

Université Mohamed Boudiaf - M'sila



FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Numéro de série:.....

Numéro d'inscription.....

Mémoire

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière: **Chimie**

Spécialité : **Chimie Organique**

Présenté Par :

M^{me} Belouardi Sarra

M^r Barkat Mohyeddine

M^r Bensaoucha Kheireddine

THEME

GREFFAGE DU TRIMETHOXYSILYLPROPYLMETHACRYLATE SUR UNE MONTMORILLONITE SODIQUE

Devant le jury composé de :

Dr. Abdelbaki REFFAS

Prof Univ M'sila

Président

Dr. Azzedine MELOUKI

MCB Univ M'sila

Rapporteur

Dr. Hadi DHEBIH

MCA Univ M'sila

Examineur

Juin 2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

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

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

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

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

A tous les responsables de l'université de M'sila enseignants et administrateurs, je leur exprime ma profonde gratitude, pour leur grande générosité.

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

Merci à vous tous

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à ...

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

A la lumière de ma vie

Ma chère mère et Mon cher père puisse-t-il reposer en paix

Qui sont Toujours encouragés.

A mon très cher mari Yousef.

A mon petit prince soufian.

A mes chères sœurs.

A mes chers frères.

A toute ma famille.

*Au Docteur Azzedine MELOUKI qui m'a toujours encouragé et qui
était le meilleur exemple pour moi.*

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

Sarra....

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mon cher père et ma chère mère.

A mes chers frères Boubaker, Fouad, Youssef

A mes chères sœurs Malika, Khouloud.

A mon chère fiancée Malika .

A toute ma famille.

A tous mes amis

A tous ceux qui m'ont soutenu, même avec un mot gentil.

A tout la Promotion chimie organique 2021.

A mes collègues : kheireddin et Sarra.

A tous mes amis de la chambre A131

Mohyeddine....

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes anges dans la vie...à la source de l'amour et du don

A mon espoir et à mon réconfort...à ces prières ont été le secret de ma

réussite et leur tendresse

ma mère (**barka reguia**) et mon père(**rahmani**)

A ceux qui ont partagé la vie avec moi

Mes chers frères **Ahmed ,Adam**

A ma chère sœur **Awatef**

A tous mes amis

A tous ceux qui m'ont soutenu, de près ou de loin

Kheireddine....

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
Liste des abréviations	II
Liste Des Figures	III
Liste des Tableaux	IV
INTRODUCTION GENERALE.....	01

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Présentation des argiles.....	04
I.1.1. Historique	04
I.1.2. Généralités	04
I.1.3. Classification des minéraux argileux	06
I.1.4. La montmorillonite.....	07
I.1.5. Structure de la montmorillonite	08
a) Structure selon hofmann-endel et wilm.....	08
b) Hypothèse d'edelman-favjee	09
I.1.6. Composition chimique de quelques bentonites	09
I.1.7. Formule chimique de la montmorillonite	11
a) Quelques formules chimiques de montmorillonites échangées de hamam Boughrara.....	11
I.2. Propriétés des argiles	12
I.2.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	12
I.2.2. La surface spécifique	13
I.2.3. Capacité d'hydratation	13
I.2.4. Aptitude au gonflement	14
I.2.5. Formation de tamis moléculaire	15
I.2.6 : Propriétés des smectites	15
I.3. Analyses physico-chimiques des montmorillonites	16
I.3.1. Analyse élémentaire	16
I.3.2. Diffraction des rayons x	16
I.3.3. Spectroscopie infra rouge à transformé de fourier.....	17
I.3.4. B.E.T (détermination de la surface spécifique)	19
I.4. Greffage des montmorillonites par des organosilanes.....	21
I.4.1. Fonctionnalisation.....	22
I.4.2. Modifications surfaciques.....	22
I.4.3. Modification par un monomère	23
I.4.4. Identification du greffage	24
I.4.5. Evaluation de la fraction de sites couverts	25

CHAPITRE II :

MATERIELS ET METHODE

Introduction.....	27
II.1. Préparation des échantillons	27

II.1.1. Purification de l'argile brute.....	27
a) Principe	27
b) mode opératoire.....	27
II.1.2. Sodification de l'argile purifiée.....	27
a) Principe	27
b) mode opératoire.....	27
II.1.3. Greffage du MPS sur la Mte-Na.....	28
c) Principe.....	28
d) Mode opératoire.....	29
II.2. Analyses physico- chimiques.....	30
II.2.1. Analyses élémentaires.....	30
II.2.2. DRX	31
a) principe	31
b) Conditions opératoires.....	30
II.2.3. B.E.T.....	32
a) Principe.....	32
b) Conditions opératoires	32
II.2.4. IRTF.....	33
a) Préparation des échantillons... ..	33
b) Appareillage.....	33
II.2.5. ATG... ..	34
a) Principe... ..	34
b) Conditions opératoires.....	34
II.3. Conclusion	35

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X... ..	37
III.1.1. Détermination de la formule chimique de l'Arg-Pur... ..	37
III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mte-Na.....	39
III.1.3. Calcul des rapports atomiques [Cations/Si] avant et après échange	40
III.2. Analyse élémentaire par CHN	41
III.2.1. Taux de Carbone dans La Mt-MPS	41
III.2.2. Interprétation des résultats.....	41
III.3. Diffraction des rayons X.....	41
III.3.1. Résultats... ..	42
III.3.2. Interprétation... ..	43
III.3.3. Evolution des distances interfoliaires.....	46
a) Résultats... ..	46
b) Interprétation... ..	46
III.4. IRTF.....	46
a) Résultats... ..	46
b) interprétations.....	48

III.5. ATG	49
a) Résultats	49
b) Interprétation	51
III.6.B.E.T	52
a) Résultats	52
b) Détermination de la Sp de la Mt-Na	53
III.7..Détermination du taux de greffage à partir des fractions des sites couverts.....	53
CONCLUSION GENERALE	54
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	57

Liste des abréviations :

DRX : Diffraction des rayons X.

Mte : Montmorillonite.

B.E.T: Brunauer, Emmen et Teller.

Mte-Na : Montmorillonite sodique.

Mte-MPS : Montmorillonite greffé.

MPS : Triméthoxysilylpropylméthacrylate.

Arg-Pur : Argile Purifie.

IRFT : Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier.

ATG : Analyseur thermogravimétrique

FX : fluorescence X.

SP : Surface Spécifique.

%Gr : le taux de greffage.

T : Température.

% : Pourcentage.

min : minute.

C° : Degré Celsius.

Tr/min : tour par min.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

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

d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée

C : Conventionnellement par les indices de Miller h, k, l. **θ** : Angle de diffraction (°).

C : Concentration

V : Volume

W : Masse de l'échantillon

F : Facteur de conversion

Q : Quartz

F : Feldspath

C : Cristobalite.

Liste Des Figures

CHAPITRE I :

- Figure I.1 :** Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique.
- Figure I.2 :** Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique.
- Figure I.3 :** classification des principales catégories d'argiles.
- 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.
- Figure I.5 :** Localisation de l'eau dans les particules argileuses.
- Figure I.6 :** Schéma principales voies de fonctionnalisation de la surface d'une argile.
- Figure I.7 :** Schéma possibilités de modification d'une surface argileuse par un monomère.
- Figure I.8 :** Schéma Attribution des déplacements chimique des atomes de silicium.

CHAPITRE II :

- Figure II.1 :** Test de confirmation d'absence de chlore.
- Figure II.2 :** Schéma de formule chimique de MPS.
- Figure II.3 :** Schéma de la réaction de MPS avec la Mte-Na.
- Figure II.4 :** Montage de la manipulation de greffage du MPS sur la Mte-Na.
- Figure II.5 :** Diffractomètre Philips X'Pert Software.
- Figure II.6 :** Presse pour préparation de pastille KBr.
- Figure II.7 :** Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.
- Figure II.8 :** Analyseur thermogravimétrique Shimadzu TGA-51.

CHAPITRE III :

- Figure III.1 :** diffractogramme de rayon X de Arg-Pu.
- Figure III.2 :** diffractogramme de rayon X de:Arg-pur(1),Mte-Na(2),Mte-MPS(3).
- Figure III.3 :** Spectres IRFT de l'Arg-Pur.
- Figure III.4 :** Spectres IRFT de l'Arg-Pur (1), Mt-Na (2), Mte-MPS (3).
- Figure III.5 :** Thermogramme (TG) de l'Arg-Pur (a).
- Figure III.6 :** Thermogramme (TG) de l'Arg-Na (b).
- Figure III.7 :** Thermogramme (TG) de l'Arg-MPS (c).
- Figure III.8 :** Tracé B.E.T de la Mt-Na.

Liste des Tableaux

CHAPITRE I

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

CHAPITRE III

- Tableau III.1:** Résultats de l'analyse élémentaire de Arg-Pur en composés oxydés.
Tableau III.2 : Composition chimique de l'argile Pure de MAGHNIA.
Tableau III.3 : Composition chimiques des 2 types d'échantillons.
Tableau III.4 : Résultats de l'analyse chimique.
Tableau III.5 : Rapports atomiques [Cations/Si].
Tableau III.6 : Valeurs des différentes raies caractéristique de l'Arg- Pur.
Tableau III.7 : Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par
DRX des trois échantillons séchés sous étuve à 80°C pendant 24h.
Tableau III.8 : Valeurs des $d_{001}(\text{Å})$ (Echantillons séchés sous étuve à 80°C, 24h).
Tableau III.9 : Bandes caractéristiques de l'Arg-Pur.
Tableau.III.10 : Résultats des ATG de l'Arg-Pur (a), la Mte-Na (b) et la Mte-MPS (c).
Tableau.III.11 : Valeurs de $(P/V(P_0-P)).10^2$ en fonction de $(P/P_0).10^2$

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

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

Ce type de minéral a une charge négative excédentaire sur sa surface, où les cations peuvent être facilement adsorbés [9]. Cette charge de surface peut donc être modifiée en effectuant le processus de modification avec des tensioactifs organiques [10,11].

La montmorillonite est de nature hydrophile et ne peut interagir qu'avec des structures polaires. Il serait donc très difficile de mélanger ce type de minéraux avec des composés hydrophobes apolaires [12]. Pour surmonter cet obstacle et permettre des interactions organo-minérales, des groupements hydrophobes doivent être introduits à la surface des couches [13].

Des études antérieures ont montrés que l'insertion de complexes organiques entre les couches d'une montmorillonite modifiait la propriété hydrophile de sa surface la rendant hydrophobe [14]. Cette méthode de modification peut être possible en faisant réagir des silanes sur des groupements silanols (Si-OH) situés sur les bords des feuilles de ce type d'argile [15,16].

Dans une étude précédente, la modification de la montmorillonite par un aminosilane révèle que le silane était inséré dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite en raison de l'augmentation de l'espacement basal (d_{001}), la valeur élevée de cette dernière ne s'expliquant que par la présence d'une double couche de molécules de ce silane reliant les deux couches d'argile [17].

La technique consiste à mettre ces silanols en contact avec des agents organosilanes [18].

Dans le même contexte, des études ont montrées que le greffage d'un silane tel que l'aminopropyltriméthoxysilane sur la montmorillonite provoquait l'augmentation de son d_{001} , [19], ceci confirme la possibilité d'avoir un greffage dans les galeries de montmorillonite.

INTRODUCTION GENERALE

Il a été également montré que les montmorillonites ayant subi des modifications de surface par les silanes sont thermiquement stables par rapport aux montmorillonites ayant subi des échanges ioniques classiques [20]. Plus important encore, les caractéristiques des argiles modifiées peuvent être facilement ajustées par l'introduction de divers groupes terminaux de modificateurs de silane [13, 21].

Dans notre présent travail, nous tentons de greffer un silane (le triméthoxysilylpropylméthacrylate) sur une montmorillonite sodique.

La fluorescence X est utilisée pour la caractérisation de l'argile pure, de l'argile sodique et de la montmorillonite greffée.

La micro-analyse CHN a été utilisée pour la caractérisation de l'argile greffée (Dosage du carbone). La diffraction des rayons X, l'infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse thermogravimétrique ont été également utilisées pour la caractérisation des trois types d'échantillons (argile purifiée, la montmorillonite sodique, la montmorillonite greffée).

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

Le premier chapitre est une mise au point bibliographique, présenté en préambule et qui a pour but la présentation des argiles, tout en rappelant ses diverses propriétés caractéristiques et la description de quelques travaux déjà publiés, concernant le greffage d'agents de couplages à caractère organique sur les supports argileux.

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

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

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

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. PRESENTATION DES ARGILES :

I.1.1. Historique :

Le terme argile vient du mot grec « argilos », dont la racine Argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets [22]

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

Le feuillet généralement constitué par alternances de ces couches. Le nombre d'alternance détermine l'épaisseur du feuillet, donc la structure d'un phyllosilicate est cristalline [23]. Si deux sur trois cavités sont occupés par un cation trivalent telle que Al^{3+} la structure est dénommée di octaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle tri octaédrique.

