

**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 CMIMIE**

**N°:**



**DOMAINE : SCINCES DE LA MATIERE**

**FILIERE : CHIMIE**

**OPTION : CHIMIE ORGANIQUE**

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

**Par:**

**Seghiri Barkahom**  
**Refice Oumbarka**

**Intitulé:**

**ETUDE DU GREFFAGE DU TRIETHOXYSILYLPROPANETHIOL**  
**SUR UNE MONTMORILLONITE ORGANOPHILE**

**Soutenu le : 12 juin 2022**

**Devant le jury composé de :**

<b>Dr. REFFAS Abdelbaki</b>	<b>Université Mohamed Boudiaf M'sila</b>	<b>Président</b>
<b>Dr. MELOUKI Azzedine</b>	<b>Université Mohamed Boudiaf M'sila</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Dr. DEBIH El-Hadi</b>	<b>Université Mohamed Boudiaf M'sila</b>	<b>Examineur</b>

**Année universitaire :2021/2022**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

« قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ »

(صدق الله العظيم)

البقرة. الآية (32)

## Remerciements

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

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

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

*On tient à remercier le Docteur **Abdelbaki Reffas**, Professeur à l'université Mohamed-Boudiaf, M'sila d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.*

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

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

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

*Merci à vous tous*

## Dédicaces

الحمد لله خالق الانوار و جاعل الليل و النهار، ثم الصلاة و السلام على سيدنا وحبينا محمد صلى الله عليه وسلم

نشكر الله الذي وفقنا لانجاز هذا العمل ولم نكن لنصل لولا فضله علينا اما بعد:

من دواعي الفخر والاعتزاز اهدي ثمرة جهدي الى ملاكي في الحياة، ونبع الحنان الى من كان دعاؤها سر نجاحي "امي

الغالية"، الى النفس التي صنعت طموحي ودفعت بي الى طريق النجاح و علمني ان ارتقي سلم الحياة "ابي العزيز"

ادامكم الله تاجا فوق رأسي وأطال الله في عمركما

الى القلوب الطاهرة و النقية الى من انارو عتمة الليالي "اخوتي "

اليكم احبتي أزف عملي هذا، عائلتي الكريمة "عائلة صغيري و عائلة مهني"

الى القلوب الصادقة الى من تذوقت معهم أجمل اللحظات "صديقاتي و اخواتي" أدامكم الله وأدام محبتنا

الى كل من علمني حرفا وأخذت منه علما نافعا "اساتذتي الأفاضل "

\*صغيري بركاهم\*

## Dédicace:

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، ثم الصلاة والسلام على رسولنا الحبيب محمد صلى الله عليه وسلم

اللهم لك الحمد حتى ترضى ولك الحمد اذا رضيت ولك الحمد بعد الرضى، اما بعد:

الى قرة عيني، الى من جعلت الجنة تحت قدميها، الى التي حرمت نفسها واعطتني، ومن نبع حنانها سقتني

الى من وهبتني الحياة "أمي العزيزة "

الى من يزينني انتسابا له فخرا واعتزازا، الى من وضع تعبها سلاحا لي من اجل ان يراني في ارقى الدرجات

"والذي العزيز " أدامكم الله لي و رزقني بركما ان شاء الله

الى الذين وضعت معهم أخلاق العفة و عشت معهم تحت سقف واحد، الى من شاركوني أفراحي و أحزاني و يليح بذكراهم

فؤادي " اخوتي " أدامكم الله السند الثابت لي

الى كل الأهل والأقارب، الى عائلتي "ارفيس وبن قسمية"

الى من سرنا سويا و نحن نشق الطريق معا، الى من تكاتفنا يدا بيد و نحن نقطف زهرة تعلمنا، الى من عشت معهم اجمل

الذكريات "صديقاتي بنكهة أخوات" جعلكم الله الأقرب لي دائما

الى التي شاركتني عناء اعداد المذكرة صديقتي الغالية "صغيري بركاهم و عائلتها "

الى من علموني حروفا من ذهب وكلمات من درر وأجلى عبارات في العلم، الى من صاغولي من فكرهم منارة

تنير لنا مسيرة العلم "اساتذتي الكرام"

\*ارفيس امباركة\*

## SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS.....	I
LISTES DES FIGURES .....	II
LISTE DES TABLEAUX .....	IV
LISTE DES SCHEMAS .....	V
INTRODUCTION GENERALE .....	7

### CHAPITRE I

#### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Présentation des argiles .....	11
I.1.1. Historique .....	11
I.1.2. Généralités .....	11
I.1.3. Minéralogie des argiles .....	11
I.1.4. Classification des minéraux argileux .....	12
I.1.5. La montmorillonite.....	13
I.1.6. Structure de la montmorillonite.....	15
a) Structure selon Hofmann-Endel et Wilm .....	15
b) Hypothèse de Edelman –Favejee.....	16
I.1.7. Définition de bentonite .....	16
I.1.8. Les feuillets .....	17
I.1.9. Composition chimique de quelques bentonite .....	18
I.1.10. Formule chimique de la montmorillonite surfaces spécifique ...	19
I.1.11. Utilisation des montmorillonites naturelles .....	20
I.2. Propriété des argiles .....	20
I.2.1. Modification des argiles .....	20
I.2.2. Caractéristiques physiques des argiles lamellaires .....	21
I.2.2.1. Charge des surfaces argileuses .....	21
I.2.2.2. Charge permanente .....	21
I.2.2.3. Charge variable .....	21

I.2.3. Capacité d'échange cationique .....	22
I.2.4. Surface spécifique .....	22
I.2.5. La densité de charge spécifique $\sigma$ .....	23
I.2.6. Capacité d'hydratation .....	24
I.2.7. Propriétés de gonflement.....	24
I.2.8. Formation de tamis moléculaire.....	25
I.2.9. Propriété des smectites .....	25
I.3. Caractérisations physico-chimiques des montmorillonites .....	25
I.3.1. Analyse élémentaire .....	25
I.3.2. La diffraction des rayons X .....	26
I.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	26
I.3.4. Détermination de la surface spécifique par B.E.T.....	27
I.3.5. Sites réactifs des montmorillonites .....	29
I.4. Les surfactants .....	29
I.4.1. Définition de surfactants.....	29
I.4.2. Classification des tensioactifs.....	30
a) Les tensioactifs anioniques.....	30
b) Les tensioactifs cationiques.....	30
c) Zwitterioniques.....	31
d) Les tensioactif non ionique.....	31
I.4.3. Le traitement des argiles avec un tensioactif cationique .....	32
a) Méthodes « batch » .....	32
b) Préparation par micro-ondes .....	33
I.5. Modification par réaction d'échange cationique.....	33
I.6. Modes d'organisations des chaines alkyles.....	34
I.7. Modification organophiles des argiles.....	35
I.7.1. Intercalation .....	35

