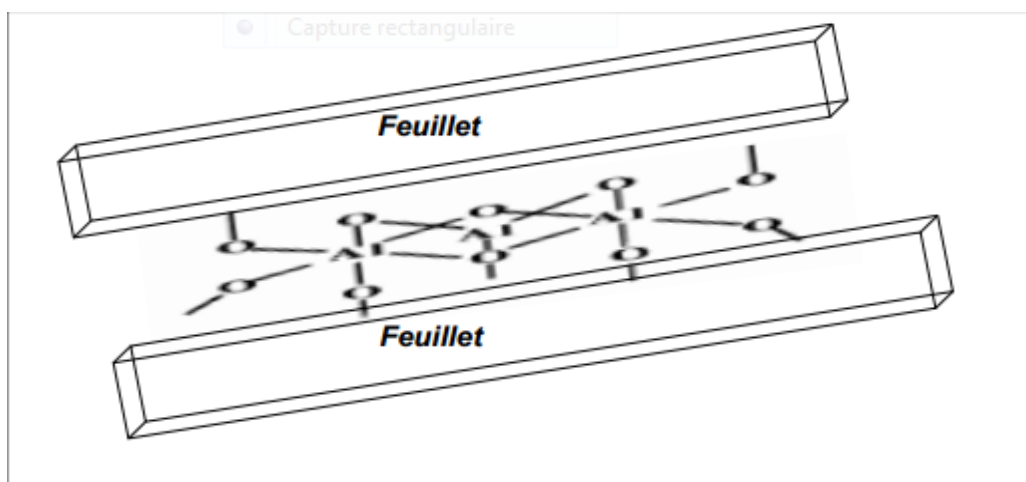


**Figure I.8:** description schématique d'une insertion de piliers d'aluminium cas d'une montmorillonite échangée par  $Al_{13}$ ,  $d_{001} = 12.6 \text{ \AA}$ ,  $d_{002} = 18.6 \text{ \AA}$ .

## I.6. Macrocation $Al_{13}$ :

### I.6.1 L'ion de Keggin $Al_{13}$ :

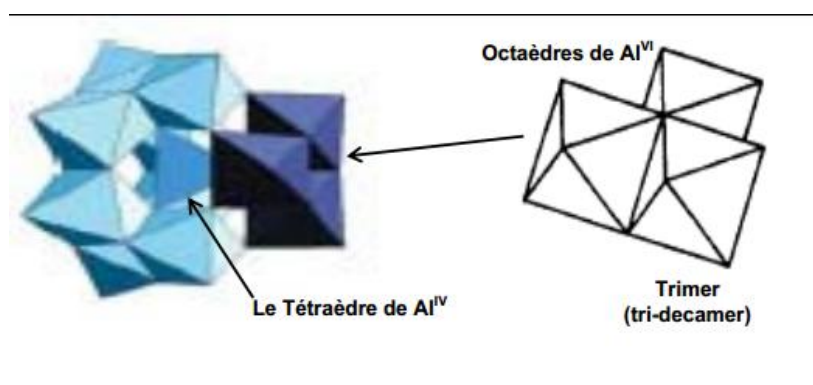
Plusieurs travaux pionniers de la littérature [50], ont mis en évidence le modèle de l'ion de Keggin de composition chimique  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . C'est un complexe oligomère (polycationique) formé en solution aqueuse. La (Fig.I.12), schématise l'oligomère hydroxy-Al-oxo-Al en position d'intercalation entre deux feuillets argileux. L'argile intercalée par le polycation d'aluminium sera notée Al-PILC.



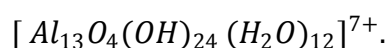
**Figure I.9:** Ion oligomère trivalent de keggin entre deux feuillets de silicates.

De nombreux auteurs ont caractérisé l'oligomère  $Al_{13}^{7+}$  par  $^{27}Al$  RMN [50] ; ils démontrent que l'ion de keggin possède deux sites d'aluminium, l'un tétraédrique et l'autre octaédrique. Ces sites sont associés à la formule stœchiométrique  $[Al_{1T}O_4Al_{12O}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  (avec **O** = site octaédrique et **T** = site tétraédrique).

La (Fig.I.13), représente la structure de l'oligomère  $Al_{13}^{7+}$  proposé par L. Allouche et col. [50]. La structure possède une unité appelée «Trimer» (de l'abréviation anglaise de tri-decamer) correspondant selon plusieurs auteurs [50] à l'association de 3 octaèdres. Le Trimer constitue une unité octaédrique. Le tétraèdre central d'aluminium est entouré par quatre unités octaédriques.

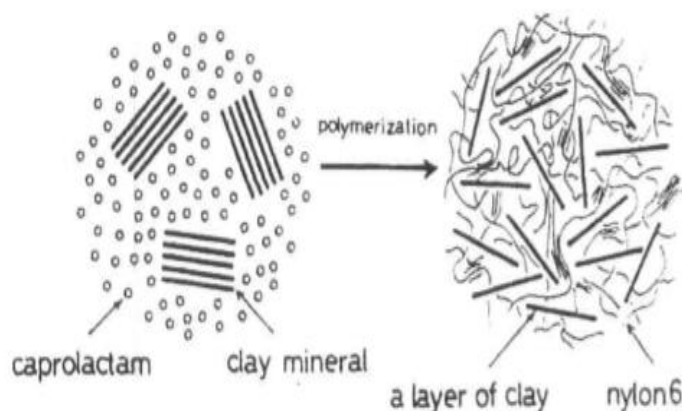


**Figure I.10:** Représentation polyédrique de l'ion trivalent de keggin [50].



### I.7. - Intercalation par polymérisation in-situ de monomères :

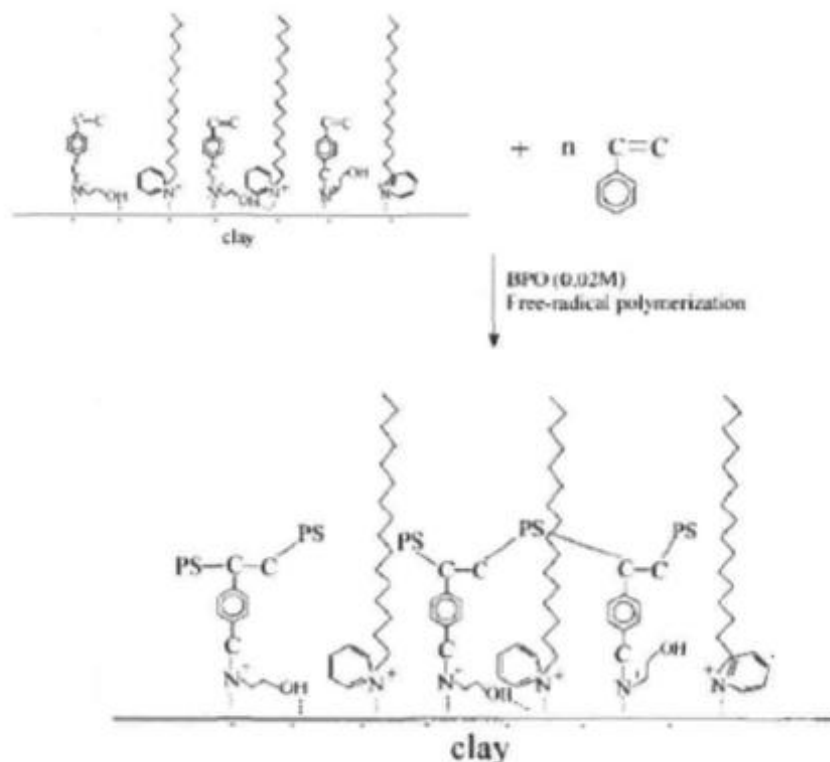
La méthode d'intercalation par polymérisation in-situ, où la matrice polymère est synthétisée en partant d'un monomère ou d'amorceurs/catalyseurs préalablement intercalés au sein de l'espace interfoliaire, a été utilisée par le groupe de recherche de Toyota pour préparer des nanocomposites nylon-6/MMT- $\text{Na}^+$  [51]. Ils ont remplacé le  $\text{Na}^+$  par un ion alkylammonium porteur de fonction acide qui catalysera la polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactame pour obtenir des nanocomposites au nylon-6. (Fig.I.14) illustre une représentation schématique du processus de polymérisation in-situ de l' $\epsilon$ -caprolactame.



**Figure I.11:** Synthèse des nanocomposites nylon-6/MMT par polymérisation in-situ de l' $\epsilon$ -caprolactame [51].

Par ailleurs, Kojima et al. [51] ont démontré la possibilité de synthétiser des nanocomposites exfoliés de nylon-6/MMT- $\text{Na}^+$  par polymérisation in situ sans procéder à la modification préalable de la MMT- $\text{Na}^+$  par l'acide aminé. En effet, le monomère ( $\epsilon$ -caprolactame) a été intercalé directement entre les feuillets de la MMT- $\text{Na}^+$  dans une solution aqueuse en présence de l'acide chlorhydrique (HCl). Ils ont conclu que la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame a été activée grâce à l'action du HCl sur les interactions créées avec les groupements hydroxyles de l'argile. D'un autre côté, le même groupe de recherche a mis en évidence la sensibilité du système nylon-6/MMT- $\text{Na}^+$  à la nature de l'acide aminé utilisé dans la modification de la MMT- $\text{Na}^+$  pour promouvoir la polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactame [51].

Suite au succès qu'a connu cette approche dans la préparation des nanocomposites à base de nylon-6, de nombreuses résines polymères ont été utilisées dans la synthèse des nanocomposites polymère/argile. En effet, Zeng et Lee [51] ont pu polymériser du méthacrylate de méthyle (MMA) et du styrène (S) au sein de la MMT préalablement modifiée par un alkylammonium porteur de groupements réactifs. Les résultats ont montré l'obtention de nanocomposites exfoliés. D'autre part, des chercheurs ont utilisé une autre façon de synthèse pour préparer des nanocomposites au



**Figure I.12:** Processus de la polymérisation radicalaire du styrène en présence d'une montmorillonite modifiée par un ion alkylammonium porteur de fonction styrene [51].

polystyrène, à savoir la polymérisation radicalaire [51]. Cette voie de synthèse consiste à intercaler préalablement la MMT par un ion alkylammonium porteur de fonction styrene qui, en combinaison avec un amorceur approprié, permettent la polymérisation du styrène et la croissance de ces chaînes au sein de l'espace interfoliaire (Fig I.15).

## I.8. Elaboration Des Composites Polymère / Argile :

### I.8.1 Propriétés thermique :

#### a) Stabilité thermique :

Elle est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante. de manière générale, la température de dégradation du polymère est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures [52].

Cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère [52].

### I.8.2 Absorption d'eau :

L'effet de l'argile sur la perméabilité à l'eau a été étudié par Tyan et al. [53] en considérant un système montmorillonite/polyamide (pyromellitique dianhydride-4-4 oxydianiline) (PMDA-ODA), avec différent taux de montmorillonite. En utilisant 3% de masse de MMT, les auteurs ont trouvé un minimum d'absorption (Fig. I.16). Comme il est possible d'observer sur cette figure, avant et après cette valeur, l'absorption n'est pas si effective. Les auteurs pensent que cette situation peut être expliquée par le mécanisme d'absorption d'humidité du composite argile/polyamide lequel est contrôlé par deux facteurs principaux. Le premier correspond à la tortuosité du nanocomposite créée par la présence des feuillets d'argile dispersés. Le deuxième facteur est que l'argile a encore un caractère partiellement hydrophile.