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

I.1.2. Généralités

Les argiles sont des minéraux alumino-silicatés, le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés par l'empilement de feuillets élémentaires de très faible épaisseur (de 7 à 14 nm) [24].

Les feuillets sont constitués par l'association de deux à trois unités de base [25,26]. Des tétraèdres formés de quatre atomes d'oxygène équidistants munis au centre d'un atome de

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

Suivant le type d'argile, les particules se composent d'un nombre variable de feuillets. Les feuillets présentent une charge électrique dont l'origine et l'intensité expliquent en partie les comportements spécifiques des différents minéraux argileux (notamment les propriétés d'hydratation et de gonflement). En effet, des substitutions isomorphes se produisent fréquemment dans les feuillets; les cations situés au centre du réseau cristallin peuvent être remplacés par des cations de plus faible valence du milieu (dans les tétraèdres substitution du silicium Si^{4+} par de l'aluminium Al^{3+} et dans les octaèdres substitution l'aluminium Al^{3+} par du magnésium Mg^{2+}). Ces substitutions confèrent une charge négative aux feuillets. Cette charge est compensée par des cations le plus souvent (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) qui se placent à la surface des feuillets afin de ramener l'électro-neutralité [24, 26, 27].

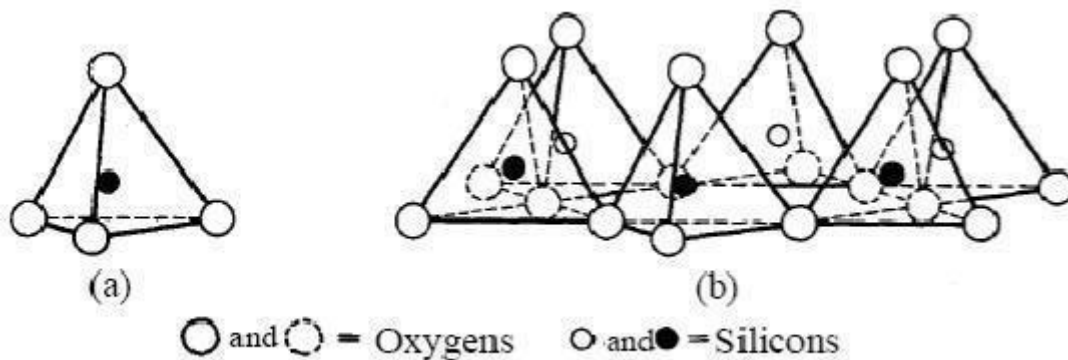


Figure I.1 : Schéma (a) d'un tétraèdre de silicium, et (b) d'une couche tétraédrique d'après Grim (1968) [28].

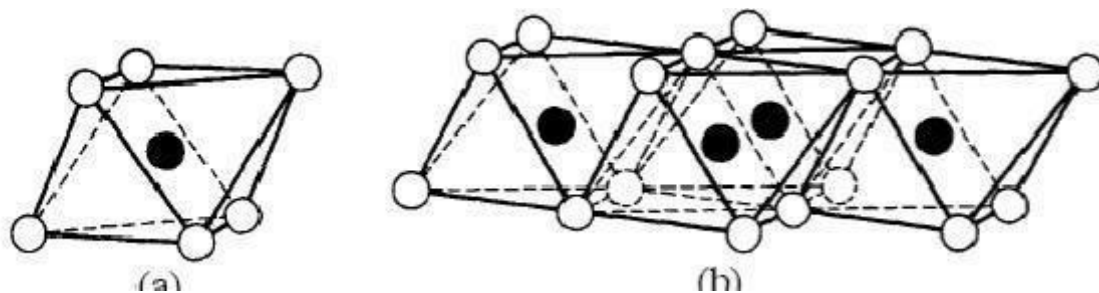


Figure I.2 : Schéma (a) d'un octaèdre d'aluminium et (b) d'une couche octaédrique d'après Grim (1968) [28].

1.1.3. Classification des minéraux argileux :

Les minéraux argileux peuvent se classer en trois principaux types [29]:

- 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.

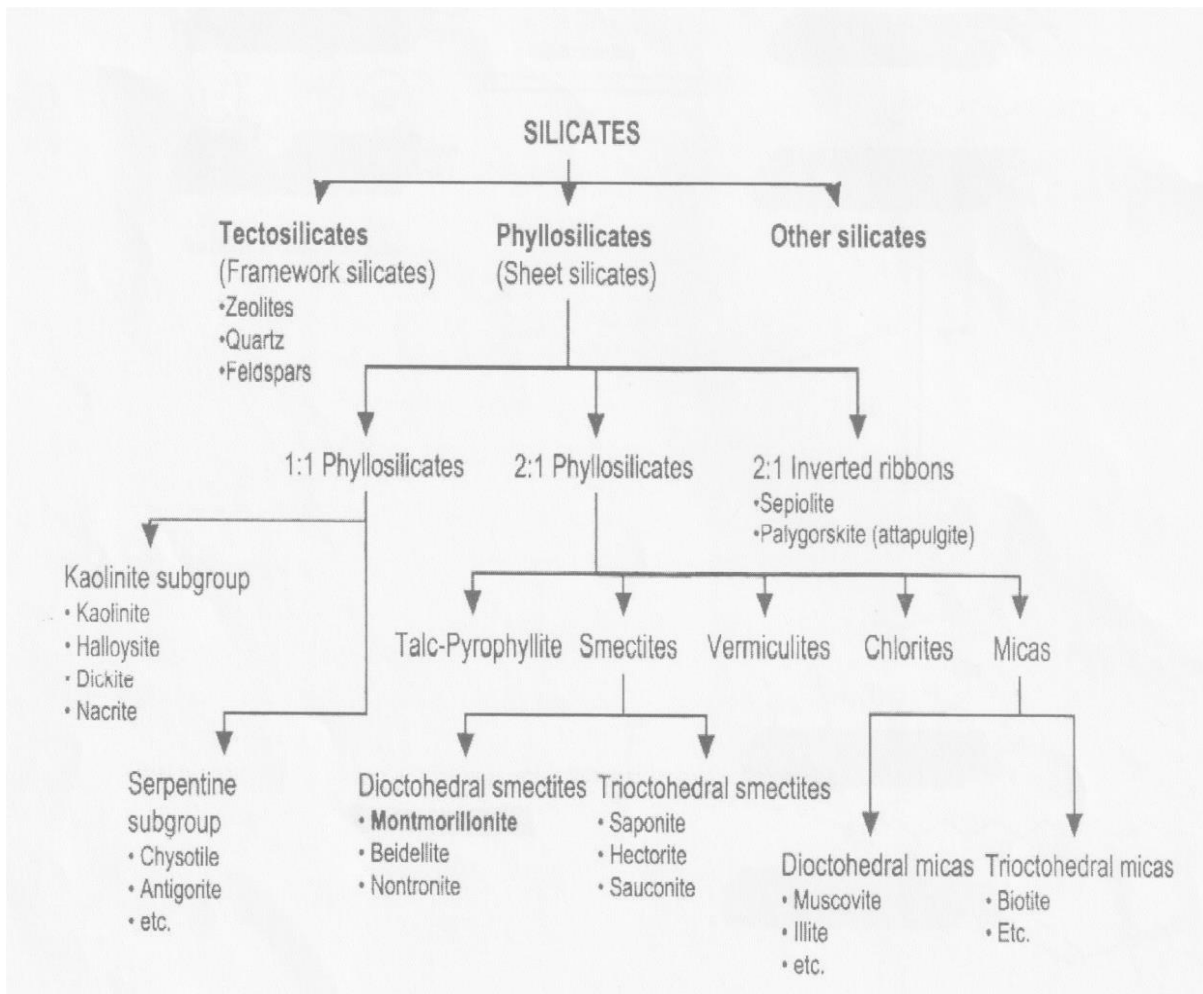


Figure I.3 : Classification des principales catégories d’argiles (Manas-Zloczower 1994).

1.1.4. 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) [30], fait partie de la classe des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets par remplacement des atomes d'aluminium par des atomes de charge inférieure.

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

Les premières descriptions de la structure de la Montmorillonite ont été données par Hofmann et al. [31], puis Marshal [32] et Hendricks [33]. Actuellement la structure communément adoptée est celle proposé par Edelman et al. [34] 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 descations échangeables.

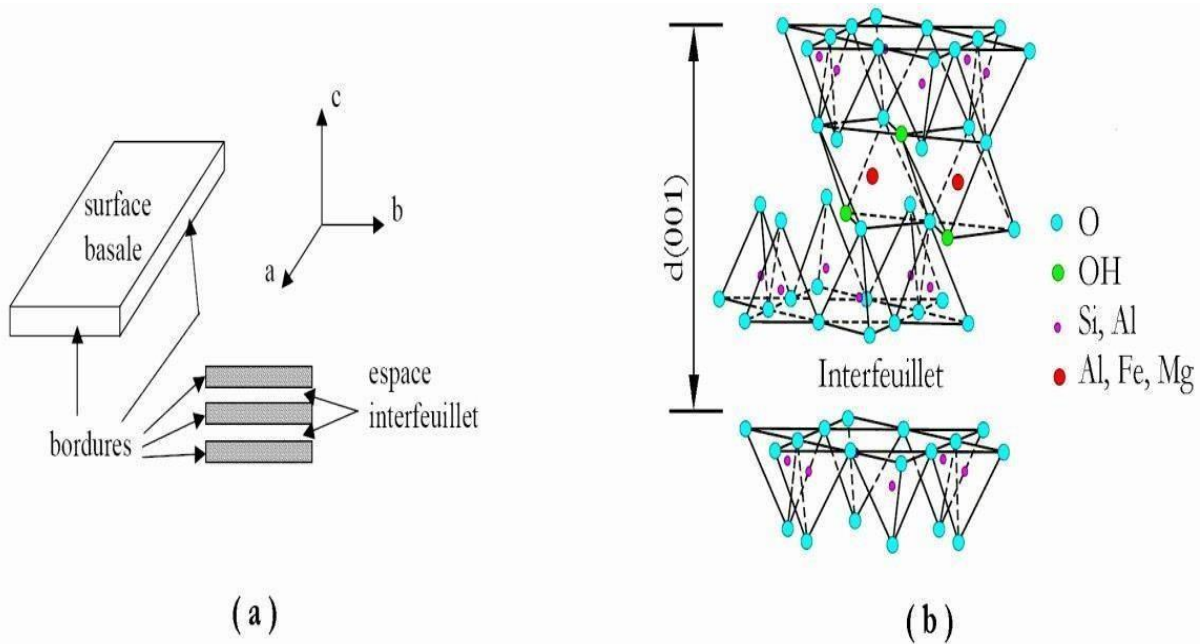


Figure I.4: (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite.

1.1.5. Structure de la montmorillonite :

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses travaux, la plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm[35], revue par Maegdefrau, Hofmann [36], Marshall [37], Hendrichs[38].

a) Structure selon Hofmann, Endel et Wilm [35] :

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 $9,6 \text{ \AA}$. 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'électro neutralité de l'édifice est toujours rétablie par la présence de cations compensateurs présents entre les feuillets.

b) Hypothèse de Edelman –Favejee :

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [39] 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 [40], 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 [39] a ainsi perfectionné son modèle de sorte que le nombre de tétraèdre inverse correspond à la capacité d'échange réelle. Mais d'autres études tendent à infirmer cette idée [35],[36]. Des modifications de la structure ont été suggérées notamment par Connel [41].

1.1.6. 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 [42], alors que le tableau I.2, regroupe les taux approximatifs de quelques impuretés en (%).

Tableau I.1 : Composition chimique de quelques bentonites [42].

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

Tableau I.2 : Taux d'impuretés en(%) [41].

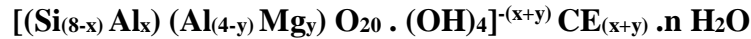
Nature →	Quartz	Kaolinite	Cristobalite	Feldspath	Illite	Total
Echantillons ↓						Impureté
WYOMING	8,5	2,0	-	8,4	-	18,9*
ALMERIA	2,0	5,0	-	5,0	-	12,0*
MAGHNIA	10,0	2,0	0,5	1,02	2,5	16**
BEARSTED	4,0	-	-	0,2	-	4.2*

* données incomplètes (partielles)

** données totales

1.1.7. Formule chimique de la montmorillonite :

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [43] :



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

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

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

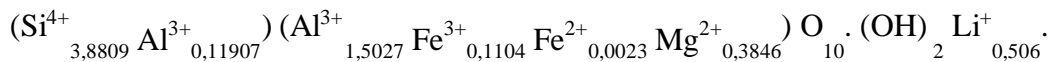
$\text{CE}_{(x+y)}$: Cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

a) Quelques formules chimiques de la montmorillonite échangée de Hammam Bouhrara [43] :

- Montmorillonite Na :



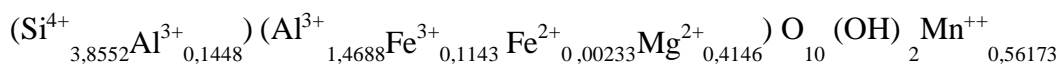
- Montmorillonite Li :



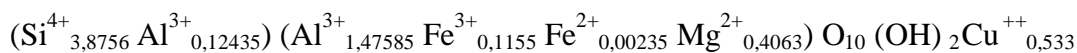
- Montmorillonite K :



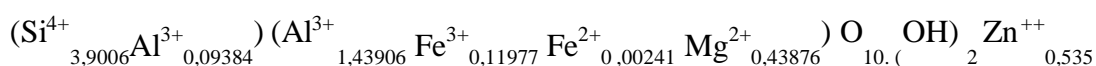
- Montmorillonite Mn :



- 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) [44].