I.7.2. Intercalation par les alkylammoniums.....	36
I.8. Greffage d'organosilane .....	37
I.8.1. Fonctionnalisation .....	37
I.8.2. Modifications surfaciques .....	38
I.8.3. Silanes .....	38
I.8.4. Définition d'un organosilane .....	39
I.9. Modification par un monomère .....	39
I.10. Identification du greffage .....	40
I.11. Evaluation de la fraction de sites couverts .....	42

## **CHAPITRE II**

### **MATERIELS ET METHODES**

Introduction.....	42
II.1. Préparation des échantillons .....	42
II.1.1. Purification de l'argile brute .....	43
II.1.2. Sodification de l'argile purifiée:.....	43
a) Mode opératoire .....	45
b) Illustrations schématiques .....	45
II.2.3. Montmorillonite sodique modifiée par le TMTDA .....	45
a) Mode opératoire .....	45
b) Illustrations schématiques .....	46
II.1.4. Greffage de TESPSH sur la Mt-TMTDA .....	47
II.2. Analyses physico-chimiques.....	47
II.2.1. Analyse élémentaire .....	47
a) Analyse élémentaire par fluorescence X .....	47
c) Analyse élémentaire par CHN .....	48
II.2.2. DRX .....	48
a) Principe .....	48
b) Mode opératoire .....	48

II.2.3. BET .....	48
a) Principe .....	49
c) Conditions opératoires .....	49
II.2.4. IRFT .....	49
a) Préparations des échantillons .....	50
b) Appareillage .....	51
II.2.5. ATG.....	51
a) Principe .....	51
b) Conditions opératoires .....	51
II.3. Conclusion .....	52

### **CHAPITRE III**

#### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X .....	54
III.1.1. Détermination de la formule chimique de l'Arg-Pur .....	54
III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mt-Na et de la Mt-TMTDA ...	57
III.1.3. Calcul des rapports atomiques [Cations/Si] avant et après échange .....	57
III.1.4. Interprétation des résultats .....	58
III.2. Analyse élémentaire par CHN .....	59
III.2.1. Taux de N <sub>2</sub> et de C dans la Mt-TMTDA .....	59
III.2.2. Interprétation des résultats .....	59
III.3. DRX .....	60
III.3.1. Diffractogramme de l'Arg-Pur .....	60
III.3.2. Diffractogrammes relatifs aux différents traitements réalisés.....	61
III.3.3. Evolution des distances interfoliaires .....	62
III.3.4. Interprétations des résultats .....	62
III.4. IRFT .....	65
III.4.1. IRFT de l'Arg-Pur.....	65

III.4.2. Spectres IRFT des différents traitements réalisés.....	66
III.4.3. Interprétations .....	67
III.5. ATG .....	68
a) Résultats .....	68
b) Interprétation .....	70
III.6. B.E.T .....	72
a) Résultats .....	72
b) Détermination de la Sp de la Mt-TMTDA .....	73
III.7. Détermination du taux de greffage .....	73
III.9. CONCLUSION GENERALE .....	75
III.10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	78

**LISTE DES ABREVIATIONS :**

**T:O** : Tétraédrique : Octaédrique.

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

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

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

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

**CHN** : Carbone Hydrogène Azote

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

**DRX** : Diffraction par Rayon X.

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

**ATG** : Analyse Thermogravimétrie.

**Arg-Pur** : Argile Purifiée.

**Mt-Na** : Montmorillonite Sodique.

**Mt-TMTDA** : Montmorillonite modifiée par le triméthyltétradécylammonium

**Mt-TESPSH** : Montmorillonite greffée par le Triéthoxysilylpropanethiol.

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

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

**Sp** : Surface spécifique en m<sup>2</sup>/g.

**X(%)** : Taux de greffage.

**F<sub>c</sub>**: Fraction des sites couverts en μmol/m<sup>2</sup>.

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

**% S** : Pourcentage de Soufre.

**C** : Carbone

**N<sub>2</sub>** : Azote

**LISTES DES FIGURES :**

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

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

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

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

**Figure I.5 :** Schéma simplifié d'un tensioactif.

**Figure I.6 :** Structure schématiques des systèmes argile / tensioactifs.

**Figure I.7:** Possibilités d'organisations des chaînes alkyles entre les couches inter lamellaires.

**Figure I.8:** Représentation schématique montrant la variation de la distance interfoliaires en fonction de la longueur de la chaîne d'alkyle (NC) et les différentes structures adoptées dans l'espace entre les feuillets .

**Figure I.9 :** Schéma représentatif du processus d'échange cationique entre les cation alcalins ( $Na^+$ ) et les ions alkylammonium.

**Figure I.10 :** Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkyl ammoniums et les cations interfoliaires d'argile.

**Figure I.11 :** Les différentes fonctionnalités des organosilanes.

**Figure II.1 :** Décantation des Arg-Pur.

**Figure II.2 :** Préparation de l'argile sodique.

**Figure II.3 :** Test de confirmation d'absence de chlore par déférente de lavage.

**Figure II.4 :** La vérification de l'absence du chlore se fait par ajout d'une goutte

d'AgNO<sub>3</sub> à chaque eau de lavage.

**Figure.II.5 :** Montage de la manipulation de greffage du TESPSH sur la Mt-TMTDA.

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

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

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

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

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

**Figure.III.2 :** Diffractogrammes de l'Arg-Pur (1), Mt-Na (2), Mt-TMTDA (3), Mt TESPSH (4).

**Figure.III.3 :** Représentation de la conformation des cations du TMTDA dans la galerie interfoliaires en mode pseudo-trimoléculaire.

**Figure.III.4 :** Spectre IRFT de l'Arg-Pur.

**Figure.III.5 :** Spectre IRFT Arg-Pur (1) et Mt-Na (2).

**Figure.III.6 :** Spectre IRFT Mt-Na (1) et Mt-TMTDA(2).

**Figure.III.7 :** Spectre IRFT Mt-TMTDA (1) et Mt-TESPSH (2).

**Figure.III.8 :** Thermogramme (TG) de l'Arg-Pur(a).

**Figure.III.9 :** Thermogramme (TG) de la Mt-Na(b).

**Figure.III.10 :** Thermogramme (TG) de la Mt-TMTDA(c).

**Figure.III.11:** Thermogramme (TG) de la Mt-TESPSH (d).

**Figure.III.12 :** Tracé B.E.T de la Mt-TMTDA.

**LISTE DES TABLEAUX :**

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

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

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

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

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

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

**Tableau. III.4 :** Calculs des teneurs en % des éléments chimiques présents dans l'Arg-Pur, Mt- Na et Mt-TMTDA.

**Tableau. III.5 :** Rapports atomiques [Cations / Si], avant et après échange par le TMTDA.

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

**Tableau. III.7 :** Valeurs des différentes raies caractéristiques de l'arg-Pur.

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

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

**Tableau.III.10 :** Résultats des ATG de l'Arg-Pur (a), la Mt-Na (b), la Mt-TMTDA(c) et la Mt-TEPSH (d).

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

**LISTE DES SCHEMAS :**

**Schéma.I.1 :** Principales voies de fonctionnalisation d'un support argileux

(MR = LiR ou RMgCl / X =Cl, OR', NH<sub>2</sub> ou OCOR).