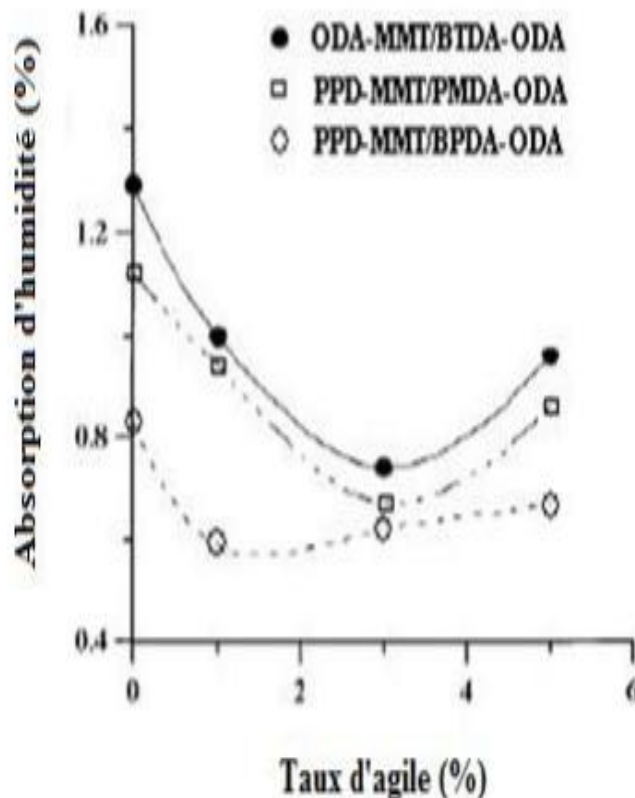


Figure I.13: Absorption d'humidité des nanocomposites MMT/polyamide [53].

### I.9. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques :

Ce genre de matériaux sont connus comme étant une combinaison des blocs de construction organiques et inorganiques. Le développement de ces matériaux, ayant trouvé diverses applications, [54] grâce à leurs synthèses via le procédé sol-gel [54].

L'idée est de préparer des matériaux dotés de propriétés nouvelles en faisant réagir des entités inorganiques avec des espèces organiques à l'échelle moléculaire. De tels matériaux peuvent être définis comme des nanocomposites à l'échelle moléculaire possédant au moins l'une de leurs composantes organiques et inorganiques dans un domaine de taille nanométrique [54].

Il ya lieu de signaler également le rôle très important que peut jouer l'interface hybride dans la modulation d'un certain nombre de propriétés catalytique, stabilité thermiques, hydrophobie de surface etc....) [54].

Les hybrides peuvent être classés selon le degré des interactions entre les phases organiques et inorganiques [54].

**a) Les matériaux hybrides de première classe :**

Correspond aux systèmes où les deux phases sont liées seulement par des faibles interactions telles que des interactions de van der Waals, des liaisons hydrogènes ou des forces électrostatiques [54]. La stratégie est néanmoins adaptées à la réalisation d'hybrides de faible cohésion organique/inorganique, qu'ils soient inter stratifiés ou dispersés. Elles sont de plus limitées à la fois par la taille de la molécule organique utilisée, mais aussi par la capacité de gonflement du phyllosilicate voulant être hybridé.

**b) Les matériaux hybrides de seconde classe :**

Les phases organiques et inorganiques [54] sont étroitement liées par des liaisons fortes telles que les liaisons covalentes ou ion-covalentes. La stratégie de synthèse offre la possibilité de contrôler précisément tous ses paramètres. Elles conduisent donc à la formation de matériaux hybrides d'une grande homogénéité et d'une grande pureté.

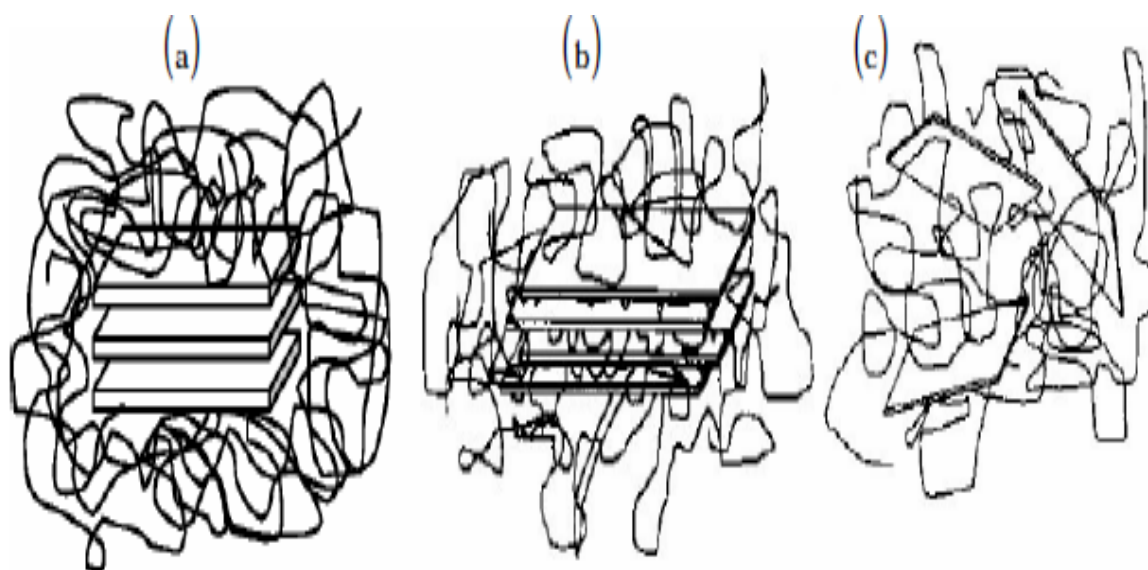
Cette méthode est plutôt adaptée à la réalisation d'hybrides de forte cohésion organique/inorganique où il devient possible de contrôler la structure et la texture des matériaux par ajout d'un agent de structuration durant la synthèse. La synthèse de ce genre de matériaux trouve des applications dans les domaines de la catalyse et de l'adsorption [54].

De nombreux matériaux hybrides possèdent à la fois des interfaces organo-minérales à liaisons fortes et faibles, mais vu l'importance de la présence de liaisons chimiques fortes dans les propriétés d'usage du matériau hybride final, ce type d'hybride sera également rangé dans la 2ème classe [54].

**I.9.1 Matériaux lamellaire hybrides :**

Ils sont composés de feuillets minéraux entre lesquels sont greffées des composants organiques. Le mode d'association et la nature des composés organiques incorporés ajustent l'efficacité de synthèse de ce genre de matériaux. Les différents procédés et mécanismes d'intégration d'espèces organiques dans l'espace interlamellaire (argile organiquement modifiée par intercalation, greffage d'alkoxysilanes, sol-gel ou synthèse hydrothermale...) ont été étudiés [54].

Pour les hybrides dans lesquels la phase inorganique est constituée d'empilements de feuillets, on va pouvoir distinguer, en plus du mode de cohésion entre les phases, trois types de conformations distinctes, voir (Fig.I.17).



**Figure I.14:** Nanocomposites (a), hybride interstratifiés (b), et hybride dispersé (c)

## I.10. Fonctionnalisation macromoléculaire :

### I.10.1. Les méthodes de greffage d'un polymère :

Dans la littérature, il est décrit plusieurs moyens pour réaliser le greffage de polymères sur un support silicique. Les termes génériques employés pour chaque greffage sont inspirés des termes utilisés pour classer les méthodes de greffage chimique sur un polymère. On distingue trois grands types de greffage: le greffage sur, le greffage à travers et le greffage de.

#### a) Le greffage sur :

Cette méthode de greffage est basée sur la fixation du polymère à la surface du support. Cette fixation est couramment réalisée par une réaction chimique entre une fonction réactive du polymère et une fonction de la surface à greffer.

Des silices poreuses greffées polystyrène ont été préparées par cette méthode [54]. Les chaînes de PS ayant été préalablement fonctionnalisées en extrémité par un groupe chlorosilane. Cependant, la diminution de l'accessibilité de la surface par la répulsion stérique des chaînes déjà présentes limite fortement le taux de greffage [54].

#### b) Le greffage à travers :

La présence de groupements polymérisables à la surface du support permet de greffer les chaînes de polymères en croissance. Des auteurs [54] ont réalisés des particules de silices greffées par du polystyrène par cette méthode. La silice a été préalablement modifiée par un silane porteur d'une fonction polymérisable (le méthacrylate).

La réaction de greffage a été conduite dans mélange alcoolique contenant les particules, du styrène et du divinylbenzène en présence d'amorceur radicalaire. Pendant la polymérisation, les

chaînes de PS en croissance peuvent réagir avec les fonctions de la silice et, ainsi garantir le greffage du polymère à la surface.

Des travaux comparables ont été également réalisés avec l'utilisation, cette fois, du méthacrylate de méthyle comme monomère.

Les études d'encapsulation de silice par ce type de greffage suggèrent que cette méthode n'est applicable qu'à un nombre restreint de monomères. Le caractère hydrophobe / hydrophile des monomères semble être un paramètre essentiel. [54].

### c) Le greffage de :

Dans ce cas le greffage du polymère est réalisé par l'amorçage de la polymérisation du monomère directement à partir de la surface. Cette méthode nécessite donc l'incorporation d'une fonction permettant l'amorçage. Par ce biais, avec l'utilisation d'un groupement de surface approprié, toutes les méthodes de polymérisation peuvent être employées pour greffer le polymère (anionique) [54], cationique [54], radicalaire [54].

Ainsi, ce procédé présente une grande polyvalence d'utilisation où il faut bien souvent synthétiser auparavant le groupement amorceur. De plus, les problèmes de diffusion des réactifs vers le site réactionnel sont nettement moins critiques que dans ce cas de greffage. En effet, la diffusion et l'accessibilité des monomères dans le milieu étant beaucoup plus faciles qu'un polymère. Le type de greffage permet alors d'obtenir des longueurs de chaînes et des taux de greffages nettement supérieurs à ces homologues [54].

Ce procédé est à l'heure actuelle la méthode de greffage de référence de par sa grande polyvalence, sa qualité et son contrôle du greffage. [54]

### I.10.2. Polymérisation d'un monomère fonctionnel sur un support argileux greffé :

La polymérisation radicalaire est l'une des multiples voies utilisées pour polymériser un monomère fonctionnel sur un support argileux greffé. Ce choix est motivé par plusieurs raisons. Les principales, sont la facilité de mise en œuvre et l'utilisation de conditions expérimentales peu contraignantes et la versatilité du type de monomère utilisable (monomères porteurs de fonctions chimiques directement utilisables et facilement dérivables).

On peut citer à titre d'exemple, trois voies de greffage qui font appel à trois types de réactions classiques en polymérisation de ce genre [54].

i) La réaction de polymérisation d'un monomère fonctionnel avec un silane préalablement greffé sur le support, porteur d'une double liaison.

ii) La réaction de transfert radicalaire, exemple d'une réaction entre un silane greffé porteur d'une fonction thiol et un macro radical présent dans le milieu de polymérisation.

iii) La réaction d'amorçage de polymérisation à l'aide d'un amorceur greffé sur le support (le greffage implique par exemple, la réaction entre un silane porteur d'une fonction amine fixée sur le support et d'un composé azoïque).

### **I.10.3. Paramètres affectant le taux de greffage et la composition chimique du polymère greffé :**

Des travaux décrits de nombreux paramètres peuvent influencer le taux de greffage (pourcentage pondéral du silane greffé) et la composition chimique du polymère greffé, dans le cas d'une copolymérisation de deux monomères différents. Certains de ces paramètres sont bien entendu, également valables pour les autres approches du greffage par polymérisation radicalaire, greffage par l'agent de transfert ou par l'amorceur radicalaire [54].

#### **a) Nature du silane et sa concentration sur la surface du support :**

La nature du silane conditionne le type de monomère à greffer, les rapports de réactivité des monomères et du silane devront être voisins. La concentration de silane greffé doit également jouer un rôle, bien que les deux études menées ont montré que son influence était faible sur le taux de greffage.

#### **b) Nature du solvant :**

Le solvant, par des interactions avec la surface polaire du support argileux, entre en compétition avec le monomère et pourrait par conséquent favoriser une croissance de la chaîne perpendiculairement à la surface, évitant ainsi un processus de réticulation (plusieurs points d'attache sur la surface pour une même chaîne).