Une des méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique [43], est celle basée sur l'électrode spécifique à l'ammoniac. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante :

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

Où : C : Concentration en NH₃ (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 [45] :

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

1.2.2. La surface spécifique :

Des argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [46]. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Quelques Caractéristiques des argiles [46].

Noms	Type	Surface spécifique (m²/g)	C.E.C (meq/100g)
Kaolinite	1 :1	10-20	3-15
Illite	2 :1	65-100	10-40
Montmorillonite	2 :1	100-850	80-150
Chlorite	2 :1 :1	800	10-40

1.2.3. Capacité d'hydratation :

Les processus d'absorption d'eau dans la structure des argiles sont complexes et peuvent être décrits de l'état sec vers l'état hydraté ou de l'état hydraté vers l'état sec. Mais ces deux séquences ne décrivent pas le même phénomène et il résulte que les mécanismes sont différents lorsque l'on étudie l'hydratation ou la déshydratation. L'étude des isothermes d'adsorption met en évidence l'existence d'hystérésis, qui montrent que les mécanismes d'hydratation et de déshydratation ne sont pas totalement réversibles [47].

Les minéraux argileux sont généralement caractérisés, à des degrés différents suivant la nature de la famille, par leur capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations interfoliaires ou cristalline sous forme d'hydroxyle (OH) dont l'élimination se fait par déhydroxylation (Figure I-5) [48].

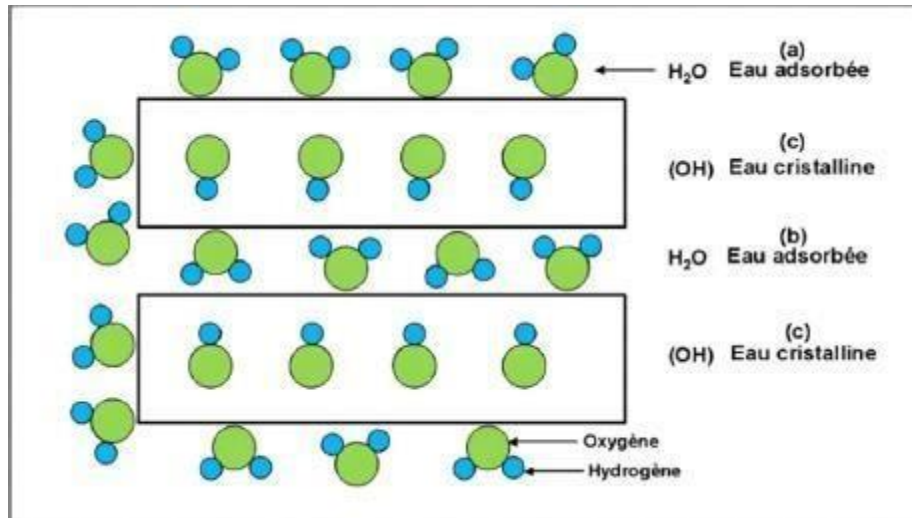


Figure I-5 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses [49].

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

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

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

I.2.4. Aptitude au gonflement :

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

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



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

I.2.5. Formation de tamis moléculaire :

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

Barrer et Mc Lead [51] ont en effet montré qu'il est possible, par intercalation d'espèces organique volumineuses, de produire un solide possédant une porosité permanente élevée après traitement au-delà de 100°C.

Ce procédé a pu être étendu à des espèces minérales telles que des polycations d'aluminium [52].

Dans le cas d'une intercalation effectuée avec des cations minéraux, les feuillets viennent en contact après traitement à température plus élevée et déshydratation. Les solides intercalés avec des macrocations présenteront les propriétés caractéristiques d'un tamis moléculaire. Ils sont capables d'adsorber des hydrocarbures ou de séparer des molécules de différents diamètres [49].

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

I.2.6. Propriétés des smectites :

Il a été montré que de nombreux cations autre que les alcalins ou les alcalinoterreux pouvaient être échangés tel que Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} [53], ou des lanthanides, par exemple. Ainsi un ensemble d'études sur la réaction d'hydrolyse ou la sélectivité de réaction ont été conduites sur ces argiles échangées.

L'intercalation des protons entre les feuillets de l'argile est un phénomène qui a été largement étudié [54]. Il semble bien établi que les protons puissent diffuser dans le feuillet. Ils vont en effet dans

les montmorillonites neutraliser la charge négative excédentaire de la couche octaédrique. On observe alors une diffusion inversé d'aluminium. il s'en suit bien souvent une extraction d'Al₂O₃ [55] et la présence de cation aluminium échangeable dans ces solides. Cette désalumination (substitution des atomes d'aluminium par des atomes de magnésium), crée des orbital vacantes sur les atomes d'aluminium les plus proches, une acidité de Lewis est alors observée.

I.3. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES MONTMORILLONITES :

I.3.1. Analyse élémentaire :

L'analyse chimique des échantillons argileux [53] nécessite le plus souvent une mise en solution préalable des constituants de base, Cette opération se fait par voie sèche, en présence d'un fondant approprié, L'attaque de la matière, suivie d'un reprise convenable du produit de fusion par l'eau ou l'acide adéquat, conduit à une solution limpide. Le nombre d'éléments essentiels à déterminer se limite au silicium, aluminium, calcium, fer, magnésium, sodium, phosphore, titane, soufre et du manganèse.

I.3.2. Diffraction des rayons X :

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

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

$$2d_{001}\sin\Theta = k\lambda$$

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

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

d_{001} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller $h, k, l(\text{Å})$.

Θ : angle de diffraction.

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

Le tableau I.4, regroupe les principales raies possibles, obtenues par diffraction des rayons X, pour deux types d'échantillons d'argiles du nord-ouest Algérien [45].

Tableau. I.4 : Principales raies obtenues par DRX des argiles du nord-ouest Algérien [45].

Nature→	Minéraux argileux			Minéraux non argileux			
Echantillons↓	Mte	I	K	Q	F	D	C
d_{001} (Å) Argile de Maghnia	14,1	10,5	7,16	4,25	3,77	-	-
	4,46		3,57	3, 34	3,45	-	-
	2,98	-	2,37	2,45	3 ,21	-	-
	2,52	-	-	2,28	3,18	-	-
d_{001} (Å) Argile de Mostaganem	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 [56].

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 [45]. Cette technique nous

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

Tableau. I.5 : *Principales bandes caractéristiques d'une montmorillonite [57].*

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

Tableau I.6 : *Bandes IR caractéristiques d'un échantillon à caractère organo- minéral [58].*

Nombre d'onde (cm⁻¹)	Vibrations
2737	CH₂
2944	CH₃
2922	
1350	Si-O-Si
1866	

I.3.4. B.E.T (Détermination de la surface spécifique) :

La surface spécifique est la mesure de la surface développée par gramme de solide [55] elle inclut la surface poreuse. Elle est généralement déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmen et Teller) [45] qui consiste en l'adsorption d'azote gazeux à 77k relatif à l'adsorption en couche multimoléculaire dont l'équation générale est la suivante :

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

Avec :

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

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

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

n : nombre de couche adsorbables

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

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

Où :

E₁ : représente la chaleur liquéfaction de l'adsorbat, cela veut dire que lorsque :

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

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

Dans l'équation (1) si n → ∞, on aura [42] :

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

Elle peut s'écrire aussi sous la forme :

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

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

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

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

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

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

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

Dans le domaine de validité de la théorie BET :

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

Les points expérimentaux se situent sur une droite de pente :

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

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

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

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

Avec : $S_0 = Z \cdot a$

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

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

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

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

Avec : N : Nombre d'Avogadro

M : masse moléculaire de l'adsorbat

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

A la température d'ébullition de l'azote :

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

Nous avons :

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

La formule (6) devient alors :

$$S = 4,35 V_m$$

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

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

I.4.Greffage des montmorillonites par des organosilanes :

Le choix de l'argile comme support est motivé par plusieurs avantages le premier étant sa disponibilité sous morphologie contrôlée , taille et forme de particules ,porosité (distribution des rayons de pores, volume poreux) et surface .sa stabilité mécanique en fait son second atout comme en témoigne sou utilisation comme phase stationnaire en chromatographique [57] vient ensuite sa stabilité thermique ,bien qu'elle soit toujours supérieure à la stabilité thermique de l'autre constituant du système à savoir le monomère fonctionnel greffé à sa surface . L'argile est également très stable vis à vis de nombreux agent chimiques, ses deux faiblesses résidant lors des attaques alcalines (les altérations sont fortement sensibles au-delà de $\text{pH}=9$) et par l'acide fluorhydrique qui la dissout entièrement.

I.4.1. Fonctionnalisation :

La surface de l'argile intercalée [57] est aisément modifiable par des agents dits de couplage, les silanes, ce qui permet d'introduire de manière covalente des molécules organiques fonctionnelles, assurant ensuite le greffage des macromolécules. Cette fonctionnalisation s'effectue par l'intermédiaire des groupes silanols Si-OH de surface.

Une large gamme [58] d'agents de couplage sont disponibles commercialement. Leur utilisation est plus spécifique aux matériaux composites de type fibres de verre-matrice polymère, où ils jouent le rôle crucial de comptabilisant et assurent la liaison chimique entre les deux composants du matériau, et aux modifications des supports chromatographiques.

I.4.2. Modifications surfaciques :

Les modifications surfaciques des argiles ont été souvent utilisées dans la préparation de phases stationnaires chromatographiques (dans ce domaine l'ouvrage de K.K. Unger fait référence) et pour la fixation des systèmes enzymatiques ou de catalyseurs [59].

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

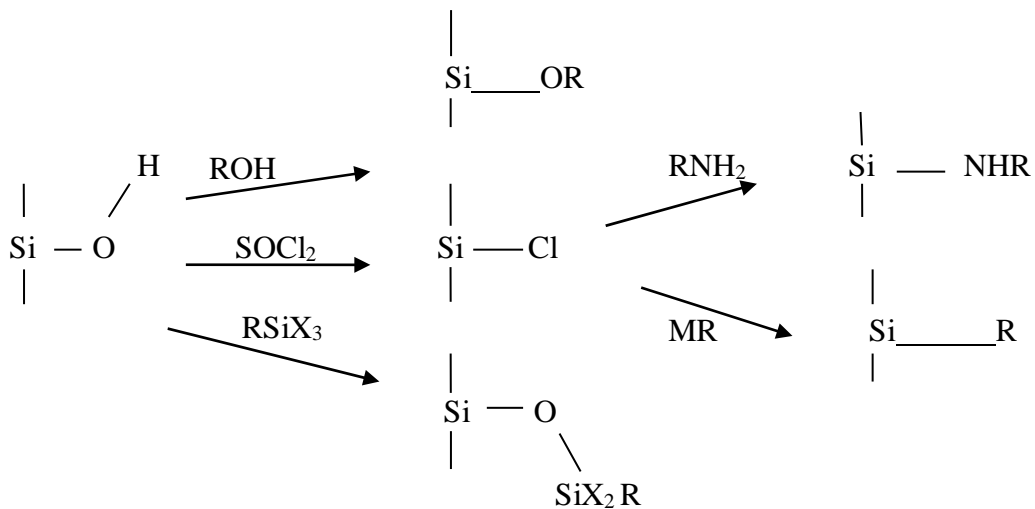


Figure I.6 : Schéma principales voies de fonctionnalisation de la surface d'une argile

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

I.4.3. Modification par un monomère :

Les possibilités de réaction d'un réactif silane mono, di, ou tri, fonctionnel avec la surface de l'argile sont données par le schéma I.9 avec

(X=Cl, CH₃O, -N(CH₃)₂).