**Schéma I.1:** Possibilités de modification d'une surface argileuse par un monomère.

**Schéma.II.1 :** Préparation du cation triméthyletétradécyleammonium.

**Schéma II.2 :** Echange cationique entre la Mt-Na et le triméthyletétradécyleammonium.

**Schéma.III.1:** Représentation de la taille de la molécule du DDA à partir du logiciel Chems sketch.

# **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 intercouches. Cette dernière propriété rend la montmorillonite apte à d'éventuelles modifications par des composés organiques cationiques tels que les cations d'alkylammoniums.

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 échangée en effectuant le processus de modification avec des surfactants organiques [10,11].

Une étude antérieure a montré que des modifications par des ions d'alkylammoniums quaternaires sur l'argile ont été développées pour améliorer la compatibilité des minéraux argileux avec des matrices moins polaires [12]. De plus, ce type d'argile est universellement abondant dans la nature et peut être obtenu sous forme pure et à faible coût.

Des études antérieures ont montré que l'insertion de complexes organiques entre les couches d'une montmorillonite modifiait la propriété hydrophile de sa surface la rendant hydrophobe [13]. 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 [14,15] et sur des défauts de structure situés sur les surfaces externes des couches [16].

Dans une étude précédente ;la modification de la montmorillonite par un aminosilane révèle que le silane était inséré dans l'espace interfoliaires 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 deux 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 montré que le greffage d'un silane tel que triéthoxysilylpropanethiol sur la montmorillonite provoquait l'augmentation de son  $d_{001}$  [19], ceci confirme la possibilité d'avoir un greffage dans les galeries de montmorillonite.

Il a été également montré que les montmorillonites ayant subi des modifications de surface par les silanes sont thermiquement stables par rapport aux montmorillonites ayant subi des échanges ioniques classiques [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].

Des études ont montré que le silane ajouté à de fortes concentrations agit simultanément sur les silanols de bords des feuilles et sur l'intercalaire Si-O [22]. Ces silanes, également appelés agents de couplage, sont des composés polyvalents.

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

L'argile purifiée, sodique, modifiée et greffée, ont subi les tests physico-chimiques suivants : Analyse FX, diffraction des rayons X, l'infrarouge à transformée de Fourier, analyse thermogravimétrique et surface spécifique. L'analyse CHN a été utilisée pour la caractérisation de l'argile modifiée et de l'argile greffée (dosage du carbone et du soufre).

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

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

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

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

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

## **Chapitre I**

### **Synthèse bibliographique**

**I.1 : PRESENTATION DES ARGILES :****I.1.1 : Historique :**

L'origine de terme Argile vient du grec **Argilo** dont la racine Argos signifie blanc et du latin **Argilla**, couleur blanc des matériaux utilisée en céramique dans les ouvrage de références il existe différentes proportion de définition par exemple, Esslingen peaver (1988) définissent l'argile comme un minérale qui domine dans la fraction fine inférieure à 2 microondes les roches et des sols.

par contre, Weaver(1989) regroupe tous les minéraux argileux sans connotation de tailler propose pour évite la confusion d'utiliser le terme de << physil >> [23] .

**I.1.2 : Généralités :**

En général, le terme argile désigne un matériau naturel, terreux, à grain fin, quidéveloppe la plasticité lorsqu'il est mélangé avec une quantité limitée d'eau. Les analyses chimiques des argiles montrent qu'il s'agit essentiellement de silice, d'alumine et d'eau, avec souvent des quantités appréciables de fer, d'alcalins et d'alcalino-terreux [24].

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

Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, Sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [25].

**I.1.3. Minéralogie des argiles :**

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

Les minéraux argileux sont assimilé à des colloïdes, ce qui signifie qu'ils sont capables de fixer facilement de grandes quantités de phase liquide continue [26].

## I.1.4: Classification des minéraux argileux :

Les différentes classes des minéraux argileux sont basées sur trois principaux paramètres suivants :

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

-Composition de la couche octaédrique : La majorité des groupes de minéraux argileux se divisent en deux grands groupes principaux suivant la structure et l'occupation des sites de la couche octaédrique : les minéraux di-octaédriques et les minéraux tri-octaédriques. Dans l'argile de type di-octaédrique seulement deux cavités sur trois sont occupées par des cations trivalents  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ . Ce groupe de la structure est similaire à celle de gibbsite  $Al(OH)_3$ . Dans l'argile de type tri-octaédrique,  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ , les trois cavités de l'argile de type tri-octaédrique sont occupées par des cations divalents. Ce groupe de la structure est similaire à celle de brucite  $Mg(OH)_2$  [27].

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

Tableau I.1 : Propriétés des groupes minéraux argileux.

Groupes	Type de Feuille	Charge négative nette (cmol.Kg <sup>-1</sup> )
Kaolinite	1 : 1	2-5
Fine-grained mica	2 : 1	15-40
Smectites	2 : 1	80-120
Vermiculite	2 : 1	100-180
Chlorite	2 : 1 : 1	15-40