#### **c) Nature des monomères :**

Dans le cas d'une copolymérisation de deux monomères de polarités différentes, une modification locale des concentrations pourrait se produire par suite de phénomène d'interactions préférentielles (liaisons hydrogène par exemple). Ce phénomène se répercuterait sur la composition du copolymère différemment à celle évaluée à partir des rapports de réactivité et des concentrations globales.

#### **d) Rapport de concentration [monomères] / [solvant] :**

Pour un volume global du milieu réactionnel et pour une quantité d'argile donnée, la probabilité de greffage augmente avec ce rapport.

#### **e) Température :**

Elle influence la cinétique de la polymérisation de la même manière qu'en milieu homogène. De longues chaînes pourraient rester occluses dans les pores sans formation de liaisons covalentes avec le support.

#### **f) Nature de l'amorceur :**

Sa polarité, pourrait influencer sa localisation plus ou moins proche de la surface et avoir des répercussions sur l'efficacité du greffage. Le Tableau I.7, regroupe les conditions opératoires utilisées au cours des études antérieures de greffage par ces voies, tout en rappelant le type de monomères utilisés, l'amorceur employé, le rapport (monomère/ amorceur) et la quantité de polymère greffé par gramme d'argile [54].

**Tableau I.7:** Conditions opératoires utilisées lors du greffage de quelques silanes sur des monomères en présence d'amorceurs de polymérisations radicalaires.

| Silanes | Monomères | Amorceurs | [M] / [A] | $\frac{g_{\text{polym}}}{g_{\text{argile}}}$ |
|---------|-----------|-----------|-----------|--|
| DEVMS   | Abu       | BP        | 15        | 0.04   |
| DEVMS   | MVP       | BP        | 200       | 0.24   |
| DEVMS   | Styrène   | BP        | 830       | 0.30   |
| TMSPM   | Styrène   | AIBN      | 28        | 0.032  |
| TMSPM   | EGDM      | AIBN      | 78        | 0.032  |
| TMSPM   | VBC       | AIBN      | 100       | 0.02   |
| TMSPM   | MG        | AIBN      | 110       | 0.23   |

**CHAPITRE II**  
**MATERIELS ET METHODES**

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

La purification de l'argile brute issue du gisement de Maghnia (Ouest d'Algérie)

La sodification de l'argile purifiée, notée Mt-Na

Pontage de la Mt-Na par le macrocation  $Al_{13}$ , notée Mt- $Al_{13}$

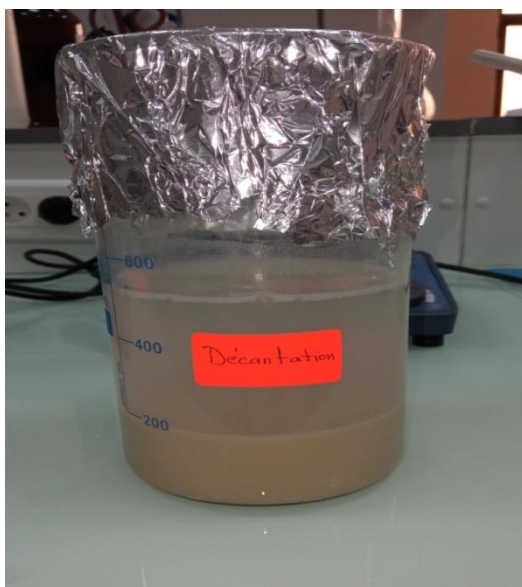
Polymérisation du styrène sur la Mt- $Al_{13}$ , notée Mt-PS

## 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, (Fig. II.1) l'argile est séchée dans une étuve à  $80^{\circ}C$  pendant 24 h. L'argile purifiée a été broyée dans un mortier, afin d'obtenir des tailles de particules homogènes, notée Arg-Pur.

L'échantillon obtenu a été caractérisé par: Analyse élémentaire XRF, ATG, XRD et IRFT.



**Figure II.1:** décantation de l'Arg-Pur.

### II.1.2. Sodification de l'Arg-Pur :

#### 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, (Fig II.2). On filtre sur un verre fritté et on procède à plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à PH neutre, (Fig II.3) On vérifie qu'il n'ya plus de chlore, en ajoutant une goutte d'AgNO<sub>3</sub> à quelques gouttes du filtrat passé sur filtre plissé (Fig II.4). L'absence de précipité blanc (AgCl) en est la confirmation [55]. La partie minérale est récupérée par centrifugation (4000 tr/min, pendant 30 min), séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures, broyée dans un mortier et un tamisée (2 µm).

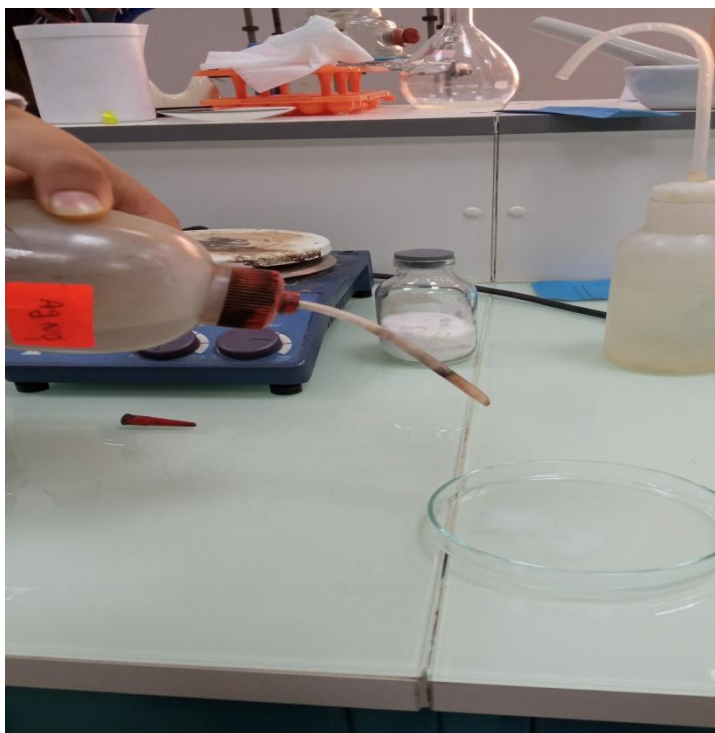
La poudre récupérée est notée Mt-Na, qui a été caractérisée par analyse élémentaire XRF, XRD, IRFT et ATG.



**Figure II15:** Préparation de la montmorillonite sodique.



**Figure II.3:** lavages à l'eau distillée jusqu'à PH neutre.



**Figure II.4:** Test d' $\text{AgNO}_3$  sur les eaux de lavages.

## b) Illustration schématique :

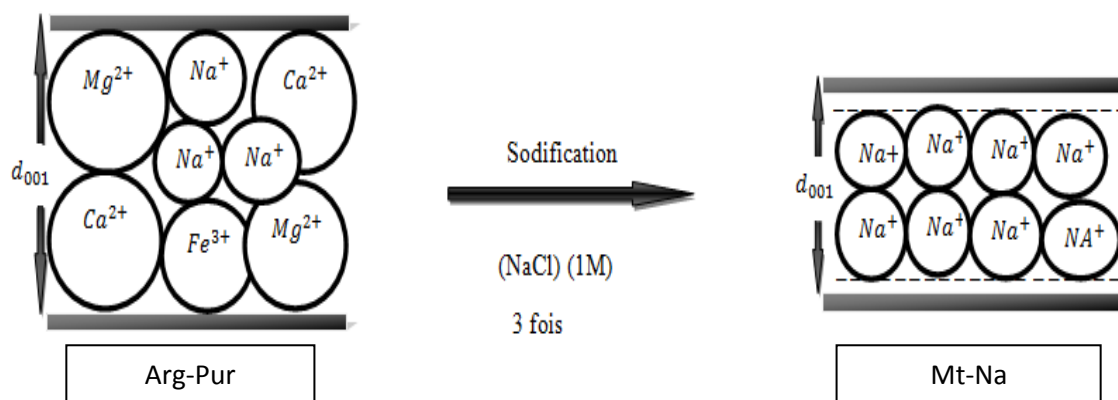


Schéma 1: Illustration schématique de sodification de l'Arg- Pur

II.1.3. Pontage de la Mt-Na par  $Al_{13}$  :

## a) Mode opératoire :

Adaptation à la préparation décrite par Lahav et al [56].

200 cm<sup>3</sup> d'une solution de NaOH (0,2M) sont ajoutés goutte à goutte sous agitation vigoureuse à 87 cm<sup>3</sup> d'une solution  $AlCl_3$  (0,2 M), tel que  $[OH/Al]= 2,29$ . Après 5 jours sous agitation, la solution pilier a été alors ajoutée goutte à goutte à 10g de montmorillonite sodique (Mt-Na), qui était précédemment dispersée dans 0.5 litre d'eau pendant 1jour à température ambiante. Après l'addition totale de la solution à pilier, le récipient est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le solide est récupéré par centrifugation et lavé à l'eau distillée jusqu' à l'obtention d'un test négatif en chlore, il est ensuite séché sous étuve à 80°C pendant 24 heures et bien broyé dans un mortier.

La poudre récupérée est la montmorillonite à piliers d'aluminium notée Mt- $Al_{13}$  a subi l'analyse chimique et les tests de caractérisation suivants : Analyse élémentaire XRF, XRD, IRTF et ATG.

## b) Illustration schématique :

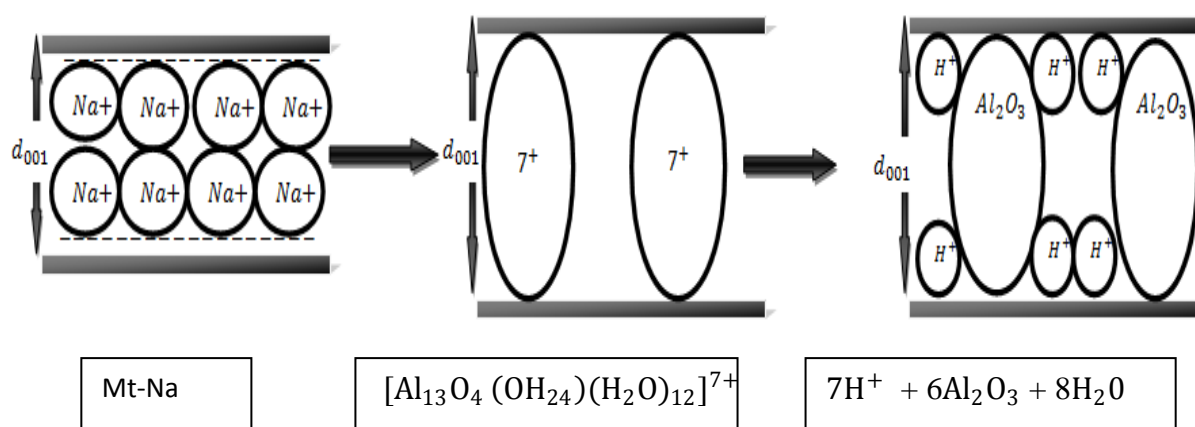


Schéma 2: Illustration schématique du Pontage sur Mt-Na.