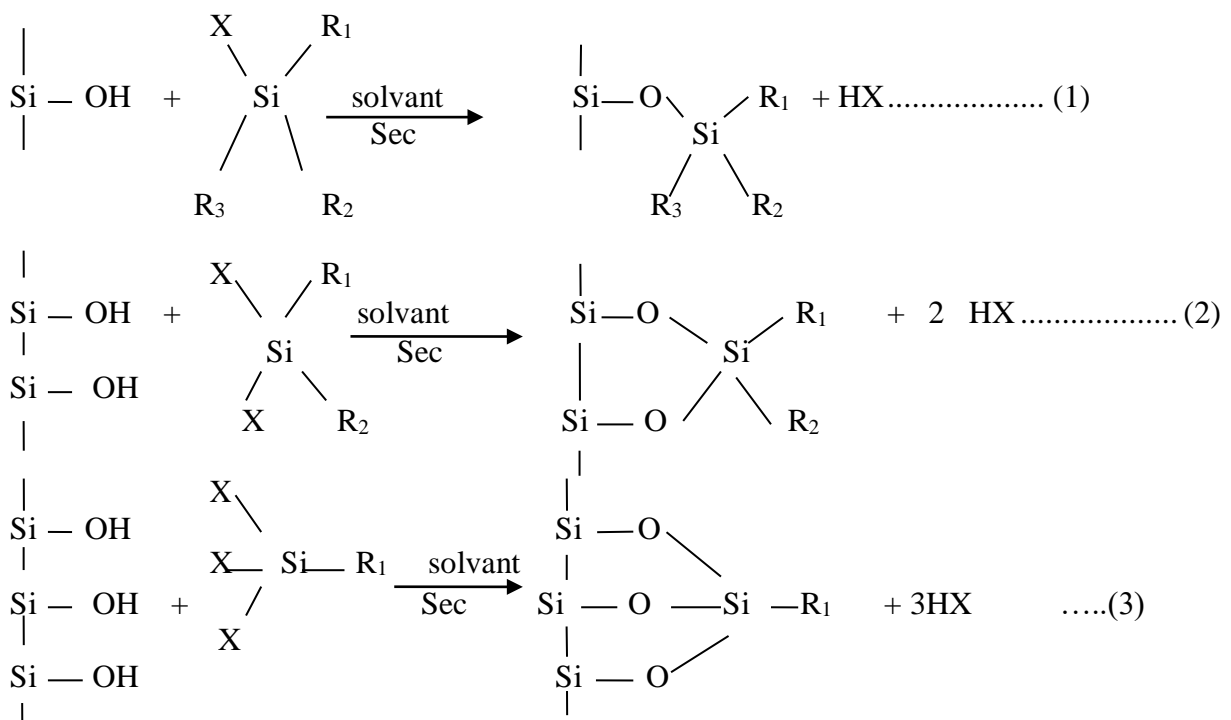


Figure I.7 : Schéma possibilités de modification d'une surface argileuse par un monomère (1) : monofonctionnel, (2) : di fonctionnel et (3) : trifonctionnel [60].

I.4.4. Identification du greffage :

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

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

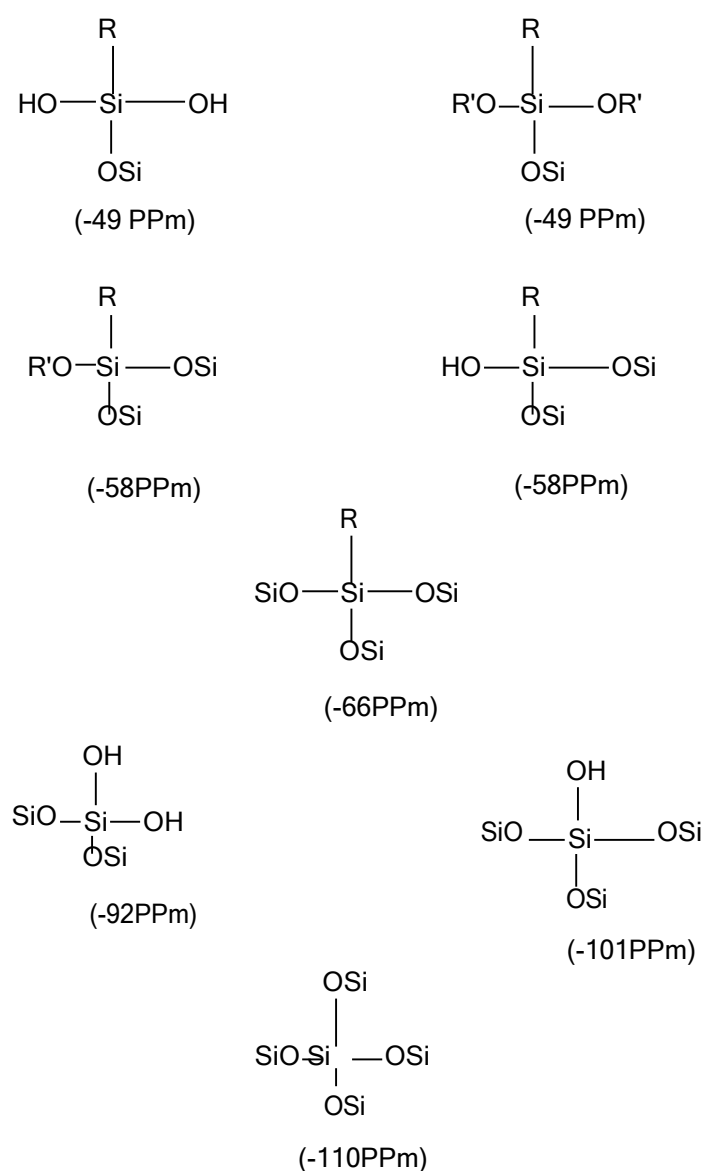


Figure I.8: Schéma Attribution des déplacements chimique des atomes de silicium supposé prendre les centres des tétraèdres [56].

I.4.5. Evaluation de la fraction de sites couverts :

La densité de greffage ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) varie en fonction de nombreux paramètres. Les plus importants sont la nature et le nombre de groupe(s) X porté(s) par l'atome de silicium, la nature du groupement R, la nature du solvant utilisé pour la greffage, la température et la durée de la réaction. La principale limitation du rendement de greffage réside dans l'encombrement stérique du silane [59]. Pour des silanes moyennement encombrés en C₆ ou C₈ le pourcentage de silanol modifié varie entre 40 et 70%.

La fonctionnalisation s'effectue en milieu anhydre [60] si on désire obtenir une fonctionnalisation superficielle du support argileux, car la présence d'eau favorise l'hydrolyse des silanes pour former un réseau polysiloxane sur le réseau de la silice.

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Introduction

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.
- Le greffage du Triméthoxysilylpropylméthacrylate (MPS) sur la Montmorillonite sodique.

II.1. Préparation des échantillons :

II.1.1. Purification de l'argile brute :

a) Principe :

Cette manipulation consiste à faire l'avage de l'argile brute pour purifier et séchage et le broyage.

b) Mode opératoire :

L'argile brute a été lavée avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour purification et élimination de toute matières organiques, puis séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 h . L'argile purifiée a été broyée dans un mortier, afin d'obtenir des tailles de particules homogènes.

L'échantillon obtenu a été noté Arg-Pur et qui a été caractérisé par: Analyse élémentaire XRF, ATG, XRD et IRTF.

II.1.2. Sodification de l'argile purifiée :

a) Principe :

Cette manipulation consiste à faire la sodification de l'argile pure avec une solution de NaCl.

b) 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.

On filtre sur un verre fritté et on lave à l'eau distillée jusqu'à PH neutre. On vérifie qu'il n'y a plus de chlore, en ajoutant une goutte d'AgNO₃ à quelques gouttes du filtrat passé sur filtre plissé. L'absence de précipité blanc en est la confirmation [49].

La partie minérale est récupérée par plusieurs centrifugations (4000tr/min, pendant 20 min) séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures.

La poudre récupérée est la Mte-Na, qui a été caractérisée par analyse élémentaire XRF, XRD, IRTF et ATG.



Figure.II.1 : Test de confirmation d'absence de chlore par déférente de lavage

II.1.3. Greffage du MPS sur la Mte-Na:

a) Principe :

Cette manipulation consiste à faire greffer un monomère du type MPS sur les silanols des feuillets de la Mte-Na.

Le MPS de formule chimique :

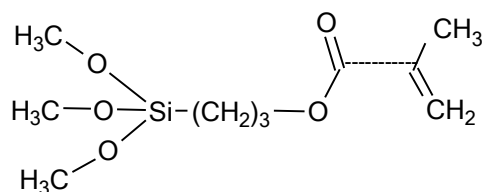


Figure.II.2 : Schéma de formule chimique de TriMéthoxysilylpropylméthacrylate.

Dont la réaction avec la Mte-Na donne :

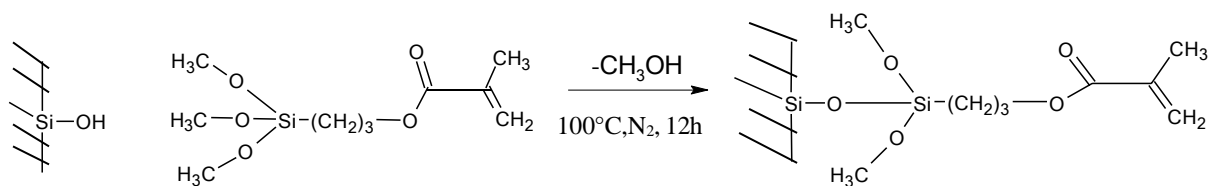


Figure.II.3 : Schéma de la réaction de Mte-Na avec le MPS

b) Mode opératoire :

10 g de la Mte-Na sont introduits dans un ballon à deux tubulures, immergé dans un bain-marie, muni d'une arrivée d'azote et d'un réfrigérant muni d'un bulleur. 50 ml de toluène fraîchement distillé, ($T_{eb} = 110^{\circ}\text{C}$).

La solution est agitée pendant 15 min. On ajoute ensuite une quantité équivalente à 8 ml ($\approx 8\text{g}$) de MPS (Produit Aldich, $d = 1.045\text{ g/ml}$).

La solution est alors portée à reflux pendant 12 heures sous balayage d'azote à la température de 100°C . Une fois cette période achevée, l'échantillon est refroidi, filtré dans un grand fritté puis lavé avec du dichloroéthane (3fois, 15min) pour se débarrasser du monomère non greffé (Figure II.4)[50] .

L'échantillon récupéré subi un premier séchage à la trompe à eau pendant 6 heures avant d'être mis à l'étuve (80°C , 24 heures).

L'échantillon récupéré subi un premier séchage à la trompe à eau pendant 6 heures avant d'être mis à l'étuve (80°C , 24 heures). Cet échantillon noté Mte-MPS, a subi les tests d'analyses chimiques XRF (dosage du soufre) et CHN (dosage du carbone), DRX, IRTF et ATG[51].



Figure.II.4 : *Montage de la manipulation de greffage du MPS sur la Mte-Na.*

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 LiB_4O_7 .

- Analyses élémentaires par CHN :

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

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

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

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

Où :

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

Θ : Angle de diffraction mesuré ou angle de Bragg.

Cette technique peut nous informer sur l'identification de la phase[52], 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 Cu-K α de longueur d'onde λ , qui comprend :

- Un tube X à anode de Cu alimenté par haute fréquence.
- Un goniomètre équipé d'un détecteur.
- Un monochromateur situé sur le faisceau diffracté permettant de sélectionner la longueur d'onde moyenne du Cu.
- Un ordinateur équipé d'un logiciel pour le pilotage du goniomètre et de dépouillement des résultats(Figure II.5).

Le faisceau de rayons X qui irradie l'échantillon est placé sur un support tournant d'un angle q autour d'un axe perpendiculaire au plan de base du goniomètre[53]. Le détecteur est un compteur à scintillation qui mesure l'intensité à la position 2Θ . Pour l'enregistrement des résultats de diffraction entre 3° et 80° (valeurs de 2Θ), nous avons utilisé un pas de 0.02 et un temps de comptage par pas égal à 1.05 seconde.



Figure II.5 : *Diffractomètre Philips X'Pert Software.*

II.2.3. B.E.T :

a) Principe :

Il consiste en l'adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'un appareil volumétrique automatisé[54]. L'augmentation progressive de la pression d'azote jusqu'à la pression de vapeur saturante suivie d'une dépression permet d'obtenir l'isotherme complet.

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

b) Conditions opératoires :

La mesure a été effectuée à 77 K sur l'échantillon Mte-Na (masse 100 préalablement dégazés à 523 °K. L'appareil utilisé dans cette technique est un absorbomètre automatique Belsorp-mini II de BELJAPAN Inc, muni de capteurs (0-133 kPa).

II.2.4. IRTF :**a) Préparation des échantillons :**

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du KBr [55] (Figure II.6), Cette technique doit être utilisée avec précaution car elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyles[56]. L'échantillon est finement broyé. On broie ainsi intimement 297 mg de KBr pur et sec avec 3 mg de produit solide. Ce mélange est comprimé sous vide (8 tonnes/cm^2) à température ambiante. On obtient une pastille solide transparente, qui sera fixée sur une cellule. Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau.