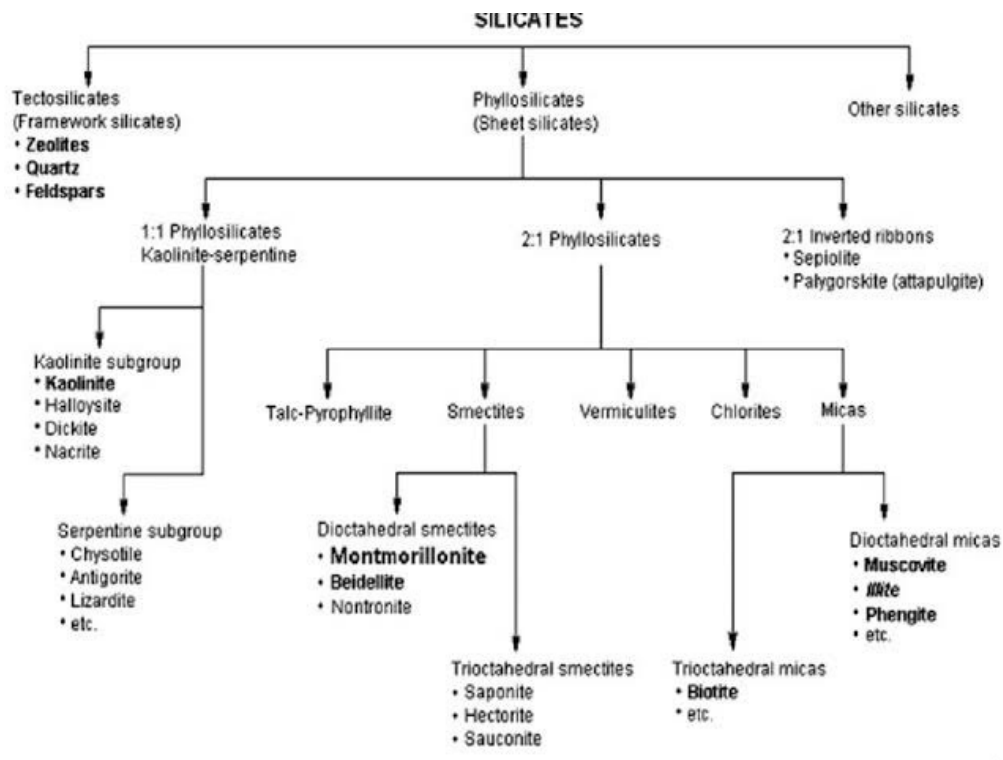


Figure I.1: Classification des principales catégories d'argiles (Manas-Zloczower 1994)

**I-1-5: La montmorillonite:**

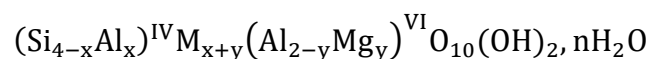
L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "Bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites).

La montmorillonite, décrite pour la première fois par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la Vienne en France), fait partie de la classe des phyllosilicates.

Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets par remplacement des atomes d'aluminium par des atomes de charge inférieure. De ce fait, un déficit de charge du feuillet apparaît.

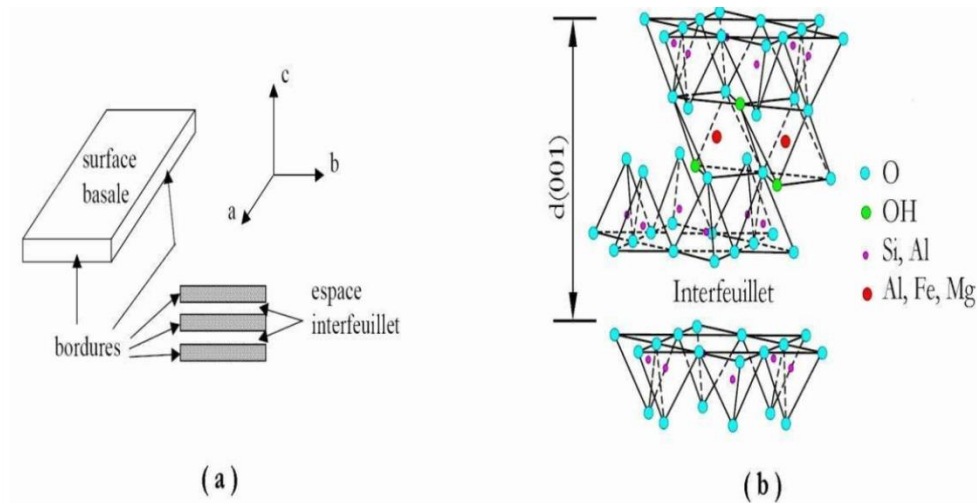
Il est comblé par des cations compensateurs dont la présence neutralise la charge électrique globale du matériau (figure I.2). Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium et le calcium. Ils sont situés dans l'espace interfoliaires et sont par conséquent,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

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



Où,

M est le cation échangeable. La somme  $x + y$  donne la valeur moyenne de la charge négative due aux substitutions compensées par des cations échangeables [28].



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

### I.1.6: La structure de la montmorillonite :

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses travaux, la plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm [29], revue par Maegdefrau, Hofmann [30], Marshall [31], Hendricks[32]

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

La montmorillonite est composée d'unités constituée de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. 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'à l'atome d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes.

Les octaèdres ont, par contre, leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par liaisons de coordination. Les hydroxyles de la couche octaédrique sont placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique. Le cristal anhydre présente une épaisseur de l'ordre de  $9,5 \text{ \AA}$ .

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 le niche 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 [33] diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques, desorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée. Chaque somme tréorienté 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 don't l'hydrogène aurait un caractère acide. La considération ci-dessus rend bien compte de certaines réactions chimiques, comme la méthylation par le diazométhane [34], mais ignore l'existence des substitution dans la réseau, Par ailleurs, elle conduit à une valeur calculée de la capacité d'échange nettement supérieure à celle observée expérimentalement .Edelman 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 a infirmer cette idée [29],[30].Des modification de la structure ont été suggérées notamment par Connel [35] .

**I.1.7 : Définition de bentonite :**

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

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

Elle possède diverses propriétés, notamment elle absorbe les protéines réduit l'activité des enzymes. Les boues benthoniques (recélant une fraction de bentonite), sont utilisées dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés leur place, elles peuvent être ajoutées au compost. Il existe une certaine diversité parmi les matériaux commercialisés sous le terme de bentonite, dont les performances dépendent de:

- La teneur en montmorillonite présente dans le produit.
- La concentration relative de la bentonite en sodium et en calcium
- La finesse de mouture qui a une conséquence indirecte sur l'activité de la bentonite, à poids égal, une bentonite fortement broyée a une surface d'exposition supérieure et s'hydrate plus rapidement que la bentonite plus grossière.
- v- Des additifs chimiques éventuellement introduits lors de la fabrication du matériau commercialisé [36].

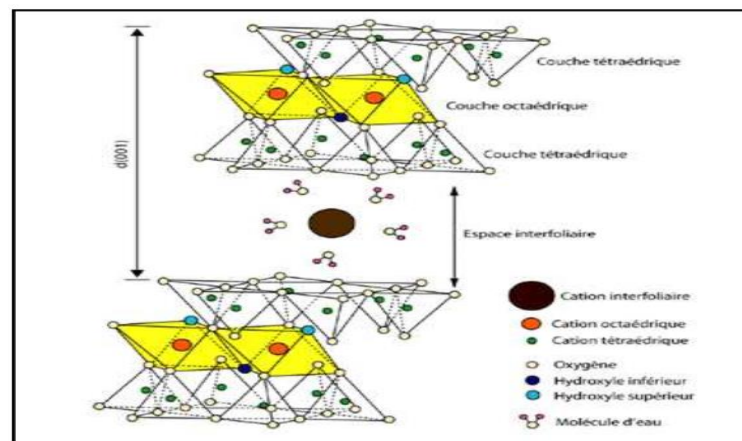


Figure I-3: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.