II.1.4. Polymérisation du styrène sur la Mt-Al<sub>13</sub> :

## a) Principe :

Cette manipulation consiste à mettre en évidence la réaction de polymérisation in-situ d'un monomère fonctionnel de type vinylique (Styrène) sur une montmorillonite à piliers d'aluminium Mt-Al<sub>13</sub> selon l'illustration schématique suivante :

## b) Mode opératoire :

On introduit 3,8 g de Mt-Al<sub>13</sub>, séchés sous vide, dans un ballon de 50 ml, à deux tubulures. On introduit au moyen d'une seringue et d'un capillaire 40 ml de toluène (solvant fraîchement distillé) et 15 ml de styrène (produit Aldrich, d= 0.905 g/ml). On place le système sous agitation et la solution est dégazée par bullage d'azote pendant 30 minutes et on amène le milieu à la température de polymérisation (65°C) (Fig. II.5). On ajoute ensuite une quantité d'AIBN dissoute dans 3 ml de toluène, avec un rapport [styrène] / [AIBN] = 100. La réaction de polymérisation se déroule sur une période de 6 heures sous atmosphère inerte. La solution est alors filtrée et le support est placé dans un soxhlet pour extraction du polymère non greffé. Le solvant utilisé pour l'extraction est le toluène, qui solubilise le polymère non greffé et l'élimine de la surface du support. Seul le polymère greffé, reste attaché à la surface.

L'échantillon récupéré notée Mt-PS, séché à l'étuve (80°C, 24 heures) ayant subi les tests d'analyse élémentaire CHN (Dosage du Carbone), DRX, IRTF et ATG [58].



Figure II.5: Montage de la manipulation de polymérisation du styrène sur la Mt-Al<sub>13</sub>.

c) Illustration schématique :

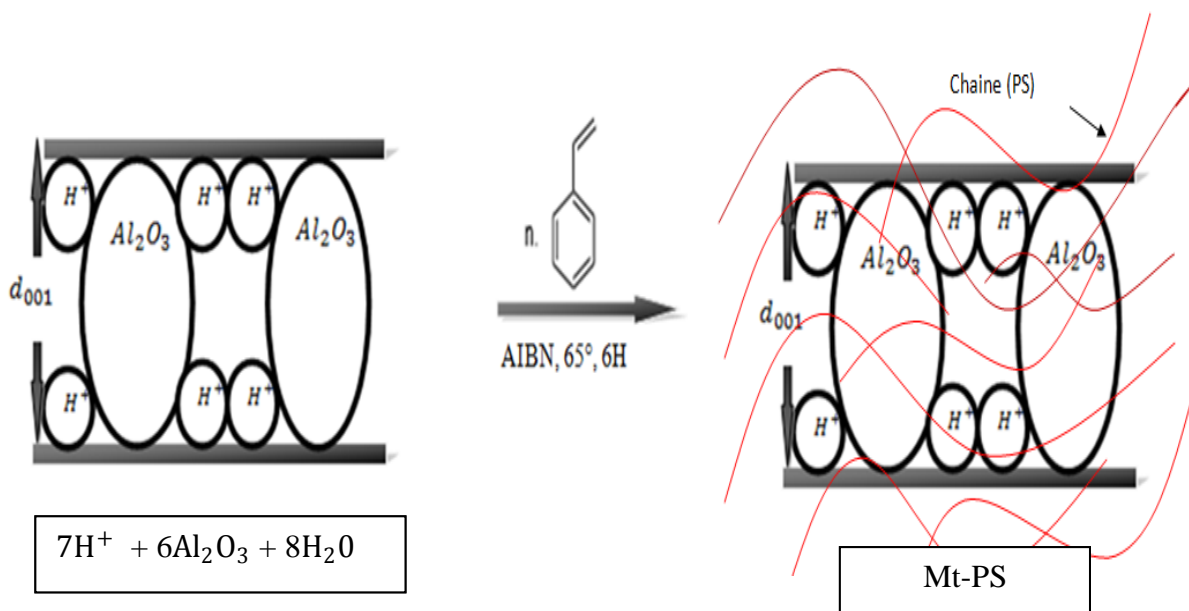


Schéma 3 :Illustration schématique de la polymérisation du styrène sur Mt-Al<sub>13</sub>.

## II.2. Analyses physico-chimiques :

### II.2.1. Analyses élémentaires :

#### - Analyses élémentaires par fluorescence X

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

#### - Analyses élémentaires par CHN :

Les éléments C a été dosé par conductibilité thermique grâce à une combustion dans l'oxygène à  $1050^\circ\text{C}$  sous courant d'hélium avec formation de  $\text{CO}_2$ . 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 utilisé dans l'expérience de diffraction =  $1.54186 \text{ \AA}$ .

$\theta$  : 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 diffractometer X'Pert Software) en utilisant la raie  $\text{Cu-K}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda$ , qui comprend :

- Un tube X à anode de Cu alimenté par haute fréquence.
- Un goniomètre équipé d'un détecteur.
- Un monochromateur situé sur le faisceau diffracté permettant de sélectionner la longueur d'onde moyenne du Cu.
- Un ordinateur équipé d'un logiciel pour le pilotage du goniomètre et de dépouillement des résultats, (Fig II.6).



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

### II.2.3. IRFT :

#### a) Préparation des échantillons :

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du KBr, (Fig. II.7) Cette technique doit être utilisée avec précaution car elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyles. 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 (Fig II.7).



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

b) Appareillage :

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



Figure II.8: Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.

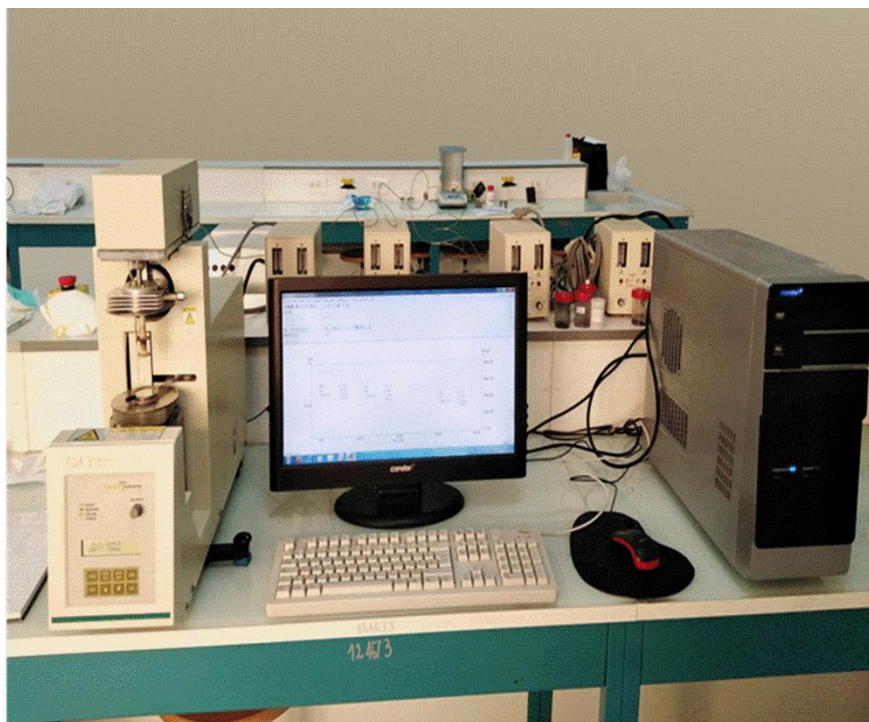
### II.2.4. ATG :

#### a) Principe :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la mesure est soumise à une programmation en température et dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de nombreux matériaux à partir de faibles quantités d'échantillon.

#### b) Conditions opératoires :

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des échantillons de masses exprimées en mg sous flux d'azote à 10 ml / min, pour une vitesse de chauffe de 10°C / min en utilisant un analyseur thermogravimétrique de marque SHIMADZU TGA-51. (Fig. II.9)



**Figure II.9:** Analyseur thermogravimétrique Shimadzu TGA-51.

### II.3. Conclusion :

Les modes opératoires ainsi que les analyses physico-chimiques précités sont réalisables à condition que tous les facteurs favorables soient réunis, parmi eux on peut citer la bonne préparation des échantillons (lavage, séchage, centrifugation, etc.....).

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

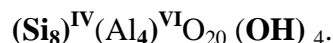
## **CHAPITRE III**

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

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

#### III.1.1. Détermination de la formule chimique de l'Arg-Pur :

La formule générale structurale est :



La formule idéale d'une maille unitaire suit :



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

**Tableau III.1:** Résultat de l'analyse élémentaire de l'Arg-Pur en formes oxydées.

| Compositions | 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 |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------------|-------------------|
| Teneurs (%)  | 54.33            | 17.84                          | 3.08                           | 1.18 | 5.77 | 0.54            | 1.21             | 1.69              |

-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

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

$$\Rightarrow m_{\text{Si}} = (M_{\text{Si}} \cdot m_{\text{SiO}_2}) / M_{\text{SiO}_2} = (28 \cdot 54.33) / 60 = 25.35 \text{ g}$$

[m<sub>Si</sub>= 25.35 et m<sub>O</sub>= 28.98]

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 interfoliaire.

Tableau III.2: Composition chimique de l'Arg-Pur.

| Eléments | (%) des Composés                         | Masse Moléculaire                   | Masse atomique | (%)   | (%) des éléments        | Nombre d'atomes        |
|----------|--|-------------------------------------|----------------|-------|-------------------------|------------------------|
| Si       | <b>SiO<sub>2</sub>=54,33</b>             | SiO <sub>2</sub> =60                | Si=28          | 25.35 | Si : 25.35<br>O : 28.98 | Si : 0,9<br>O : 1,81   |
| Al       | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=17,84</b> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =102 | Al=27          | 9.44  | Al : 9.44<br>O : 8.40   | Al : 0,35<br>O : 0,52  |
| Fe       | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3,08</b>  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =160 | Fe=56          | 2,45  | Fe : 2,66<br>O : 0,42   | Fe : 0,04<br>O : 0,03  |
| Ca       | <b>CaO=1,18</b>                          | CaO=56                              | Ca=40          | 0.88  | Ca : 0.84<br>O : 0,34   | Ca : 0,21<br>O : 0,02  |
| Mg       | <b>MgO=5,77</b>                          | MgO=40,3                            | Mg=24,3        | 3.03  | Mg : 3.48<br>O : 2.29   | Mg : 0,14<br>O : 0,14  |
| S        | <b>SO<sub>3</sub>=0,54</b>               | SO <sub>3</sub> =80                 | S=32           | 0,16  | S : 0,22<br>O : 0,32    | S : 0,006<br>O : 0,02  |
| K        | <b>K<sub>2</sub>O=1,21</b>               | K <sub>2</sub> O=94                 | K=39           | 0,97  | K : 1<br>O : 0,21       | K : 0,026<br>O : 0,013 |
| Na       | <b>Na<sub>2</sub>O=1,69</b>              | Na <sub>2</sub> O =62               | Na=23          | 1,45  | Na : 1.25<br>O : 0,44   | Na : 0,05<br>O : 0,03  |

Donc le nombre d'atomes d'oxygène =  $O(\text{SiO}_2) + O(\text{Al}_2\text{O}_3) + O(\text{MgO})$   
 $= 1,81 + 0,52 + 0,14 = 2,47.$

Pour : 0,9 Si  $\rightarrow$  2,47 atomes d'oxygène

1 Si  $\rightarrow$   $[2,47 / 0,9] = 2,74$  atomes d'oxygène

8 Si  $\rightarrow 2,74 \times 8 = 21,92 \approx 22$  atomes d'oxygène

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

-Calcul du nombre d'atomes de Mg :

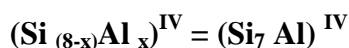
Pour : 0,9 Si  $\rightarrow$  0,14 atomes de Mg

1 Si  $\rightarrow$   $[0,14 / 0,9] = 0,16$  atomes de Mg

8 Si  $\rightarrow 0,16 \times 8 = 1,28 \approx 1$  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**

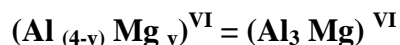
Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé comme suit :

Pour : 0,9 Si  $\rightarrow$  0,35 atomes d'Al

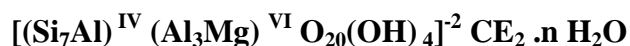
1 Si  $\rightarrow$   $[0,35 / 0,9] = 0,39$  atomes d'Al

8 Si  $\rightarrow 0,39 \times 8 = 3,12 \approx 3$  atomes d'Al

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



La formule chimique globale de la montmorillonite de MAGHNIA :



Le calcul ci-dessus, nous a donné un nombre total d'atomes d'oxygène égal à 22, cela implique que pour chaque demi-maille, un atome d'oxygène se trouve sous forme de groupement (OH) de l'eau structurale, qui ne peut être éliminée qu'à des températures assez grandes.