Figure II.6 : Presse pour préparation de pastille KBr.

b) Appareillage :

Les spectres IRTF de transmission et de réflexion sont enregistrés sur un appareil de marque (Shimadzu FTIR 830 spectro-photometer) sur un étendu spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} (Figure II.7).



Figure II.7 : *Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.*

II.2.5. 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(Figure II.8) .

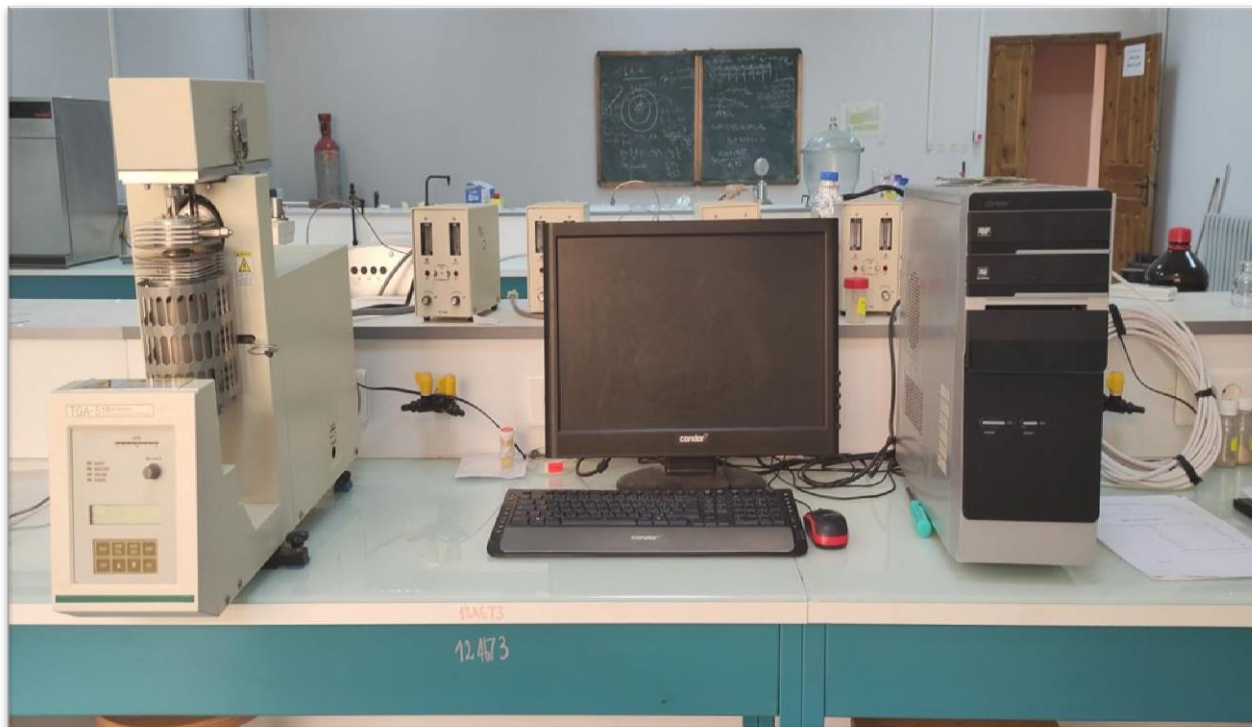


Figure.II.8 : *Analyseur thermogravimétrique Shimadzu TGA-51.*

II.3. Conclusion :

Les modes opératoires ainsi que les analyses physico-chimiques précités sont réalisables à condition que tous les facteurs favorables soient réunis à savoir :

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

L'existence d'une affinité entre le support argileux et le monomère à greffé, en conférant à l'argile une couverture adéquate de la surface par une modification surfacique.

Autrement dit, une montmorillonite possédant des groupes hydroxyles en surface (hydrophile), ne peut être greffée que par des organosilanes hydrophiles.

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

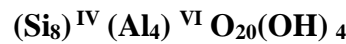
CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

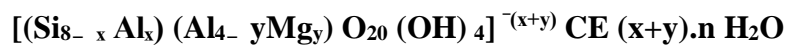
III.1. ANALYSES ELEMENTAIRES PAR FLUORESCENCE X :

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

La formule générale structurale [43] est :



La formule idéale d'une maille unitaire suit :



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

Tableau. III.1 : résultats de l'analyse élémentaire de Arg-Pur en composes oxydés :

Compositions	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Taux en %	57.02	16.84	3.11	1.52	4.95	0.39	1.11	1.46

-Calcul du taux de Si :

(Pour 100 g d'argile) :
 Masse moléculaire de SiO₂=60g
 Masse atomique de Si = 28g
 Masse atomique de O = 16g

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

$$\Rightarrow m_{\text{Si}} = (M_{\text{Si}} \cdot m_{\text{SiO}_2}) / M_{\text{SiO}_2} = (28 \times 57.02) / 60 = 26.60\text{g}$$

$$[m_{\text{Si}} = 26.60 \text{ et } m_{\text{O}} = 30.41]$$

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

Tableau III.2 : Composition chimique de l'argile Pure de MAGHNIA :

Eléments	(%) des Composés	Masse Moléculaire	Masse atomique	(%)	(%) des éléments
Si	SiO ₂ =56,13	SiO ₂ =60	Si=28	26.6	Si : 26.609 O : 30.41
Al	Al ₂ O ₃ =19,74	Al ₂ O ₃ =102	Al=27	8.91	Al : 8.91 O : 7.92
Fe	Fe ₂ O ₃ =3,42	Fe ₂ O ₃ =160	Fe=56	2.17	Fe 2.17 O : 0.933
Ca	CaO=1,6	CaO=56	Ca=40	1,08	Ca : 1.08 O : 0.43
Mg	MgO=4,03	MgO=40,3	Mg=24,3	2,98	Mg : 2.98 O : 1.96
S	SO ₃ =0,42	SO ₃ =80	S=32	0,15	S : 0.15 O : 0.234
K	K ₂ O=1,17	K ₂ O=94	K=39	0,92	K : 0.92 O : 0.188
Na	Na ₂ O=1,88	Na ₂ O =62	Na=23	1,08	Na : 1.08 O : 0.376

La formule chimique globale sera déterminée comme suit :

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

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

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

CE : Cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

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

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

Pour : 0,935 Si → 2,555 atmes do'oxygène

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

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

Donc le nombre d'atomes d'oxygène = 22

-Calcul du nombre d'atomes de Mg :

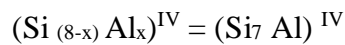
Pour : 0,935 Si → 0,1 atomes de Mg

1 Si → [0,1 / 0,935] = 0,106 atomes de Mg

8 Si → 0,106 x 8 = 0,848 ≈ 1 atome de Mg

Donc le nombre d'atome de Mg = 1 ⇒ 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

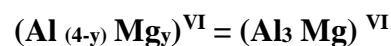
Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé comme suit :

Pour : 0,935 Si → 0,387 atomes d'Al

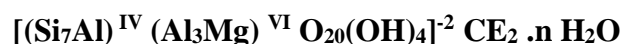
1Si → [0,387 / 0,935] = 0,41 atomes d'Al

8 Si → 0,41x 8 = 3,28 ≈ 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 Mte-Na :

Les résultats des différentes compositions chimiques centésimales des trois types d'échantillons à savoir : L'argile Pure, Mte-Na, sont regroupés dans le tableau III.3.

Dans le tableau III.4, sont données les analyses chimiques de ces échantillons.

Tableau III.3 : *Composition chimiques du Arg-Pur et Mte-Na formes oxydées*

Echantillons : → composition en (%): ↓	Arg-Pur	Mte-Na
SiO ₂	57.02	56.88
Al ₂ O ₃	16.84	17.20
Fe ₂ O ₃	03.11	02.87
CaO	01.52	00.60
MgO	04.95	03.10
SO ₃	00.39	00.35
K ₂ O	01.11	01.04
Na ₂ O	01.46	03.84

Tableau III.4 : *Résultats de l'analyse chimique forme élémentaire*

Echantillons : → Eléments en (%): ↓	Arg-Pur	Mte-Na
Si	26.6	26.54
Al	8.91	9.10
Fe	2.17	2.00
Ca	1.08	0.42
Mg	2.98	1.86
S	0.15	0.14
K	0.92	0.86
Na	1.08	2.84

III.1.3. Calcul des rapports atomique [cations / Si] avant et après séchage:

Tableau.III.5 : *Rapports atomiques [Cations/Si]*

Echantillons : → Rapport atomique : ↓	Arg-Pur	Mte-Na
Al/Si	0.334	0.342
Fe/Si	0.081	0.075
Ca/Si	0.040	0.015
Mg/Si	0.112	0.070
S/Si	0.005	0.005
K/Si	0.034	0.032
Na/Si	0.001	0.107

III.2. Analyse élémentaire par CHN:

III.2.1. Taux de Carbone dans La Mte-MPS :

Le test CHN à donnè un % de carbone ègale à 0.97

III.2.2. Interprétations des résultats:

Grace aux résultats de l'analyse chimique, les compositions des montmorillonitesavant et après le greffage ont pu être déterminées. Il est à noter que :

Une comparaison entre l'argile Pure et la montmorillonite sodique montre qu'il y a un grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, exception faite pour la valeur de Na_2O qui a augmentée de (1.46 à 3.84%), Cela veut dire que la montmorillonite est présente dans l'argile pure en fort pourcentage, et que le sodium n'a joué que le rôle de cation compensateur. La nature des cations échangés est confirmée par les valeurs des rapports atomique [Cations / Si].

Les résultats obtenus par CHN montre la présence du C du MPS dans la Mte après le greffage.

Les mêmes résultats nous ont révélés la présence du C avec un taux de 0.97% chez la Mte-MPS. Cette augmentation est tout à fait logique puisque le greffage du silane MPS et qui contient dans sa structure des fonctions méthyles et la fonction propyl. Ceci prouve que le greffage par le MPS ont vraiment eu lieu.

III.3. Diffraction des rayons X :

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

III.3.1.Resultats :

L'examen du diffractogramme de l'échantillon Arg-Pur, (Figure III.1), conduit au résultats donnés par le tableau III.6.

Tableau III.6: valeurs des différentes raies caractéristiques de l'Arg-Pur

N° du Pic →	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
2θ	5,96	19,80	20,72	21,82	26,68	34,97	39,40	50,06	54,78	61,87	70,30	73,37
θ	2,98	9,9	10,36	10,91	13,34	17,48	19,70	25,03	27,39	30,93	35,15	36,68
Hkl	001	110	/	/	/	006	/	200	/	042	/	070
d(Å)	14,79	4,47	4,28	4,06	3,33	2,56	2,28	1,82	1,67	1,52	1,33	1,28
Nature	Mte	Mte	F	F	Q	Mte	Q	Mte	Q	Mte	C	Mte

Mte: Montmorillonite

Q: Quartz

F: Feldspath

C: Cristobalite

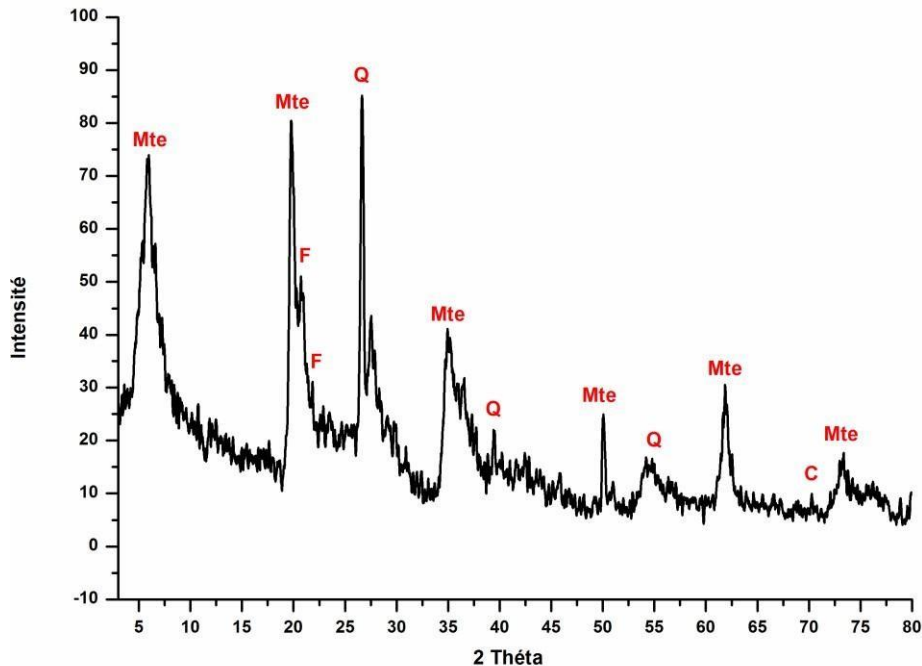


Figure.III.1: diffractogramme de rayon X de Arg-Pur.