### I.1.8 : Les feuillets :

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

Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ une centaine de nanomètre de longueur et de 9.5 Angström d'épaisseur. Ces plaquettes ont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables [37].

**I.1.9 : Composition chimique de quelques bentonites :**

La bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minéral, le reste ce sont des impuretés. A titre d'exemple on a présenté dans le tableau I.2 l'analyse de quelques bentonites [38], alors que le tableau I.3, en groupe les taux approximatifs de quelques impuretés en (%).

**Tableau I.2 :** Composition chimique de quelques bentonites[38]

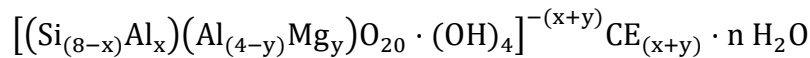
<b>Proportions(%)</b> →													
<b>Echantillons ↓</b>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Σ (%)	
<b>WYOMING (USA)</b>	54,55	2,12	2,23	0,21	1,48	0,95	1,99	0,01	2,48	0,31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

**Tableau I.3 :** Taux d'impuretés en (%)[35]

<b>Nature→</b>	<b>Quartz</b>	<b>Kaolinite</b>	<b>Cristobalite</b>	<b>Feldspath</b>	<b>Illite</b>	<b>Total</b>
<b>Echantillons↓</b>						<b>Impureté</b>
<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*

**I.1.10 : Formule chimique de la montmorillonite :**

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [39] :



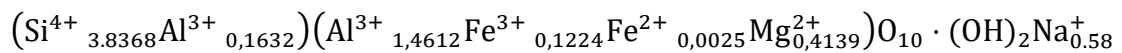
$\left[ (\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x)(\text{Al}_{(4-y)}\text{Mg}_y)\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_4 \right]^{-(x+y)}$  : Macro anion qui compose le feuillet.

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

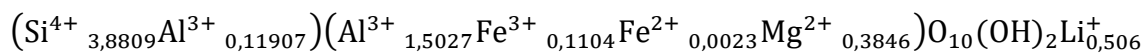
**x/4** : Proportion d'Al dans la couche octaédrique substituée par Mg.

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

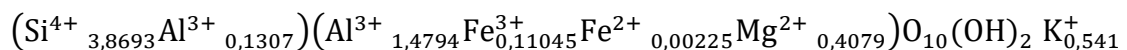
- Montmorillonite Na :



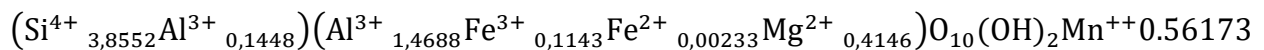
- Montmorillonite Li :



- Montmorillonite K :



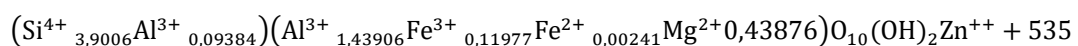
- Montmorillonite Mn :



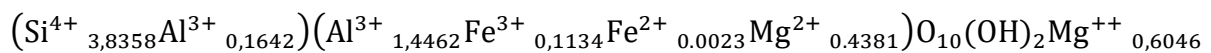
- Montmorillonite Cu :



- Montmorillonite Zn :



- Montmorillonite Mg :



## **I.1.11 : Utilisation des montmorillonites naturelles :**

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

Cependant, la plupart du temps, elles subissent un traitement préalable pour améliorer leur activité catalytique : soit un traitement acide, comme dans le cas de la montmorillonite commerciale K10, soit un échange de cations[40].

## **I.2 : Propriétés des argiles :**

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

Les argiles dans leurs état naturel présentent des propriété (surface spécifique , capacité d'absorption et gonflement ....etc.), assez médiocres , des méthodes ont été proposées afin d'améliorer ces propriétés par des modification au sein même de la maille cristalline . La permutation des cation échangeables , l'activation ,l'insertion des molécules (organique ou minérale) se pratiquent de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'étendre leur domaine d'emploi[41].

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

Les propriétés des minéraux sont plus ou moins reliées à leur structure .Dans le cas des minéraux argileux ,la plupart d'entre eux présentent de similitudes de structure cristalline (T-O ,T-O-T ou T-O-T-O) .Toutefois, pour une structure cristallographie identique, la substitution isomorphe au sein du feuillet peut conduire à une variation considérable des compositions chimiques et des propriétés physique . Cette substitution donne lieu à l'existence de charges (souvent négatives)à leur surfaces ,compensées par la présence de cations compensateurs .

La localisation des cations ,le type et le nombre de cations sont les paramètres principaux déterminant la différence des propriétés physique et chimique ,notamment la capacité de gonfler en présence d'eau[42].

### I.2.2.1 : Charge des surfaces argileuse

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectites, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitution iso morphique et à l'environnement, conduisant à deux contribution différentes (*Eslinger et Peaver .3020 qui est majoritaire, 1988*).

### I.2.2.2 : Charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitution iso morphiques au sien du feuillet, résultant du remplacement des cation métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cation compensateur tels que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  ou  $Mg^{2+}$ .

### I.2.2.3 : Charge variable :

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

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

Certains minéraux argileux peuvent ajuster de manière réversible la composition de leur zone intercalaire en fonction de celle de la solution. Cette propriété est connue sous le nom d'échange de cations et la quantité est la capacité d'échange de cations (CEC). Elle est mesurée par le nombre de charges positives détenues par les cations échangés exprimé en milliéquivalents pour 100 g (meq) ou plus récemment en centimols par kg (cmol kg<sup>-1</sup>). Les cations ne peuvent être échangés que s'ils sont faiblement liés aux surfaces externes ou internes (espaces inter couches) des cristaux. [43]

Une des méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique [44], 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 NH<sub>3</sub> (mol/l)

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

**W** : Masse de l'échantillon (mg)

**F** : Facteur de conversion.

#### **I.2.4. Surface spécifique :**

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllo silicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllo silicates. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires [45].

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

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

$$\sigma(\text{meq/m}^2) = \frac{\text{CEC}}{S} \dots (1.1)$$

Deux types de charge existent dans les milieux argileux :

Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al<sup>3+</sup> pour Si<sup>4+</sup> dans la couche tétraédrique, Mg<sup>2+</sup> ou Fe<sup>2+</sup> pour Al<sup>3+</sup> dans la couche octaédrique).