### III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mt-Na et de la Mt-Al<sub>13</sub> :

Les résultats des différentes compositions chimiques centésimales en formes oxydées des trois types d'échantillons à savoir : L'Arg-Pur, Mt-Na et Mt-Al<sub>13</sub>, 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 |
|---------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------------|-------------------|
| Arg-Pur             | 54.33            | 17.84                          | 3.08                           | 1.18 | 5.77 | 0.54            | 1.21             | <b>1.69</b>       |
| Mt-Na               | 54.23            | <b>16.74</b>                   | 2.88                           | 0.77 | 4.03 | 0.41            | 1.15             | <b>3.96</b>       |
| Mt-Al <sub>13</sub> | 53.90            | <b>19.88</b>                   | 2.80                           | 1.08 | 2.07 | 0.41            | 1.10             | <b>0.78</b>       |

**Tableau III.4:**Calculs des teneurs en % des éléments chimiques présents dans l'Arg-Pur, Mt-Na et MtAl<sub>13</sub>.

| Teneurs des éléments (%) | Si    | Al           | Fe   | Ca   | Mg   | S    | K    | Na          |
|--------------------------|-------|--------------|------|------|------|------|------|-------------|
| Arg-Pur                  | 25.35 | 9.44         | 2.66 | 0.84 | 3.48 | 0.22 | 1.00 | <b>1.25</b> |
| Mt-Na                    | 25.31 | <b>8.86</b>  | 2.02 | 0.55 | 1.43 | 0.16 | 0.95 | <b>2.94</b> |
| Mt-Al <sub>13</sub>      | 25.02 | <b>10.52</b> | 1.96 | 0.77 | 1.25 | 0.16 | 0.91 | <b>0.58</b> |

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

Afin de mieux évaluer l'échange cationique avec le sodium dans Mt-Na et Mt-Al<sub>13</sub>, pour connaître la nature des cations ayant été substitués lors des échanges, nous avons opté pour le calcul des rapports [Cation / Si] avant et après chaque échange. Les résultats correspondants sont mentionnés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5:** Rapports atomiques [Cations / Si], avant et après échange par le Al<sub>13</sub>.

| [Cation / Si] %     | Al /Si       | Fe/Si | Ca/Si | Mg/Si | S/Si | K/Si | Na/Si        |
|---------------------|--------------|-------|-------|-------|------|------|--------------|
| Mt-Na               | <b>35.01</b> | 7.98  | 2.17  | 9.60  | 0.65 | 3.75 | <b>11.62</b> |
| Mt-Al <sub>13</sub> | <b>41.75</b> | 7.83  | 3.08  | 5.00  | 0.66 | 3.64 | <b>2.32</b>  |

### III.1.4. Interprétation des résultats :

Grace aux résultats des analyses élémentaires déterminées par la technique FX, les compositions de l'Arg-Pur, la Mt-Na et la Mt-Al<sub>13</sub> ont pu être déterminées. Il est à noter qu'une comparaison entre l'argile purifiée et la montmorillonite sodique montre qu'il y a un grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, exception faite pour la valeur en teneur de Na qui a passé de 1.69 à 3.96 %. 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 y a lieu de signaler la diminution plus au moins significative 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] a révélé une nette diminution du rapport [Na/Si] passant de (11.62 à 2.32) % après pontage. 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 :

### III.2.1. Taux de C dans la Mt-PS :

Le résultat d'analyse élémentaire par CHN relatif au dosage de carbone dans la Mt-PS est donné par le tableau III.6.

**Tableau III.6:** Résultats des analyses élémentaires par CHN de la Mt-PS.

| Echantillons | Mt-PS |
|--------------|-------|
| % C          | 5.23  |

### III.2.3. Interprétation des résultats :

Le résultat affiché dans le tableau ci-dessus montre une évolution logique du taux de carbone (5.23 %) lors des réactions de polymérisation du styrène. Ce taux peut être attribué au PS, car notre montmorillonite a été dès le départ décarbonatée (purification par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Cette hypothèse sera confirmée par les résultats d'IRTF, DRX et ATG.

### III.3. DRX :

#### III.3.1. Diffractogramme de l'Arg-Pur :

L'examen du diffractogramme montre les différentes raies et phases caractéristiques d'Arg-Pur (Fig. III.1).

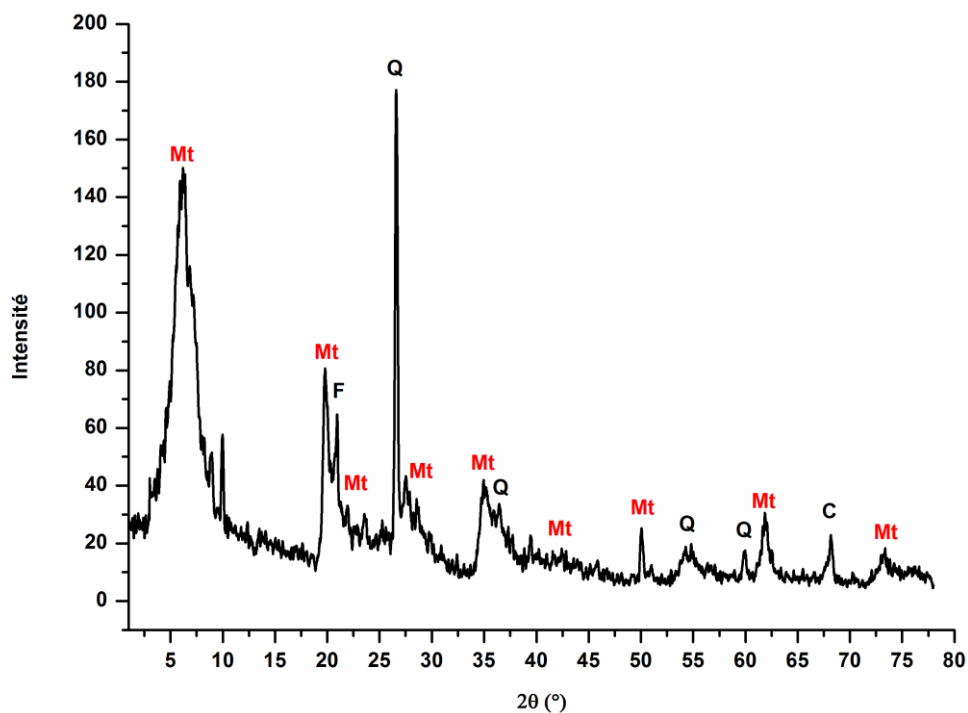


Figure III.1 : Diffractogramme de l'Arg-Pur.

**Tableau III.7:** valeurs des différentes raies caractéristiques de l'Arg-Pur.

| N° du Pic →   | 01    | 02    | 03    | 04    | 05    | 06    | 07    | 08    | 09    | 10    | 11    | 12    | 13    |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>2θ</b>     | 6.17  | 19.82 | 20.96 | 26.60 | 27.25 | 34.94 | 36.43 | 50.00 | 54.84 | 59.82 | 61.90 | 68.17 | 73.36 |
| <b>θ</b>      | 3.8   | 9.91  | 10.48 | 13.3  | 13.63 | 17.47 | 18.22 | 25.00 | 27.42 | 29.91 | 30.95 | 34.08 | 36.68 |
| <b>Hkl</b>    | 001   | 110   | /     | /     | /     | 006   | /     | 200   | /     | /     | 042   | /     | 070   |
| <b>d(Å)</b>   | 14.29 | 4.47  | 4.23  | 3.34  | 3.27  | 2.56  | 2.46  | 1.82  | 1.67  | 1.54  | 1.49  | 1.37  | 1.28  |
| <b>Nature</b> | Mt    | Mt    | F     | Q     | Mt    | M     | Q     | Mt    | Q     | Q     | Mt    | C     | Mt    |

**Mt:** Montmorillonite.

**Q:** Quartz.

**F:** Feldspath.

**C:** Cristobalite.

Nous pouvons constater au premier lieu que l'Arg-Pur a montré plusieurs réflexions dans le domaine angulaire  $2\theta$  ( $2^\circ - 10^\circ$ ) indiquant la présence de divers cations mono et divalents hydratés et une prédominance de la montmorillonite (Mt) avec de faibles quantités d'impuretés (minéraux non argileux), composés essentiellement de Q : Quartz, F : résidus Feldspathiques, avec en plus des traces de C : Cristobalites Tableau.III.7.

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

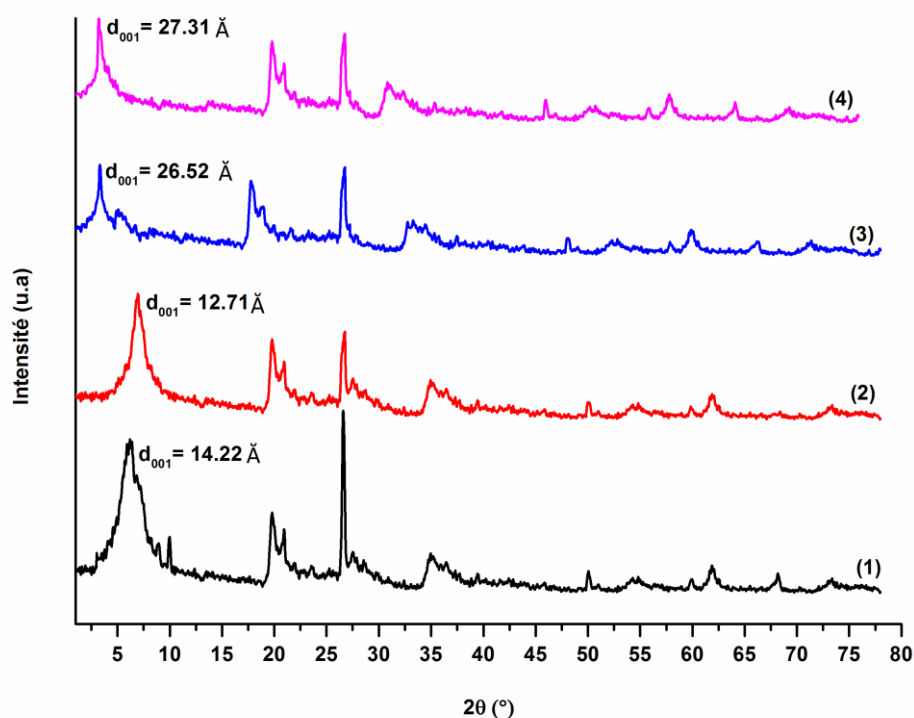


Figure III.2 : Diffractogramme DRX d'Arg-Pur (1), Mt-Na (2), Mt-Al<sub>13</sub> (3) et Mt-PS (4).

Tableau III.8: Evolution des distances interfoliaires.

| Echantillons       | Arg-Pur | Mt-Na | Mt-Al <sub>13</sub> | Mt-PS |
|--------------------|---------|-------|---------------------|-------|
| $2\theta$          | 6.20    | 6.94  | 3.32                | 3.23  |
| $d_{001}$ (Å)      | 14.22   | 12.71 | 26.52               | 27.31 |
| Diffractogramme N° | (1)     | (2)   | (3)                 | (4)   |

## III.3.3. Interprétations des résultats :

La superposition des diffractogrammes présentée sur les (Fig. III.1. et III.2) nous permet d'étudier leur comportement cristallographique. Ces deux figures nous montrent clairement la disparition de certains pics présents dans l'Arg-Pur. Cela est dû aux opérations de lavage et de purification qu'a subi ce dernier et qui se traduit par l'élimination de la majorité des impuretés initialement présentes. Malgré les différents traitements de l'Arg-Pur (lavage, échange, pontage et polymérisation), les principales raies n'ont pas été modifiées. Donc, ni l'échange cationique, ni la polymérisation d'un corps organique ne peuvent conduire à un changement significatif de sa structure.