III.3.2: Interpretation

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

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

Une remarque très important mérite d'être cite: Malgré les différents traitement s qu'a subi l'Arg-Pur (purification, sodification et greffage), les principales raies n'ont pas été modifiées. Nous pouvons donc dire que : le greffage par un organosilane ne peuvent conduire à un changement significatif da la structure du minéral. Le tableau III .7 regroupe les différentes raies caractéristiques obtenues par DRX de tous les échantillons testés. On signale en premier

lieu la réapparition sur les trois diffractogramme de la raies à $2\Theta = 20^\circ$, correspondant à $d_{hkl} = d_{001}$ qui est caractéristique de la montmorillonite.

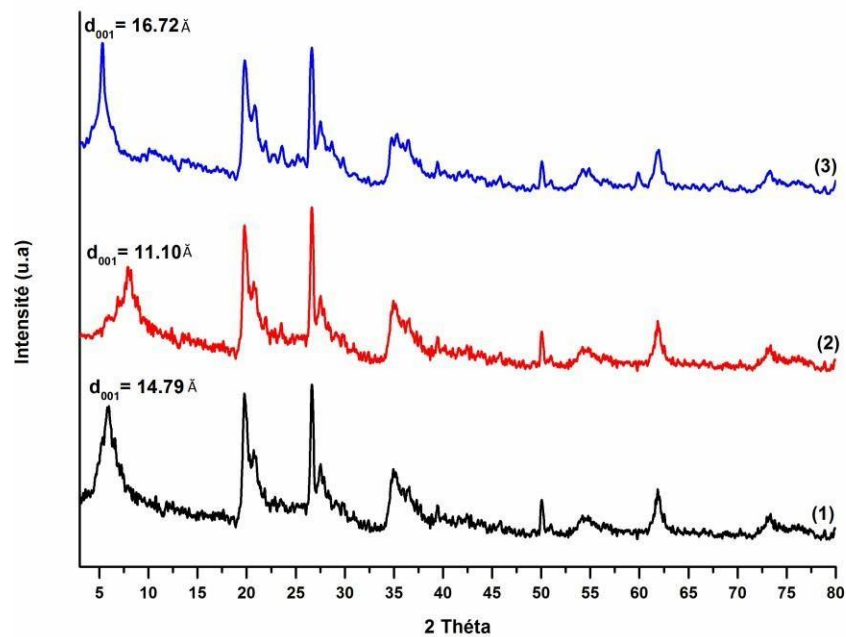


Figure III.2: *Diffractogramme de rayon X de:Arg-pur(1),Mte-Na(2),Mte-MPS(3).*

L'examen du tableau III .7 montre clairement la présence de la majorité des raies apparues initialement sur le diffractogramme de l'échantillon de départ, mais avec toujours une légère variation de la valeur de 2Θ , faisant déplacer la position de la raies soient aux petites ou aux grandes valeurs angulaires. Ceci est dû principalement au différent traitement qu'a subi l'Arg-Pur, avec toutefois une conservation de la structure, comme on vient de le mentionner ci-dessus.

Tableau III.7 : Valeurs des différentes raies caractéristiques obtenues par DRX des trois échantillons sèches sous étuve à 80°C pendant 24h.

Arg-Pur			Mte-Na			Mte-MPS		
2 Θ	d(Å)	hkl	2 Θ	d(Å)	hkl	2 Θ	d(Å)	hkl
5,96	14,79	001	7,90	11,17	001	5,31	16,62	001
19,80	4,47	110	19,80	4,47	110	19,80	4,47	110
20,72	4,28	/	20,72	4,28	/	20,83	4,26	/
21,82	4,06	/	26,64	3,34	/	23,60	3,76	/
26,68	3,33	/	27,53	3,23	/	26,64	3,34	/
34,97	2,56	006	34,96	2,56	006	27,53	3,23	006
39,40	2,28	/	36,54	2,45	/	35,34	2,53	/
50,07	1,82	200	39,40	2,28	200	39,42	2,28	200
54,78	1,67	/	50,06	1,82	/	50,04	1,82	/
61,87	1,52	042	54,19	1,69	042	54,26	1,68	042
70,30	1,33	/	61,85	1,49	/	61,16	1,51	/
73,37	1,28	070	73,36	1,28	070	73,32	1,29	070

III.3.3. Evolution des distances interfoliaires

a) Résultats :

Les différentes valeurs des distances interfoliaires (d_{001}) sont regroupées dans le tableau III.8.

Tableau.III.8 : Valeurs des d_{001} (Å) (Echantillons séchés sous étuve à 80°C, 24h).

Échantillon ↓	2θ	d_{001} (Å)	Diffractogramme N°
Arg-Pur	5,96	14,79	(1)
Mte-Na	7,90	11,17	(2)
Mte-MPS	5,31	16,62	(3)

b) Interprétation :

Nous pouvons constater au premier lieu que l'Arg-pur possède un d_{001} qui est supérieur à celui de la Mte-Na, ce qui est bien sûr logique, puisque qu'au cours des opérations de substitutions des ions Magnésium(Mg^{2+}), Fer(Fe^{3+}), Calcium(Ca^{2+}), par les ions de Sodium(Na^+) et de lavages de teste d'absence de chlore figure II.1

Le diffractogramme relatif au échantillon Mte-MPS affiche de $d_{001} = 16.77$ Å. Ces évolutions nous prouve clairement que :

L'augmentation du d_{001} à 16.77 Å est en faveur du greffage du Mte-MPS qui a eu lieu entre les feuillets de la Mte-Na. Il est bien connu que le silane MPS réagit avec les silanols de bords pour établir des liaisons covalentes Si-O-Si .

Or, quand il est ajouté en forte concentration, une partie des molécules de ce silane s'hydrolysent avec l'eau d'hydratation interfeuillets et devient des silanols réagissant à leurs tours avec les hydroxyles des octaèdres de surface créant ainsi des ponts siloxanes par condensation et faisant augmenter le d_{001} .

III.4. Infrarouge a transformée de fourrier:

a) Résultats:

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRTF de l'Arg-Pur sont regroupés dans le tableau III.9 et le spectre correspondant est donné par la figure III.3.

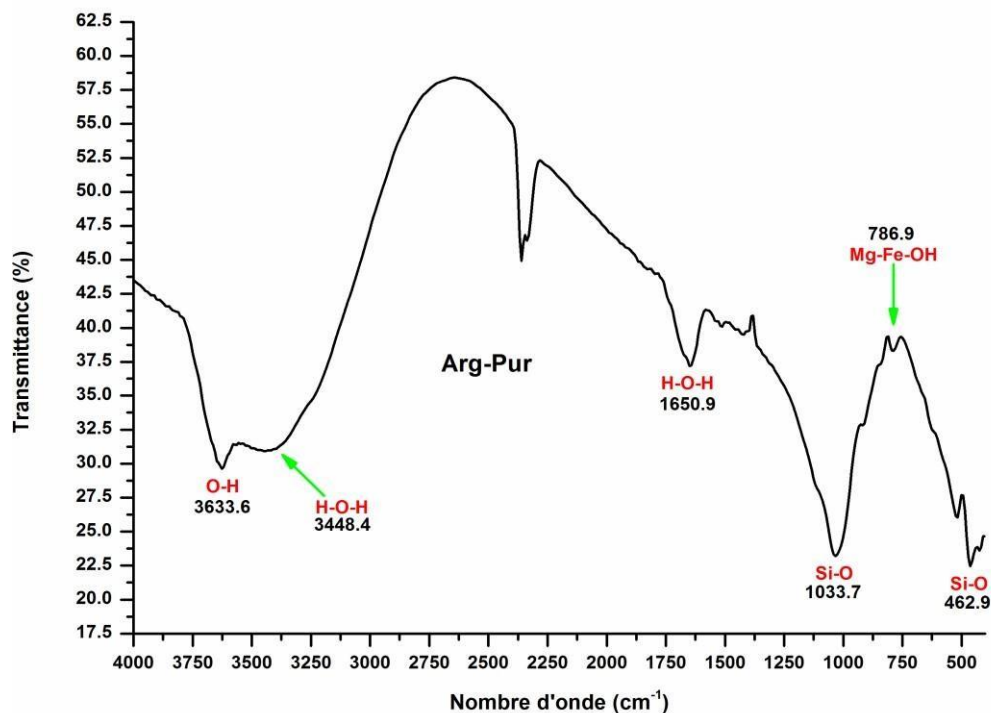


Figure III.3: Spectres IRTF de l'Arg-Pur.

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

Echantillon	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Attributions
Arg-Pur	3633.6	Vibrations OH de constitution.
	3448.4	Déformation H-O-H eau adsorbée
	1650.9	Vibration H-O-H eau adsorbée
	1033.7	Déformation Si-O
	786.9	Vibration Mg-Fe-OH
	462.9	Vibration Si-O

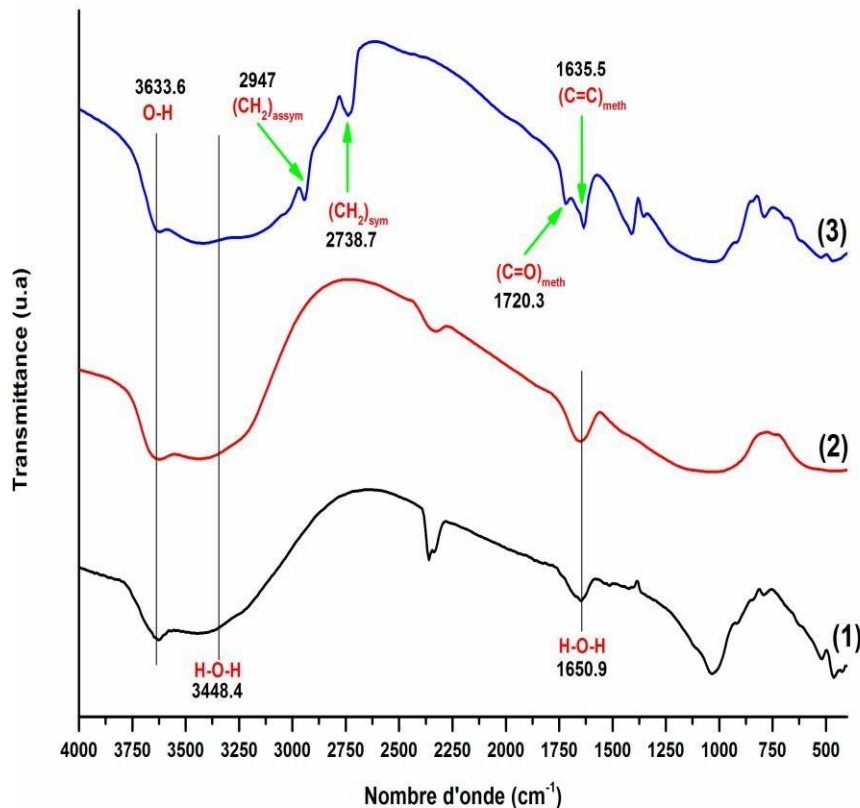


Figure III.4: Spectres IRTF de l'Arg-Pur(1), Mte-Na(2), Mte-MPS(3)

b) Interprétation :

Dans le spectre de la Mt-MPS (Figure III.4) la majorité des bandes de l'Arg-Pur étaient préservées, mais avec apparition de nouvelles bandes sous formes d'épaulements à 2954.7cm^{-1} et 2854.4cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH_2 présents dans la structure de MPS. En comparaison avec le spectre de la Mte-Na, on peut remarquer la réduction des intensités des bandes à 3448.4cm^{-1} et 1650.9cm^{-1} des OH de l'eau d'hydratation, prouvant le caractère hydrophobe de la Mte-MPS.

On peut qualitativement évaluer le greffage à partir de la bandes situées à 1720cm^{-1} et 1635.5cm^{-1} attribuées respectivement aux (C=O) et (C=C) du méthacrylate. De plus, les intensités plus élevées des bandes d'absorption à 2947 et 2738.7cm^{-1} ont également été observées, ce qui implique que le MPS a été greffé avec succès sur les silanol des bords des feuilles et sur les surfaces de la montmorillonite [60]. Ces résultats nous laissent avancer une organo-modification de la montmorillonite par un silane. La diminution significative de l'intensité de la bande à 3633.6cm^{-1} dans la Mte-MPS, attribuée aux OH des silanols de bordures des tétraèdres et aux OH des aluminols des octaèdres, peut être expliquée par la

conversion de ces silanol en Si-O-Si lors du greffage avec le silane, ceci constitue une autre confirmation en faveur du greffage. Une deuxième diminution de l'intensité de la bande à 1635.5 cm^{-1} a été également observée, ce qui implique une diminution de la teneur en eau et un passage de la surface de la montmorillonite de son aspect hydrophile à un caractère hydrophobe.