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

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

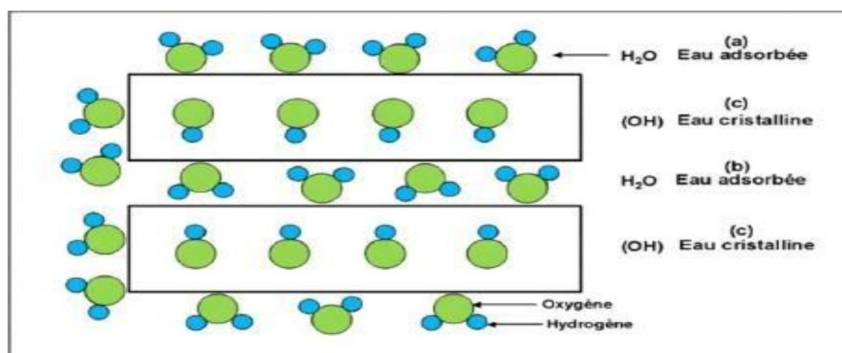
Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche. Donc une diminution de son épaisseur, aussi plus cette concentration est

élevée, plus la couche est mince ou comprimée donc induit une diminution de gonflement[36].

### I.2.6 : Capacité d'hydratation :

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

Les minéraux argileux sont généralement caractérisés, à des degrés différents suivant la nature de la famille, par leur capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations interfoliaires ou cristalline sous forme d'hydroxyle (OH) dont l'élimination se fait par déhydroxylation (Figure I-4) [39].



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

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

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

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

### I.2.7 : Propriétés de gonflement :

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

Cette capacité de gonfler permet son utilisation pour produire des nanocomposites. Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés [46,47]. Selon le type de cation compensateur suivant, on classe le gonflement des feuillets dans l'ordre décroissant :  $Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^+ > K^+$ . Après avoir décrit les caractéristiques et les propriétés des argiles, nous allons dans la partie suivante passer à la description des liquides ioniques.

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

Une autre application essentielle combine la capacité d'échange cationique et l'aptitude au gonflement. Barrer et Mc Lead ont en effet montré qu'il est possible, par intercalation d'espèces organiques volumineuses, de produire un solide possédant une porosité permanente élevée après traitement au-delà de 100°C.

Ce procédé a pu être étendu à des espèces minérales telles que des poly-cations d'aluminium. Dans le cas d'une intercalation effectuée avec des cations minéraux, les feuillets viennent en contact après traitement à température plus élevée et déshydratation. Les solides intercalés avec des macro-cations présenteront les propriétés caractéristiques d'un tamis moléculaire. Ils sont capables d'adsorber des hydrocarbures ou de séparer des molécules de différents diamètres.

La dimension des intercalaires et la densité de charge des feuillets détermineront la distance entre ces espèces et la porosité. La structure acquiert donc, comme les zéolithes, une structure ouverte rigide [39].

**I.2.9 : Propriété smectite :**

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

Les smectites sont caractérisées par une plasticité, un gonflement, une surface spécifique élevée, et un retrait important[48].

**I.3 : Caractérisation Physico-Chimiques des Montmorillonites :****I.3.1 : Analyse élémentaire : Fluorescence X**

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

Cette méthode de spectroscopie d'émission se distingue des autres techniques d'émission par la nature de la source de rayonnement utilisée. Celle-ci est un plasma d'argon induit par haute fréquence (27 à 60 MHz). Le fluor est dosé à l'aide d'une électrode spécifique[49].

**I.3.2 : La diffraction des rayons X (DR X) :**

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. L'analyse minéralogique de la bentonite brute a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre de type MiniFlex600 modèle Rigacu, dans le but d'identifier les principaux minéraux [37].

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Avec :

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1,5418$  nm).

$\theta$ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

$d$ : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

### I.3.3 : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier :

L'interaction entre les ondes électromagnétique et la matière permet des études très variées en fonction de la longueur d'onde [50]. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a 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 :

$$\Delta E = E' - E = h \nu.$$

### I.3.4 : Détermination de la surface spécifique par B.E.T :

#### Généralités :

La surface spécifique est la mesure de la surface développée par gramme de solide [39] elle inclut la surface poreuse. Elle est généralement déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) qui consiste en l'adsorption d'azote gazeux à 77°K relatif à l'adsorption en couche multimoléculaire dont l'équation générale est la suivante :

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

Avec :

$V$  : volume normal ramené à 0°C et 70 mmHg, de gaz adsorbé à pression d'équilibre  $P$

$X = P/P_0$  : pression relative d'adsorption ( $P_0$  étant la tension de vapeur saturante du gaz à 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 liée à la chaleur d'adsorption  $E_1$  de l'azote par l'équation:

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

Où :

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

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

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

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

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

Elle peut s'écrire aussi sous la forme :

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

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

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

Lorsque  $V_m$  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 :

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

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

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

Avec :

$$S_0 = Z \cdot a$$

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

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

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

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

Avec :

$N$  : Nombre d'Avogadro

$M$  : masse moléculaire de l'adsorbé

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

A la température d'ébullition de l'azote :

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

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

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

### I.3.5 : Sites réactifs des montmorillonites :

Les phyllosilicates, en particulier de type kaolinite et montmorillonite présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions présents en solution. Le premier type correspond aux sites d'échange, présents sur les surfaces basales, (5 à 15 méq/100g pour la kaolinite; 80 à 120 méq / 100g pour la montmorillonite). Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ). Pour la kaolinite, la densité de sites de bordure est généralement comprise entre 2 sites/nm<sup>2</sup> et 5 sites/nm<sup>2</sup>. Pour la montmorillonite, la densité de sites de bordure est du même ordre de grandeur que pour la kaolinite [51].

### I.4 : Les surfactants :

#### I.4.1 : Définition de surfactants :

Les agents tensioactifs (généralement appelés tensioactifs) sont des molécules amphipathiques constituées d'une partie hydrophobe non polaire, généralement une chaîne hydrocarbonée ou fluorocarbure linéaire ou ramifiée contenant de 8 à 18 atomes de carbone, qui est attachée à une partie polaire ou ionique (hydrophile).

La partie hydrophile peut donc être non ionique, ionique ou zwitterionique, et accompagné de contre-ions dans les deux derniers cas. La chaîne hydrocarbonée interagit faiblement avec les molécules d'eau dans un environnement aqueux, tandis que le groupe de tête polaire ou ionique interagit fortement avec les molécules d'eau via des interactions dipôle ou ion-dipôle [52].