Les différents traitements précités ont fait évoluer la distance basale  $d_{001}$ , comme il est mentionné dans les tableaux III.7 et III.8.

Le pic caractéristique de la montmorillonite affiche une diffraction à  $2\Theta = 6.20^\circ$ , correspondant à une distance basale  $d_{001} = 14.22 \text{ \AA}$ . Cet espacement représente la somme de l'épaisseur de la couche TOT de la montmorillonite estimée à  $9.50 \text{ \AA}$  [20] et de l'espace interfoliaire qui dépend de la taille des cations et de l'eau interlamellaires dont la teneur massique sera déterminée par ATG.

La Mt-Na a indiquée à  $2\Theta = 6.94^\circ$  un  $d_{001} = 12.71 \text{ \AA}$ , cette réduction de la distance est dû principalement à la substitution des cations bivalents  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  voir trivalents  $\text{Fe}^{3+}$  qui ont été échangés par le cation monovalent  $\text{Na}^+$ .

L'augmentation considérable de la distance  $d_{001}$  à  $26.52 \text{ \AA}$  pour  $2\Theta = 3.32^\circ$  affichée par la Mt- $\text{Al}_{13}$  confirme le pontage du macrocation entre les feuillets de la montmorillonite.

Le diffractogramme de la Mt-PS a révélé un  $d_{001} = 27.31 \text{ \AA}$ . Cette valeur est sensiblement supérieure à  $26.52 \text{ \AA}$  affiché par la Mt- $\text{Al}_{13}$ , cette légère augmentation nous laisse avancer l'hypothèse de présence de chaînes macromoléculaires du PS dans l'espace interfoliaire. Ces derniers peuvent également coexister en dehors des feuillets.

### III.4. IRFT :

#### III.4.1. IRFT de l'Arg-Pur :

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRFT de l'Arg-Pur sont regroupés dans le Tableau.III.9 et le spectre correspondant est donné par la (Fig.III.3).

**Tableau III.9:** Bandes caractéristiques de l'Arg-Pur.

| $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | Attributions [59]              |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 3633.6                         | Vibrations OH de constitution. |
| 3433.0                         | Vibration H-O-H eau adsorbée   |
| 1650.90                        | Déformation H-O-H eau adsorbée |
| 1026.0                         | Déformation Si- O              |
| 918.0                          | Vibration Al-Al-OH             |
| 794.6                          | Vibration Mg-Fe-OH             |
| 678.9                          | Vibration Al-O-H               |
| 532.3                          | Vibration Si-O-Al              |
| 462.88                         | Vibration Si- O                |

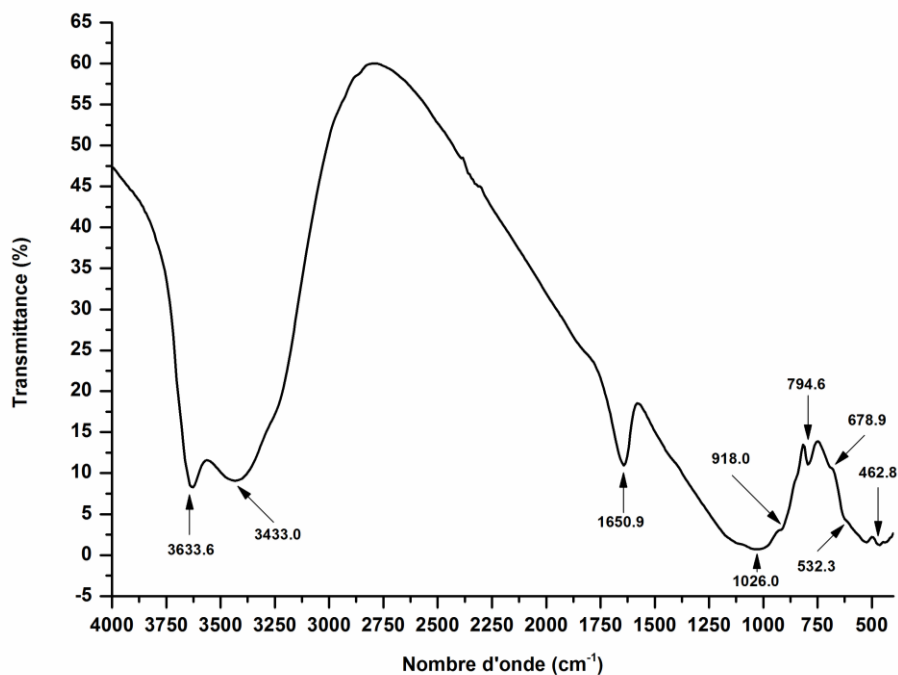


Figure III.3: Spectre IRFT de l'Arg-Pur.

III.4.2. Spectres IRFT des différents traitements réalisés :

a) Résultats :

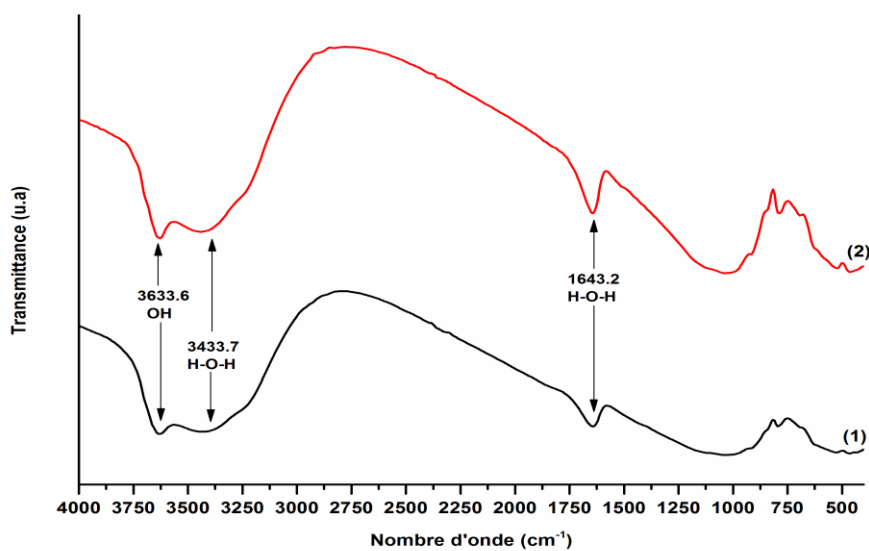


Figure III.4: Spectres IRFT de l'Arg-Pur (1), Mt-Na (2).



La (Fig.III.5), affiche une apparition d'une nouvelle bande d'absorption à  $1396,3\text{cm}^{-1}$  attribuée à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [60], en faveur de la présence du macrocation  $\text{Al}_{13}$  comme piliers.

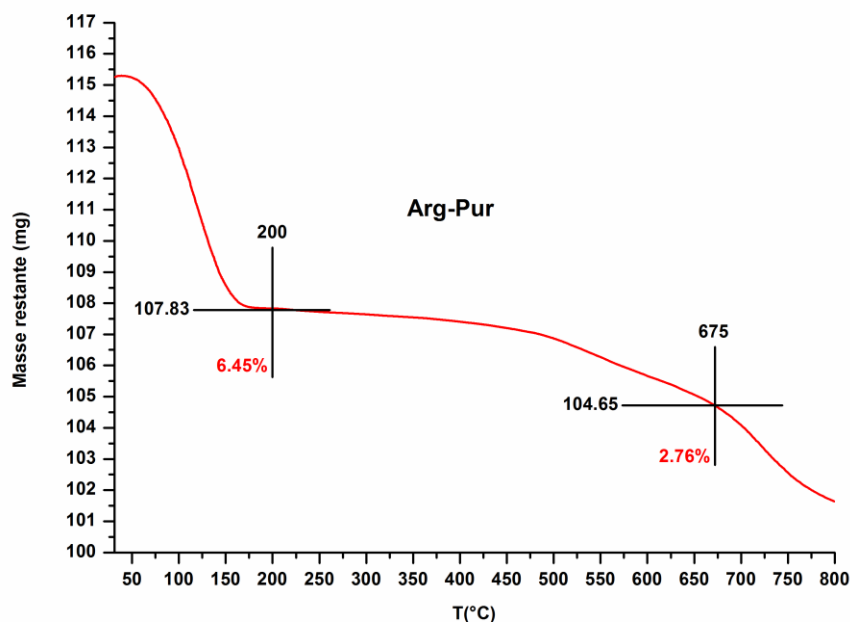
La région spectrale exploitable pour l'évaluation qualitative de la polymérisation du styrène se situe dans le domaine  $3000 - 1400\text{ cm}^{-1}$ , (Fig.III.6) Outre les bandes caractéristiques des argiles précitées, notre spectre fait apparaître d'autres bandes du PS, on peut qualitativement évaluer la polymérisation à partir des bandes situées à  $1569.9\text{ cm}^{-1}$  attribuées à  $(\text{C}=\text{C})_{\text{arom}}$  présents dans les molécules du styrène, et les bandes à  $2931.5$  et  $2854,4\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux  $(\text{CH}_2)_{\text{asym}}$  et  $(\text{CH}_2)_{\text{sym}}$ .

### III.5. ATG :

#### a) Résultats :

**Tableau III.10:** Résultats des ATG de l'Arg-Pur (a), la Mt-Na (b), la Mt- $\text{Al}_{13}$  (c) et la Mt-PS(d).

|                                  | Arg-Pur(a)         | Mt-Na (b)          | Mt- $\text{Al}_{13}$ (c) | Mt-PS (d)         |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|
| <b>1<sup>ère</sup> variation</b> | <u>30 – 200°C</u>  | <u>30 – 200°C</u>  | <u>30 – 150°C</u>        | <u>30 – 230°C</u> |
| Perte en masse (%)               | 06.45              | 09.43              | 06.87                    | 03.51             |
| <b>2<sup>ème</sup> variation</b> | --                 | --                 | <u>150 – 315°C</u>       | <u>230 - 450</u>  |
| Perte en masse (%)               | --                 | --                 | 02.71                    | 48.80             |
| <b>3<sup>ème</sup> variation</b> | <u>650 – 700°C</u> | <u>650 – 700°C</u> | <u>700 – 750°C</u>       | <u>650 - 750</u>  |
| Perte en masse (%)               | 02.76              | 03.12              | 04.60                    | 17.65             |



**Figure III.7:** Thermogramme de l'Arg-Pur (a).

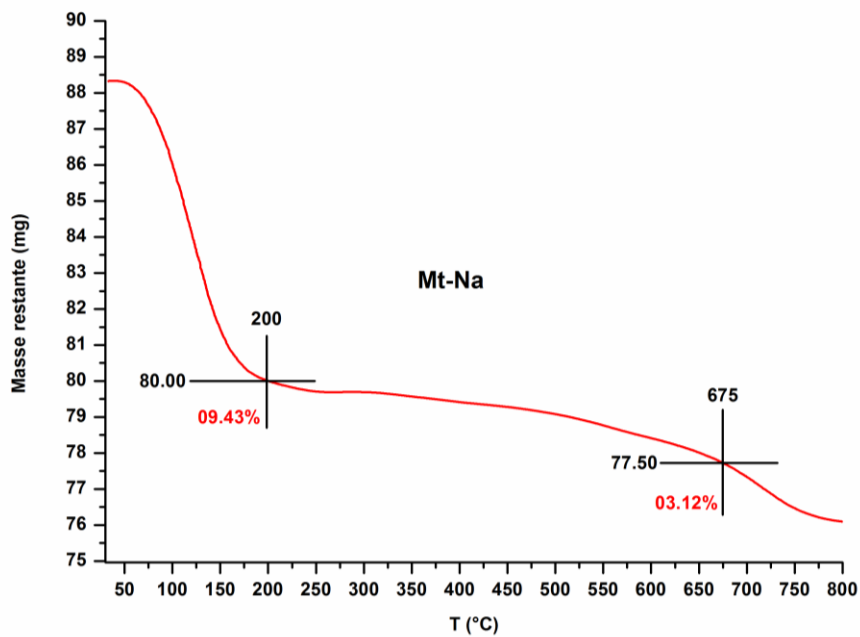


Figure III.8: Thermogramme de la Mt-Na (b).