III.5. ATG :

a) Résultats :

Tableau.III.10 : Résultats des ATG de l'Arg-Pur (a), la Mte-Na (b) et la Mte-MPS (c).

	Arg-Pur (a)	Mte-Na (b)	Mte-MPS (c)
1^{ère} variation	<u>30 – 120°C</u>	<u>30 – 120°C</u>	<u>30 – 120°C</u>
Perte en masse (%)	03.34	05.79	0.54
2^{ème} variation	--	--	<u>210 – 550°C</u>
Perte en masse (%)	--	--	43.27
3^{ème} variation	<u>600 – 750°C</u>	<u>600 – 750°C</u>	<u>600 – 750°C</u>
Perte en masse (%)	02.49	02.58	03.09

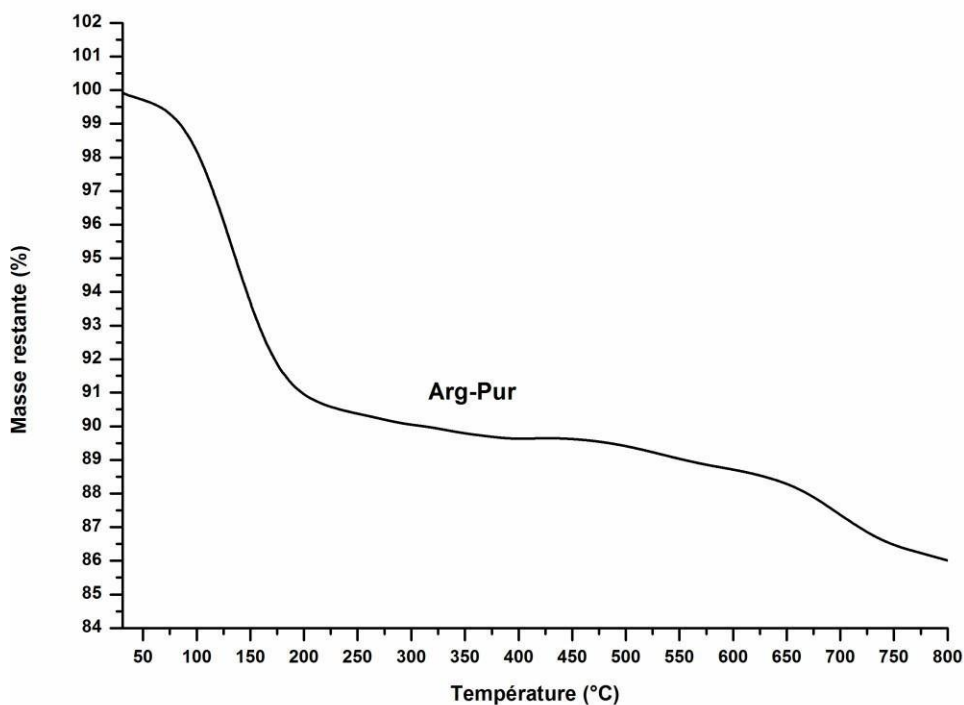


Figure.III.5 : Thermogramme (TG) de l'Arg-Pur (a)

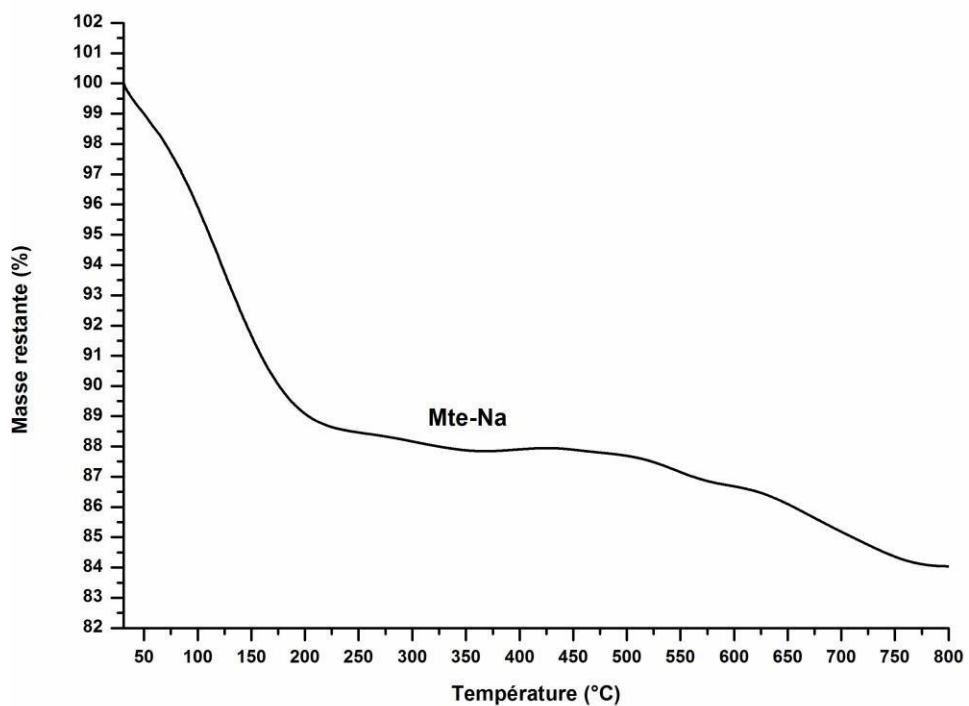


Figure.III.6 : Thermogramme (TG) de la Mte-Na (b)

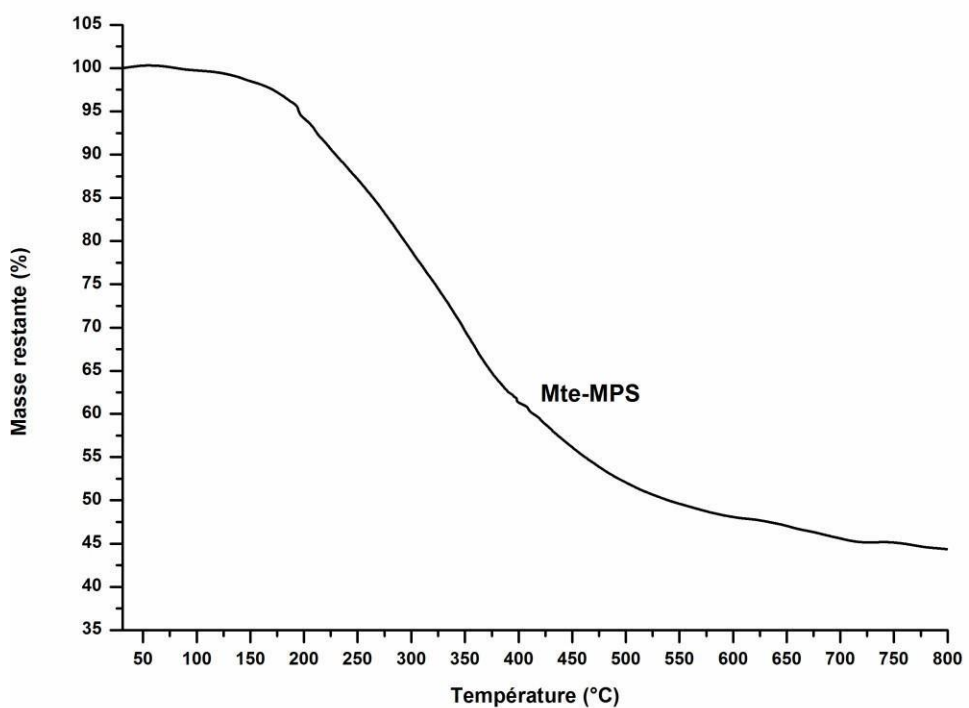


Figure.III.7 : Thermogramme (TG) de la Mte-MPS (c)

b) Interprétation :

Le thermogramme (TG) de l'Arg-Pur (Figure.III.5) révèle deux étapes de dégradations. La première perte de masse est localisée dans l'intervalle de température 30 – 120°C, avec une perte évalué à 03.34% attribuée à la désorption de l'eau physisorbée et à la déshydratation des cations interlamellaire. Le deuxième intervalle de température (600 – 750°C) affiche une perte en masse évaluée à 02.49 % attribuée à la déshydroxylation des aluminosilicates des feuillets. Tableau.III.10 (a).

Le thermogramme (TG) de la Mte-Na de la (Figure.III.6) a également révélé deux types de pertes de masses. La première est localisé dans l'intervalle de température 30 – 120°C, évaluée à 05.79 % attribuée à la désorption de l'eau physisorbée et à la déshydratation des cations interlamellaire. Le deuxième intervalle est (600 – 750°C) affiche une perte en masse évaluée à 02.58 % attribuée à la déshydroxylation des aluminosilicates des feuillets. Tableau.III.10 (b).

La perte de masse affichée par la Mte-Na dans l'intervalle (30-120 ° 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⁺ par rapport aux cations (Ca²⁺, Mg²⁺ et K⁺). Il est à rappeler que le Na⁺ possède un nombre élevé de solvatation variant entre 4 et 8.

Le thermogramme (TG) de la Mte-MPS de la (Figure.III.7) présente trois types de dégradations. La première perte de masse se situe dans l'intervalle (30 – 120°C), la seconde (210 – 550°C) et la dernière (600 – 750°C) évaluées respectivement à 0.54 %, 43.27 % et 03.09% , correspondant à la libération de l'eau physisorbée, à la décomposition du MPS et au phénomène de la déshydroxylation. Tableau.III.10 (c).

Le taux 0.54 % est inférieur aux valeurs affichées par les deux premiers échantillons (03.34% et 05.79 % respectivement) dans le même domaine de température, ceci est une indication d'une diminution de la teneur de l'eau adsorbée en intercouche de la montmorillonite et confirme le greffage du silane dans l'espace interlamellaire de la Mte-Na, donnant ainsi, une certaine hydrophobie à la surface argileuse, à cause de la présence de composés organique (propylméthacrylate) apolaires.

III.6. B.E.T :

a) Résultats :

Nous avons effectué un test B.E.T sur la Mt-Na, qui va nous permettre de calculer sa Sp en m²/g, car le silane a été greffé sur cet échantillon.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau.III.11 et le tracé B.E.T est donné par la Figure.III.8.

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

$(P/P_0).10^2$	$(P/V(P_0-P)).10^2$
2.935	0.1827
8.354	0.487
13.417	0.7748
18.049	1.0488
22.544	1.3331
26.581	1.5962

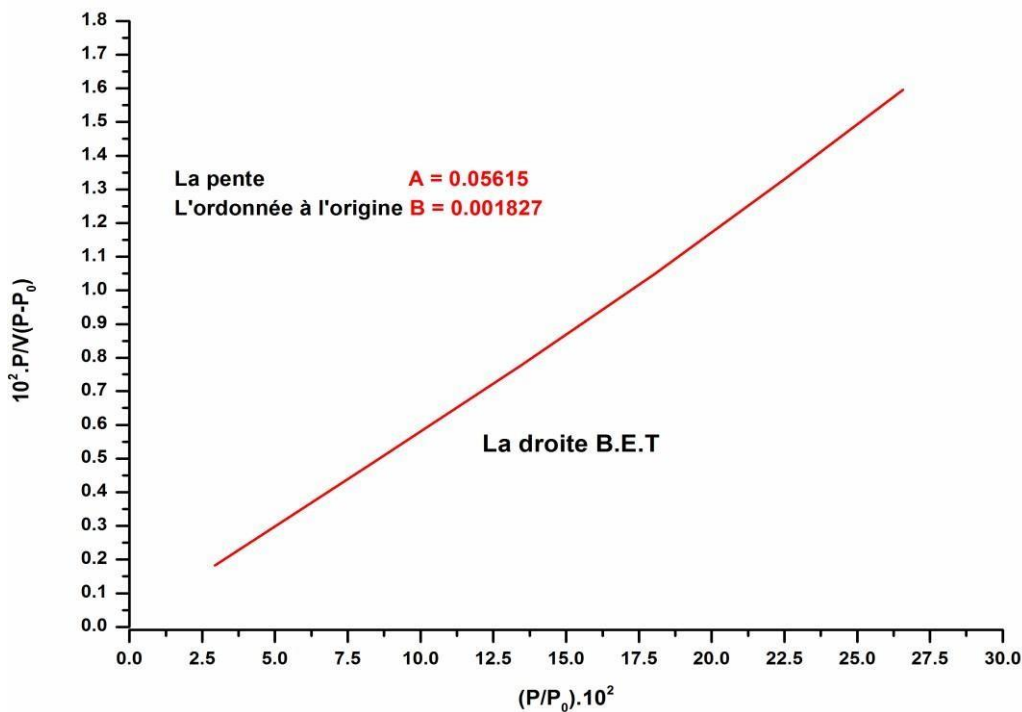


Figure III.8 : Tracé B.E.T de la Mt-Na

b) **Détermination de la Sp de la Mt-Na :**

La droite de la **Figure.III.8** présente une pente **A= 0.05615** et une ordonnée à l'origine **B = 0.001827**, et en se basant sur la formule (**Chapitre I**):

$$Sp \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.35 \cdot V_m$$

$$\text{Avec } V_m = 1 / (A+B) = 17.24$$

$$\text{Donc : } Sp = 75.03 \text{ m}^2\text{/g.}$$

III.7. Détermination du taux de greffage à partir des fractions des sites couverts :

Le taux de greffage est le rapport de la fraction des sites couverts (F_c) ou la quantité de silanes fixés en $\mu\text{mol/m}^2$ sur la concentration de silanol $[\text{Si-OH}]$ en $\mu\text{mol/m}^2$ [11].