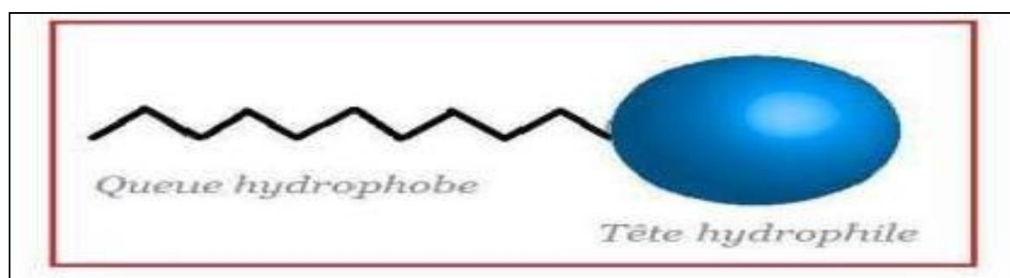


Figure I.5 : Schéma simplifié d'un tensioactif

**I.4.2 : Classification de tensioactif :****a) Les tensioactif anionique :**

Il s'agit de la classe de tensioactifs la plus largement utilisée dans les applications industrielles en raison de leur coût de fabrication relativement faible et ils sont utilisés dans pratiquement tous les types de détergents. Pour une détergence optimale, la chaîne hydrophobe est un groupe alkyle linéaire avec une longueur de chaîne dans la région de 12 à 16 atomes de carbone[52].

Les chaînes linéaires sont préférées car elles sont plus efficaces et plus dégradables que les chaînes ramifiées. Les groupes hydrophiles les plus couramment utilisés sont les carboxylates, les sulfates, les sulfonâtes et les phosphates. Une formule générale peut être attribuée aux tensioactifs anioniques comme suit :

Carboxylates :  $C_nH_{2n}P_1COO_X$ .

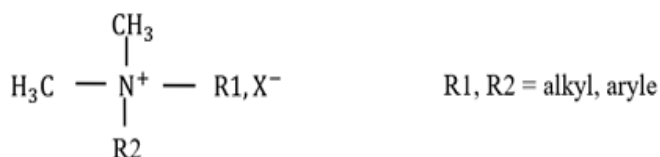
Sulfates :  $C_nH_{2n}P_1OSO_{3X}$ .

Sulfonâtes :  $C_nH_{2n}P_1OSO_{3X}$ .

Phosphates :  $C_nH_{2n}P_1OPO(OH)OX$  .

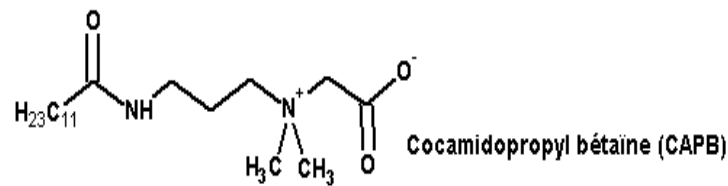
**b) Les tensioactif cationique :**

Ces composés sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires tri méthyles ou des sels de pyridinium de la forme[53]:

**C) Zwitterioniques :**

Leur tête polaire est constituée de deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon le PH du milieu, s'ioniser en solution aqueuse et conférer au composé le caractère de tensioactif anionique ou cationique. Ils sont de bons agents mouillants, bactericides et peu irritants. Ils sont compatibles en toutes proportions avec les autres

tensioactifs, dont ils améliorent parfois les caractéristiques. Les N-alkylbétaines (ex. Cocamidopropylbétaine dans les gels douches) sont les plus connus[54].



#### d) Les tensioactif non ionique :

Les tensioactifs non ioniques ont soit un polyéther soit un motif poly hydroxyle comme groupe polaire. Les tensioactifs à base de polyéther dominent et le polyéther est constitué d'unités polyéthylène obtenues par polymérisation d'oxyde d'éthylène (EO). Strictement parlant, le préfixe "poly" est un abus de langage.

Le nombre typique d'unités d'polyéthylène dans la chaîne polaire est de 5 à 10, bien que certains tensioactifs, par exemple ceux utilisés comme dispersants, aient souvent des oxydes d'polyéthylène beaucoup plus longs.

Chaînes. L'éthoxylation est généralement effectuée dans des conditions alcalines. Tout matériau contenant un hydrogène actif peut être éthyloxy.

Les matières premières les plus couramment utilisées sont les alcools gras, les alkyl phénols, les acides gras et les amines grasses. Esters, par exemple, triglycérides huiles, peuvent être éthyloxy dans un processus qui, dans une réaction en un seul pot, implique un ester alcalin hydrolyse suivie d'une éthyloxylation de l'acide et de l'alcool formés et d'une condensation des espèces éthyloxyées.

Les éthyloxyates d'huile de ricin, utilisés pour les applications d'alimentation animale, constituent un exemple important de tensioactifs à base de triglycéride [53].

#### I.4.3 :Le traitement des argiles avec un tensioactif cationique :

Les tensioactifs cationiques tels que les sels d'ammonium quaternaire de l'aspect  $(CH_3)_3NR^+$  (où R est un hydrocarbure d'alkyle) [55]. sont couramment utilisés pour la formulation d'argile organophile[56]. La large utilisation de la bentonite pour la fabrication des argiles organophile est due à sa grande capacité d'échange de cations, à sa surface spécifique, à sa capacité d'adsorption et à sa capacité de gonflement[57]. Plusieurs stratégies

d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir des argiles organophiles, il est possible de distinguer les deux modes [de mise en œuvre les plus communes: l'intercalation et le greffage.

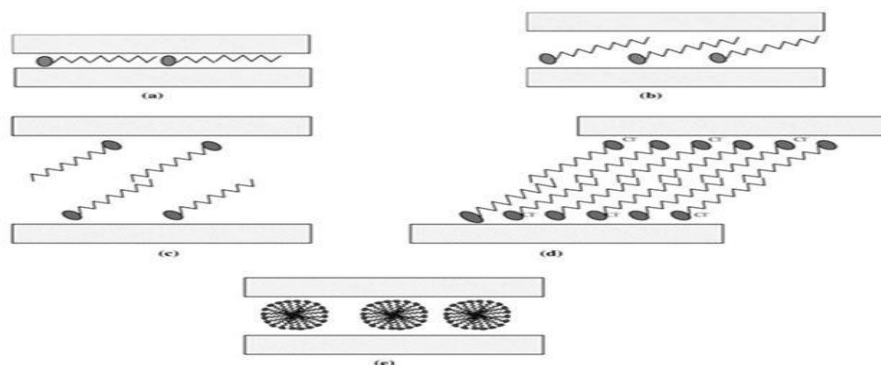
L'intercalation consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes alkyles. On distingue deux méthodes [58]:

#### a) Méthodes « batch » :

Cette méthode de préparation est la plus commune, elle consiste à mélanger le tensioactif ainsi que l'argile dans un solvant courante, pour ensuite l'éliminer. Elle est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et dissoudre le tensioactif. Le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkyl ammoniums au sein des espaces interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkyl ammoniums à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaires.