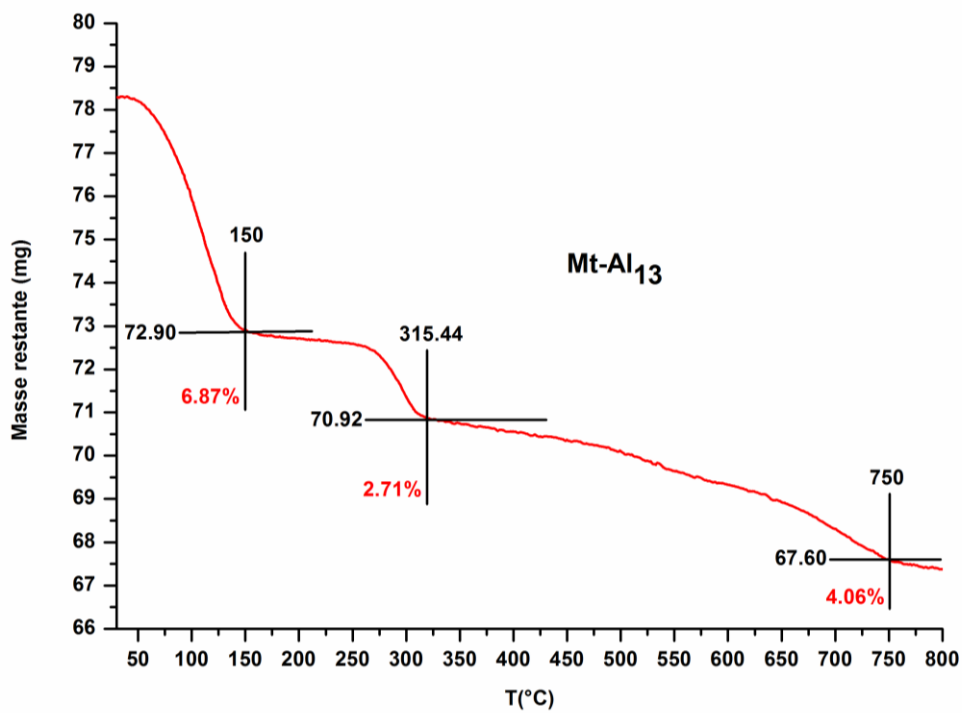
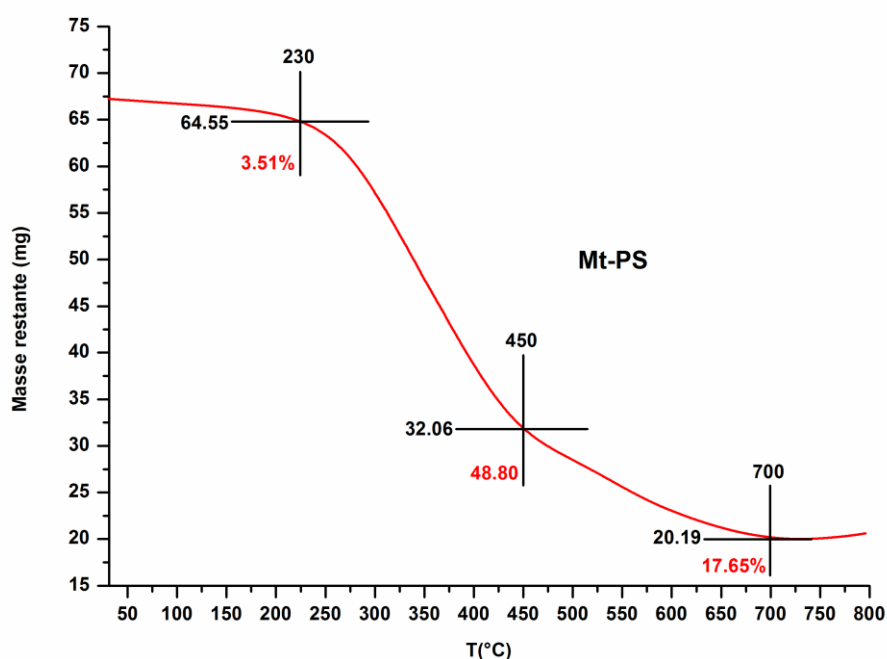


Figure III.9: Thermogramme de la Mt-Al<sub>13</sub> (c).



**Figure III.10:** Thermogramme de la Mt-PS (d).

#### b) Interprétation :

Le Thermogramme de l'Arg-Pur (Fig.III.7) révèle deux étapes de dégradations. La première perte de masse est localisée dans l'intervalle de température 30 – 200°C, évalué à 6.45 % attribuée à la désorption de l'eau physisorbée et à la déshydratation des cations interlamellaires. Le deuxième intervalle de température (650 – 700°C) affiche une perte en masse évaluée à 2.76 % attribuée à la déshydroxylation des aluminosilicates des feuillets [142]. Tableau.III .10 .

Le Thermogramme de la Mt-Na, (Fig.III.8) a également révélée deux types de pertes de masses. La première est localisée dans l'intervalle de température 30 – 200°C, avec évalué à 09.43% attribuée à la désorption de l'eau physisorbée et à la déshydratation des cations interlamellaire. Le deuxième intervalle est (650 – 700°C) affiche une perte en masse évaluée à 3.12% attribuée à la déshydroxylation des aluminosilicates des feuillets. Tableau.III.10.

La perte de masse affichée par la Mt-Na dans l'intervalle (30-200 ° C) était plus élevée que celle de l'Arg-Pur, cela peut s'expliquer par le grand nombre de molécules d'eau entourant les Na<sup>+</sup> par rapport aux cations (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup>). Il est à rappeler que le Na<sup>+</sup> possède un nombre élevé de solvation variant entre 4 et 8.

Le Thermogramme de la Mt-Al<sub>13</sub>(Fig.III.9) présente trois types de dégradations. La première perte de masse est dans l'intervalle (30 – 150°C), la seconde (150 – 315°C) et la dernière (700– 750°C), évaluées respectivement à 06.87%, 02.71% et 04.06% , correspondant à la libération de l'eau physisorbée, à l'eau générée de la décomposition de [Al<sub>13</sub>]<sup>+7</sup> et au phénomène de la déshydroxylation, Tableau.III.10. Le taux 06.87% est inférieur à la valeur 09.43 la Mt-Na dans le même domaine de température, ceci est une indication d'une diminution de la teneur de l'eau adsorbée en inter couche de la montmorillonite et confirme l'échange des cations hydratés Na<sup>+</sup> par les cations de Al<sub>13</sub> [61].

Le Thermogramme de l'échantillon Mt-PS (Fig.III.10) A également montré trois étapes de dégradations. La première à (30 - 230°C), la seconde à (230 - 450°C) et la troisième à (650 - 750°C) estimés respectivement à 03.51%, 48.80% et 17.65%. Le taux de 03.51% affiché par la Mt-PS est inférieur à 06.87% indiqué par la Mt-Al<sub>13</sub>. Cette diminution est le résultat d'une hydrophobie du matériau hybride, causée par la présence de chaînes macromoléculaires de polystyrène à la surface de montmorillonite. Le taux 48.80% est attribué respectivement au départ de l'eau de [Al<sub>13</sub>]<sup>+7</sup> et à la décomposition du PS. Le taux de 17.65 représente la déshydroxylation des feuilles d'aluminosilicate, Tableau.III.10.

#### **Stabilité thermique du Mt-PS :**

La stabilité thermique du Mt-PS a été étudiée par la comparaison avec l'ATG du PS pure comme Thermogramme. La température de dégradation du Mt-PS (450°C) était également supérieure à celle du PS pure (440°C) [61]. Ce qui implique une amélioration de la stabilité thermique du PS causé par la charpente aluminosilicatée.

L'analyse ATG confirme le résultat obtenu par XRD qui a montré que le polymère a intercalé les feuillets de la montmorillonite (augmentation de d<sub>001</sub>).

#### **Hydrophobie du Mt-PS :**

L'évaluation de l'hydrophobie du Mt-PS peut se faire en se référant à son thermogramme. Le tableau III.10, nous révèle qu'aux basses températures relatives à la première variation, une décroissance du taux de perte de 6.87% pour Mt-Al<sub>13</sub> à 03.51% chez la Mt-PS

Cette diminution du taux de perte d'eau est causée par la présence de composés organiques apolaire (les chaînes macromoléculaires du PS) rendant la surface de la montmorillonite hydrophobe, initialement hydrophile.

## **CONCLUSION GENERALE :**

### CONCLUSION GENERALE :

Le travail que nous venons d'exposer dans ce présent mémoire avait comme objectifs la maîtrise de la préparation des argiles purifiée, échangée par le sodium, pontée par un macrocation  $Al_{13}$  et greffée par polymérisation d'un monomère de type styrénique.

Pour aboutir à cette fin, nous avons travaillé sur quatre types d'échantillons à noter, Argile brute, Mt-Na, Mt- $Al_{13}$  et Mt-PS.

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

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

Nous avons voulu connaître les modifications que peut apporter l'échange cationique exercé sur cette argile. L'analyse élémentaire de la Mt-Na montre que le cation  $Na^+$  n'a joué que le rôle de cation compensateur de la charge négative excédentaire. Cette même technique de caractérisation nous a aidé à connaître la nature des cations ayant subi l'échange cationique avec le  $Al_{13}$ , en calculant les rapports atomiques [cations/Si], avant et après le pontage, où nous avons pu constater que seul le sodium et à un degré moins le magnésium, étaient des sites d'échanges.

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

$$d_{001} (Mt-Na) < d_{001} (Arg-Pur) < d_{001} (Mt- $Al_{13}$ ) < d_{001} (Mt-PS).$$

La Mt-Na exhibe un  $d_{001}$  inférieur à celui de l'Arg-Pur, ce qui est tout à fait logique, vu les différents lavages et purification qu'a subi ce dernier faisant sortir de l'espace interlamellaire des cations mono, bi et trivalent hydratés. L'insertion de l' $Al_{13}$  a fait augmenter son  $d_{001}$  et qui est inférieur à celui de la Mt-PS, ce qui est en faveur d'une présence de certaines chaînes macromoléculaires du PS dans l'espace interfoliaires.

L'analyse IRTF, nous a permis de mettre en évidence la présence de bande attribuée à  $Al_2O_3$ . Et Par cette même technique, nous avons confirmé les réactions de polymérisation radicalaire du styrène par la présence des bandes spécifiques aux C=C aromatique et aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique de  $CH_2$ .

Nous avons également soumis les échantillons à des tests thermogravimétriques qui ont montré une certaine stabilité thermique du Mt-Al et du Mt-PS. Ceci a été confirmé par les allures de nos Thermogrammes sur Mt-PS et Mt- $Al_{13}$ .

L'approche de la montmorillonite organiquement modifiée, nous a permis de confirmer la modulation de la polarité de sa surface en la rendant hydrophobe par un traitement chimique

## CONCLUSION GENERALE

---

approprié (polymérisation ), par conséquent, interdire d'une certaine manière la pénétrabilité de l'eau. Les courbes ATG obtenues pour ce genre de matériaux en sont la confirmation.