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

La concentration en silanol $[\text{Si-OH}]$ est estimée à $3.3 \mu\text{mol/m}^2$ calculée sur la base de 2 sites/nm² de groupements hydroxylés de type silanol $\equiv\text{Si-OH}$ [31].

La fraction de site couvert ou la quantité de silane fixée sur le support argileux peut être calculé à partir de l'équation de Berendson [46].

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

Où :

Sp : Surface spécifique de l'échantillon à greffer = **75.03 m²/g**

N_c : Nombre de carbone dans la molécule de silane liée = **7**.

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

% C : Pourcentage de carbone de l'agent de couplage dans l'échantillon = **0.97 %**

Ce qui nous donne :

$$F_c = 1.58 \mu\text{mol/m}^2$$

Soit :

$$\% \text{ Gr} = F_c / [\text{Si-OH}] = 1.58 / 3.3 = 0.478$$

Donc :

$$\% \text{ Gr} = 47.8 \%$$

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

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

Pour aboutir à cette fin, nous avons travaillé sur trois types d'échantillons à savoir, l'argile Pur, la montmorillonite sodique et la montmorillonite greffée par le MPS.

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

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

Nous avons voulu connaître les modifications que peut apporter le greffage sur cette argile. L'analyse élémentaire de la Mte-Na montre que le cation Na^+ n'a joué que le rôle de cation compensateur de la charge négative excédentaire

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

$$d_{001} (\text{Mte-Na}) < d_{001} (\text{Arg-Pur}) < d_{001} (\text{Mte-MPS})$$

La Mte-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 bivalents hydratés. et qui est inférieur à celui de la Mte-MPS, ce qui prouve que le greffon se trouvait dans l'espace interfoliaires faisant croître son d_{001} .

La technique IRTF effectuée sur les trois échantillons nous confirmée la présence de bandes attribuées aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH₂ de la chaîne alkyle respectivement à 2947 cm⁻¹ et 2738.7 cm⁻¹. On a pu également évaluer qualitativement

le greffage à partir de la bande située à 1635.5 cm⁻¹ attribuée à la fonction alcène C=C du MPS.

Le taux de greffage a également pu être calculé, en se basant sur les résultats de l'analyse élémentaire et celui de la surface spécifique de la Mte-Na obtenu par la technique B.E.T et qui était de l'ordre de **47.8%**.

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [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] P.B.Emerson, S.L.Mariana, B.A.Isabelle et al. Partially exchanged organophilic bentonites Part II. Phenol adsorption. *J. Therm. Anal. Calorim.* 105 (2011) 915–920.
- [4] 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.
- [5] L.Lei, X.Xiaoxuan. Polystyrene nanocomposites with improved combustion properties by using TMA-POSS and organic clay. *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 (2016) 743–749.
- [6] 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.
- [7] P.Wang, F.Yang, Z.Cai. Synergistic effect of organo-montmorillonite and DOPO-based oligomer on improving the flame retardancy of epoxy thermoset. *J. Therm. Anal. Calorim.* 128 (2017) 1429–41.
- [8] 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
- [9] Z.H.Li, R.S.Bowman. Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals. *Environ. Eng. Sci.* 15 (1998) 237–245.
- [10] Y.X.Zhang, Y.Zhao, Y.Zhu et al. Adsorption of mixed cationic-nonionic surfactant and its effect on bentonite structure. *J. Environ. Sci.* 24 (2012) 1525–1532.
- [11] M.Tuchowska, B.Muir, M.Kowalik et al. Sorption of molybdates and tungstates on functionalized montmorillonites: Structural and textural features. *Materials.* 12 (2019) 2253.
- [12] A.Melouki, S.Terchi, D.Ouali et al. Preparation of new copolymer (polystyrene/TMSPM grafted on DDA-fractionated algerian montmorillonite) hybrid organoclay by radical copolymerisation : Structural study, thermal stability and hydrophobicity area. *Journal of thermal analysis and calorimetry.* Doi.org/10.1007/s10973-021-10935-8. (2021) 12-20
- [13] N.N.Herrera, J.M.Letoffe, J.L.Putaux et al. Aqueous dispersions of silane functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. *Langmuir.* 20 (2004) 1564-1571.
- [14] P.Zorica, K.TomicLazar, N.Natasa et al. Thermal investigation of acetochlor adsorption on inorganic and organic modified montmorillonite. *J. Thermal. Anal. Calorim.* 123 (2016) 2313-2319.
- [15] Z.H.Zhang, T.S.Li, F.Yang et al. Montmorillonite clay catalysis XI¹: Protection and Deprotection of Hydroxyl Group by Formation and Cleavage of Trimethylsilyl Ethers Catalysed by Montmorillonite K-10. *Synthetic Communications.* 28 (1998) 3105-3114.
- [16] M.Ogawa, S.Okutomo, K.Kuroda. Control of interlayer microstructures of layered silicate by surface modified cation with organochlorosilanes. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998). 7361-7362.

- [17] P.T.Bertuoli, D.Piazza, L.C.Scienza et al. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 46–51
- [18] M.Park, I.K.Shim, E.Y.Jung et al. Modification of external surface of laponite by silane grafting. *J. Phys. Chem. Solids.* 65 (2004) 499-501.
- [19] S.Weï, H.Hong Ping, Z.Jian Xi et al. Preparation and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acid-activated montmorillonite. *Chinese Sci Bull.* 54 (2009) 265-271.
- [20] D.Romanzini, V.Piroli, A.Frache et al. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 550-557.
- [21] L.Su, Q.Tao, H.He et al. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *J. Colloid. Interf. Sc.* 391 (2013) 16-20.
- [22] HARRAT, M. (2007). Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt (Doctoral dissertation, Université de Ouargla-Kasdi Merbah).
- [23] Boucard, S. (2004). Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires: contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [24] 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).
- [25] Gaboriau, H. (1998). Propriétés des bentonites. In *Etanchéité par géosynthétiques bentonitiques: état de l'art* (pp. 1-30).
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Grim, R. E. (1968). *The Clay Mineralogy* 2nd edition Mac Graw Hill. New York, 596.
- [29] 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 Béjaïa, 2005/2006.
- [30] Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (Eds.). (1997). *Rock-forming minerals: single-chain silicates*, Volume 2A. Geological Society of London.
- [31] U. Hofmann, K. Endel, and D.Wilm, *Zeit.F. Krist.*102, 1940.
- [32] C.E. Marshal, *Z.F. Krist.*, 91A , 1935.
- [33] Hendricks, S. B. (1942). Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *The Journal of Geology*, 50(3), 276-290.
- [34] C.H. Edelman and J.Favejee , *Z.F. Krist*, 102, 1940.
- [35] Hofmann, U., Endell, K., & Wilm, D. (1933). Kristallstruktur und quellung von montmorillonit. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 86(1-6), 340-348.

- [36] U. Hofmann, *Zéolit. Crist.* 98A, 299, 1937.
- [37] E. Marshall *Zéolit. Crist.*, 91A, 443, 1937.
- [38] B. Hendricks, *J. Geol.* Vol. 50, 279, 1942. London.
- [39] H. Edelman, L. Favejee, *Zéolit. Crist.* 102A, 417, 1940.
- [40] G. Berger, *Jour. Chem.* Vol. 38, 42, 1941.
- [41] Mc. Connel, *Am. Minéral.* Vol. 35, 166, 1950.
- [42] R.C. Mackenzi, the montmorillonite differential thermal curve. 1957, 14-15.
- [43] M. Boutehala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée. Application à la conduction ionique. Thèse de magister 1992, 175. Université de sétif .
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] Azzouz, F. Z. (2006). Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen. Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen-Algérie.
- [47] Salles, F. (2006). Hydratation des argiles gonflantes: séquence d'hydratation multi-échelle et détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [48] Bouna, L. (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux (Doctoral dissertation).
- [49] B. Velde. *Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment"* Ed Springer, 1995, 8 - 41p.
- [50] A.Melouki. Etude du greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymérisation radicalaire. Thèse de Doctorat. 2021 pages 21-25
- [51] A.Melouki, S.Terchi, D.Ouali. Grafting of 3 Mercaptopropyl triethoxysilane onto Dodecylammonium Intercalated Algerian Montmorillonite; Characterizations and Application for Synthesis of Polystyrene/organoclay Hybrid Material by Radical Polymerization. *Journal of new technology and materials*, Vol. 11, N°01 (2021) 10-18.
- [52] H. DIOT, J.L. BOUCHEZ & P. LAUNEAU, Modélisation 3D en cisaillement simple Du Développement de l'orientation Préférentielle de Forme dans les suspensions solides. Atelier/Workshop ,Structure interne et comportement des suspensions concentrées.
- [53] Barrer, R. M. (1978). Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves.
- [54] J. H. Purnell, pillared layered structures, England. 1990, 110.
- [55] J. W. Ward, *Zéolites chemistry and catalysis*, 1976, 216.
- [56] Marme, F. (1995). Synthèse et caractérisation de solides acides à base de matériaux lamellaires ou mésoporeux (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [57] M.Stocker O.H.Elested ,elsevier science B.V.Vol.8,61,1994.
- [58] Van der Marel, H. W., & Beutelspacher, H. (1976). Atlas of infrared spectroscopy of

- clay minerals and their admixtures. Elsevier Publishing Company..
- [59] C.Louchoux ,X.Coqueret , Europ. Polymer . Jour. Vol.24,71 ,1988
- [60] Unger, K. K. (1979). Porous silica. Elsevier.
- [61] Khalil, M. (1986). Interaction d'espèces ioniques avec la surface d'une silice greffée apolaire: leur influence en chromatographie en phase liquide (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [62] J.W.De Hann, H.M.Van Den Bogact , J.J.Ponjée,L.J.M.Van De Ven, Jour.Coll. Inter,Sci .Vol.110(2),591 ,1986.
- [63] A.Melouki. Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériaux hybride organo-minéral. Polymérisation in-situ dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite intercalée par Al13 . Thèse de Magister, p39, 1998.
- [64] M.Chaimberg, R.Parnas, Y.Cohen, Jour. Appl. Appl. Polym.Soc. Vol 37, 2921, 1989.
- [65] Van der Marel, H. W., & Beutelspacher, H. (1976). Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Publishing Company..
- [66] Nyquist, R. A. (2001). Interpreting infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance spectra. Academic Press.

Résumé :

Le choix d'une argile comme support est motivée par plusieurs avantages, parmi eux, on peut citer sa disponibilité sous morphologie contrôlée, tel que la taille et la forme de ses particules, sa porosité et sa surface spécifique. Elle est également stable vis-à-vis de nombreux agents chimiques tel que les silanes qui peuvent fonctionnaliser sa surface par greffage. Ces silanes appelés également agents de couplages peuvent réagir sur le support argileux de la montmorillonite en établissant des liaisons covalentes Si-O-Si (Ponts siloxane résultat de la réaction entre les alkoxy du silane et les silanol de la montmorillonite). C'est pour cela qu'on était motivé à étudier le greffage d'un silane porteur d'une fonction méthacrylate sur une montmorillonite sodique. Le taux de greffage est un paramètre très important à déterminer. Cette étude nécessite une maîtrise de la méthodologie de greffage sur les supports argileux et la maîtrise des analyses physico-chimiques à savoir l'analyse élémentaire, DRX, IRTF et l'ATG.

Mots clés : Montmorillonite, Argile greffée, Silanes, Sodification, Taux de greffage.

Abstract :

The choice of a clay as a support is motivated by several advantages, among them, one can quote its availability under controlled morphology, such as the size and the shape of its particles, its porosity and its specific surface. It is also stable with respect to numerous chemical agents such as silanes which can functionalize its surface by graffiti. These silanes, also called coupling agents, can react on the argillaceous support of montmorillonite by establishing covalent Si-O-Si bonds (siloxane bridges resulting from the reaction between the alkoxy of the silane and the silanols of the montmorillonite). This is why we were motivated to study the grafting of a silane carrying a methacrylate function on a sodium montmorillonite. The grafting rate is a very important parameter to determine. This study requires mastery of the grafting methodology on clay substrates and mastery of physico-chemical analyzes, namely elemental analysis, XRD, IRTF and ATG.

Keywords: Montmorillonite, Grafted clay, Silanes, Sodification, Grafting rate.