Les propriétés affichées par la Mt-Al<sub>13</sub> et la Mt-PS, à savoir leur bonne stabilité thermique ainsi que leur caractère hydrophobe, constituent une base solide à d'éventuelles études visant leurs utilisations dans des applications bien spécifiques, tel que le revêtement des parois externes d'objets submergés ou comme supports catalytiques dans des réactions de conversion de composés organiques.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE**

### Référence bibliographique

- [1].Q.Zhao, H.Choo, A.Bhatt, et al. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. *Appl. Clay. Sci.* 142 (2017) 2-20.
- [2].A.C.Sofía, C.L.Socorro, C.M.Maribel et al. Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method. *Appl. Surf. Sc.* 280 (2013) 74– 78.
- [3] .S.Sousna, B.Mokhtar, T.Chafia, et al. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. *C. R. Chim.* 21 (2018) 391-398.
- [4].W.Xiang, S.Qiang, H.Yumei et al. Structure and thermal stability of PMMA/MMT nanocomposites as denture base material. *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 1143–1151.
- [5].Y.Long, X.Zhisheng, Z.Jun. Influence of nanoparticle geometry on the thermal stability and flame retardancy of high-impact polystyrene nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 130 (2017) 1987–1996.
- [6].W.C.Knight, *Engin. Miner. Jour.* Vol. 66, 491, 1898.
- [7].D. Damour, S. Salvetat, *Anal. Phys. Chim.* Vol. 21, 378, 1847.
- [8].Barral, C. (2008). Etude des transferts d'eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND) (Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis, University of Grenoble, France).
- [9].Gaboriau, H. (1998). Propriétés des bentonites. In *Etanchéité par géosynthétiques bentonitiques: état de l'art* (pp. 1-30).
- [10].F.MADSEN, R.NUESCH, R.KOERNER, E.GARTUNG, H.ZANZINGER, A.A BALKEMA, ROTTERDAM, BROOKFIELD, Characteristics and sealing effect of bentonites. *Geosynthetic Clay Liners*, 1994, 73-98.
- [11].Meer, S. R., & Benson, C. H. (2004). In service hydraulic conductivity of GCLs used in landfill cover. Laboratory and field studies. *Geo Engineering Report No. 04-17*, GeoEngineering Program, Dept. Of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, USA.
- [12].Grim, R. E. (1968). *The clay mineralogy* 2nd edition mac graw hill. New York, 596.
- [13].T.CHERIFI, K.HARBI, Analyses physico-chimiques des sous produits du kaolin GW1 et GW2 du complexe d'El Milia .Mémoire de fin d'étude de l'université de béjaia, 2005/2006.
- [14]. Deer, W. A. Howie, R. A. Zussman, J. (Eds.). (1997). *Rock-forming minerals: single-chain silicates*, Volume 2A. Geological Society of London.
- [15].U. Hofmann, K. Endel, and D.Wilm, *Z.F. Krist.*102, 1940.
- [16].C.E. Marshal, *Z.F. Krist.* 91A, 1935.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [17]. Hendricks, S. B. (1942). Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *The Journal of Geology*, 50(3), 276-290.
- [18]. C.H. Edelman and J. Favejee, *Z.F. Krist.* 102, 1940.
- [19]. Hofmann, U., Endell, K., & Wilm, D. (1933). Kristall struktur und quellung von Montmorillonite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 86(1-6), 340-348
- [20]. U. Hofmann, *Zéolit. Crist.* 98A, 299, 1937.
- [21]. E. Marshall *Zéolit. Crist.*, 91A, 443, 1937.
- [22]. B. Hendricks, *J. Geol.* Vol. 50, 279, 1942. London.
- [23]. H. Edelman, L. Favejee, *Zéolit. Crist.* 102A, 417, 1940.
- [24]. G. Berger, *Jour. Chem.* Vol. 38, 42, 1941.
- [25]. Mc. Connel, *Am. Minéral.* Vol. 35, 166, 1950.
- [26]. R.C. Mackenzi, the Montmorillonite differential thermal curve. 1957, 14-15
- [27]. M. Boutehala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée. Application à la conduction ionique. Thèse de magister 1992, 175. Université de sétif.
- [28]. L. LE PLUART, Nanocomposites montmorillonite/époxyde, Influence de la nature de la charge et de la matrice sur les propriétés mécaniques, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, 2002.
- [29]. C. Abdelouahab, Elimination sur quelques argiles bentonitiques algérienne de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II). Thèse de magister. 1987, 250 USTHB.
- [30]. Salles, F. (2006). Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multiéchelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [31]. Bouna, L. (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux (Doctoral dissertation).
- [32]. B. Velde. Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environments" Ed Springer, 1995, 8 - 41p
- [33]. J.W. Ward, *Zéolites chemistry and catalysis*, 1976, 216.
- [34]. Van der Marel, H. W. Beutelspacher, H. (1976). Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier publishing company...
- [35]. C. Louchoux, X. Coqueret, *Europ. Polymer. Jour.* Vol. 24, 71, 1988
- [36]. Unger, K. K. (1979). *Poroussilica*. Elsevier

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [37].M. Boutehala, 'Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée. Application à la conduction ionique'. Thèse de magister 1992, 175. Université de sétif.
- [38].M .Benmansour (Etude de l'activiti acide de quelque corps microporeux par un test catalytique). Thèse de magister 2008 Université de D'Oran .
- [39].A. Decarreau. Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications. Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 586 p, 1990
- [40].F. Figuras. Pillared clays as catalysts, Lyon. 1988. 492.
- [41]. J. H. Purnnell, pillared layered structures, England. 1990, 110.
- [42].M. L. Occelli, B. Drake et S.A.C. Gould, Jour. Catal. Vol. 142, 337, 1993.
- [43].G. W. Brindley, C. Kao, Clays clay mineral, Vol. 28, 435, 1980.
- [44].W. Raush, H. Bale. Jour. Chem. Phy. Vol. 40, 3891, 1964.
- [45].J. Y. Bottero, J. M. Case, F. Fiessinger et F. E. Poirier, Jour. Phys. Chem. Vol. 84, 2933, 1980.
- [46].T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S. D. Landau, Jour. Mol. Catal. Vol. 27, 195, 1984.
- [47].T. Klopprogge, Thèse de Doctorat N° 91/92 Netherlands, GeologicaUltraiectina. (1992).
- [48].D. Plee, L. Gatineau et J. Fripiat, Claysclaymineral. Vol. 35, 81, 1987.
- [49]. F. Marme. 'Synthèse et caractérisation de solides acide à base de matériaux lamellaires'. Thèse de doctorat. 1995, 158, Claude Bernard, Lyon I. France.
- [50].S.Barama.Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane. Thèse de Doctorat. Université Houari Boumediene (2011) 20.
- [51].A.Gaboun. Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation denanocomposite de polyéthylène /montmorillonite. Thèse de Doctorat Université .LAVAL QUÉBEC .2006. 22.
- [52].M. Triaki. Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène haute densité /polystyrène .Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougara Boumerdes.2012. 38.
- [53].D.smail. Matériaux Nanostructurés : Synthèse, Caractérisation et Etude de Quelques Systèmes de Nanocomposites Hybrides Polymères Montmorillonite. Thèse de Doctorat. Université Ferat Abbas sétif-1 .2019.28.
- [54].A. Melouki. Etude du greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymérisation radicalaire. Thèse de Doctorat. UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF-1.2021.28-31.
- [55]. G. Lagaly. Characterization of clays by organic compound. Clay Min. 16 (1981) 1-21.
- [56]. D. Damour, S. Salvetat, Anal. Phys. Chim. Vol. 21, 378, 1847.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

---

- [57].Alain Decarreau. Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications. Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 524 p, 1990. insu-00849816.
- [58].A.Melouki, S.Terchi, D.Ouali, et al. Préparation of copolymère (polystyrene /TMSPM grafted on DDA-fractionted Algerian montmorillonite) hybrid organoclay by radical copolymerization: stuctural study, thermal stability and hydrophobicity area, journal of thermal analysis and calorimetry, (2021)10-18
- [59].MELOUKI Azzedine. Etude du greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymérisation radicalaire. Thèse de Doctorat. UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF-1.2021.66
- [60].Ch. liu, K.shih, y.Gao.et al. Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina, j Soils Sediments (2012) 12 :724-733.
- [61].L.Wang, X.Wang, Z.Y.Chen et al. Effect of doubly organo-modified vermiculite on the properties of vermiculite/polystyrene nanocomposites. Appl. Clay Sci. 75 (2013) 74–81.

## Resumé :

La Maghnite (Montmorillonite issue du gisement de Hamam BOUGHRARA, près de la ville de MAGHNIA, dans l'ouest Algérien) est une argile, dont le choix comme support est motivé par plusieurs avantages à savoir : Disponibilité sous morphologie contrôlée, porosité, surface spécifique et stabilité thermique. Pour tous ces avantages, nous avons vu nécessaire d'étudier la modification de ce genre de minéral par : 1/ Son pontage par un macrocation de type  $Al_{13}$  faisant augmenté sa distance basale  $d_{001}$ . 2/ Son greffage par un monomère de type styrénique par polymérisation in-situ dans l'espace interlamellaire, aboutissant à la synthèse d'un matériau hybride organo-minéral. Les analyses physico-chimiques (FX, DRX, IRTF et ATG), ont révélées que le pontage et le greffage ont bien eu lieu. Le matériau hybride synthétisé affiche une hydrophobie très prononcée (Montmorillonite initialement hydrophile) et une certaine stabilité thermique (Dégradation du PS au-delà de  $500^{\circ}C$ ).

Mots clés : Pontage, Argiles à piliers, Macroocation  $Al_{13}$ , Greffage, Montmorillonite, Polymères, Matériaux hybrides, Stabilité thermique, Hydrophobie.

## Abstract :

Maghnite (Montmorillonite Hamam BOUGHRARA, near of MAGHNIA, in western of Algeria). The choice of this clay which as a support is motivated by several advantages, as: Availability under controlled morphology, porosity, specific area and thermal stability. For everyone these advantages, it's necessary to study the modification of this mineral by: 1/ Its bridging by a macrocation  $Al_{13}$  increasing its basal distance  $d_{001}$ . 2/ Its grafting by a styrenic monomer by in-situ polymerization in the interlamellar space, resulting in the synthesis of a organo-mineral hybrid material. Physico-chemical analyzes (FX, DRX, IRFT and ATG), revealed that bridging and grafting completed successfully. The hybrid material synthesized displays a very pronounced hydrophobicity (Montmorillonite initially hydrophilic) and a certain thermal stability (Degradation of PS above  $500^{\circ}C$ ).

Keywords: Bridging, Pillar clays,  $Al_{13}$  macrocation, Grafting, Montmorillonite, Polymers, Hybrid materials, Thermal stability, Hydrophobicity.

## ملخص:

ماجنييت (مونت موريلونيت حمام بوغرة ، بالقرب من مدينة مغنية ، في غرب الجزائر) عبارة عن طين ، يتم اختياره كدعم من خلال العديد من المزايا ، وهي: يتميز بمورفولوجي تسمح في التحكم به ، المسامية ، الاستقرار السطحي المحدد ، والاستقرار الحراري . نظرا لكل هذه المزايا ، رأينا أنه من الضروري دراسة تعديل هذا النوع من المعادن عن طريق: 1/ تجسيره عن طريق مركباتيوني من النوع  $Al_{13}$  مما يرفع قيمة المسافة القاعدية لطبقات الطين  $d_{001}$ . 2/ تطعيمه بمونومر من نوع ستيرين عن طريق البلمرة بين الطبقات، مما يؤدي إلى إنشاء مادة هجينة عضوية ومعدنية. كشفت التحليلات الفيزيائية والكيميائية (IRFT, DRX, FX وATG). إننا التجسيري والتطعيم قد تم بالفعل. كما تبين ان هذه المادة الهجينة المصنعة هيدروفوب (المونت موريلونيت اصلا هيدروفيل) ونوعا من الاستقرار الحراري (تفكك PS فوق  $500^{\circ}C$  درجة مئوية).