#### b) Préparation par micro-ondes :

L'utilisation de micro-ondes dans la synthèse des argiles organophiles présente une nouvelle technique de préparation. Elle offre plus d'avantages que les méthodes classiques et thermiques énumérant le temps de préparation élevé et la consommation d'énergie. Cependant il y a peu de travaux publiés sur l'utilisation irradiations micro-ondes pour préparer des argiles organophiles



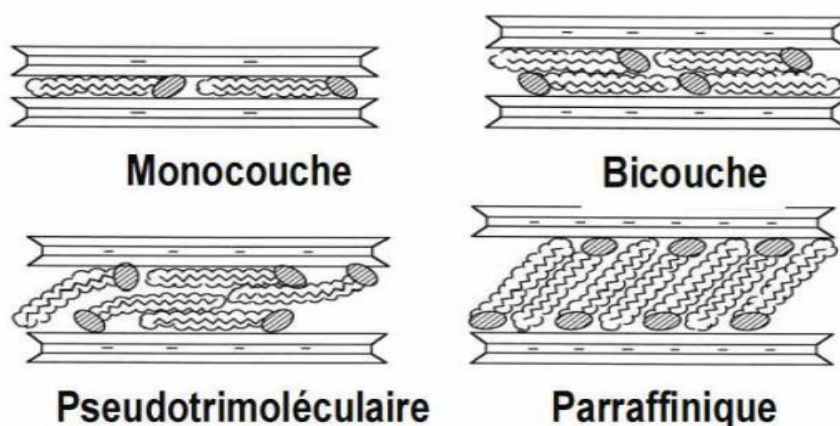
**Figure I.6 :** Structure schématiques des systèmes argile / tensioactifs

### I.5 : Modification par réaction d'échange cationique :

En raison de leur état d'hydratation et de leur faible liaison aux feuillets, les cations interfoliaires dans les smectites peuvent être facilement échangés contre des espèces cationiques organiques ou inorganiques permettant l'obtention de différents matériaux hybrides organo-inorganiques ou inorgano-inorganiques respectivement [59].

### I.6 : Modes d'organisations des chaînes alkyles :

Quatre modèles d'organisations des chaînes ont été proposés à savoir les modèles monocouche (a), bicouche (b), pseudo-tri couche (c) et paraffinique (d) comme le montre la Figure I.7.



**Figure I.7:** Possibilités d'organisations des chaînes alkyles entre les couches inter lamellaires.

La longueur des chaînes organiques de ces tensioactifs, avec des têtes chargées positivement, sont attachées à la surface des feuillets chargés négativement, ce qui fait augmenter de l'espace interfolier. Les polymères peuvent donc diffuser entre les feuillets et éventuellement les séparer (exfolier). Parfois, les cations alkyl ammonium peuvent même fournir des groupes fonctionnels qui peuvent réagir avec le polymère ou initier la polymérisation des monomères. L'environnement microchimique dans l'espace interfolier est approprié à l'intercalation des molécules de polymères.

Alors, l'échange cationique a un double rôle. D'un côté, il va permettre d'augmenter la distance interfolier de l'argile, facilitant ainsi la pénétration des chaînes macromoléculaires des polymères. Et d'autre part, la présence de ces cations d'alkyl ammonium crée une phase

organophile entre les feuillets et rend donc compatibles l'argile et la matrice polymère. Les ions alkyl ammoniums sont les cations les plus fréquemment utilisés et comme on a déjà évoqué, le choix des surfactants dépend des objectifs spécifiques à atteindre [39].

### **I.7 : Modification organophiles des argiles :**

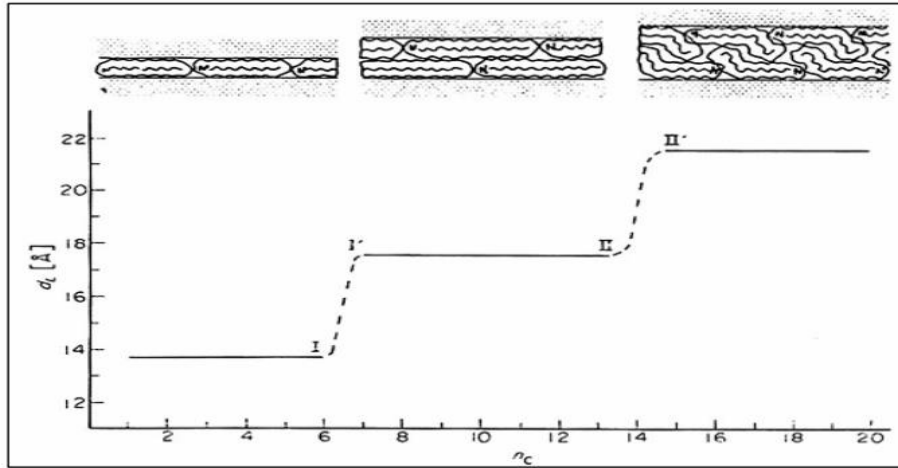
A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratés rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible.

Il convient donc de remplacer les cations compensateurs par des molécules organiques qui vont compenser la charge perçue à la surface. Cette modification peut être réalisée par plusieurs méthodes, comme par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ou l'utilisation de polymères polaires ou copolymères à blocs. Toutefois, la méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique.

Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs des chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles. Les substituants les plus utilisés sont des ions de type alkyl ammonium.

Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nano charges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par les alkyles ammoniums dispersés dans le milieu.

L'échange cationique ne rend pas l'argile d'hydrophile en hydrophobe mais aussi augmente la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire selon la figure (I.8), [60].



**Figure I-8 :** Représentation schématique montrant la variation de la distance interfoliaires en fonction de la longueur de la chaîne d'alkyle ( $n_c$ ) et les différentes structures adoptées dans l'espace entre les feuillets .



**Figure I.9 :** Représentatif du processus d'échange cationique entre les cation alcalins ( $Na^+$ ) et les ions alkylammonium

**I.7.1 :Intercalation :**

L'intercalation est une insertion d'espèces chimique entre les feuillets des argiles qui voit le plus souvent son espace interfoliaires augmenté ,ceci se traduit alors par le déplacement des distances  $d_{001}$  observées par la diffraction des R .X[46].

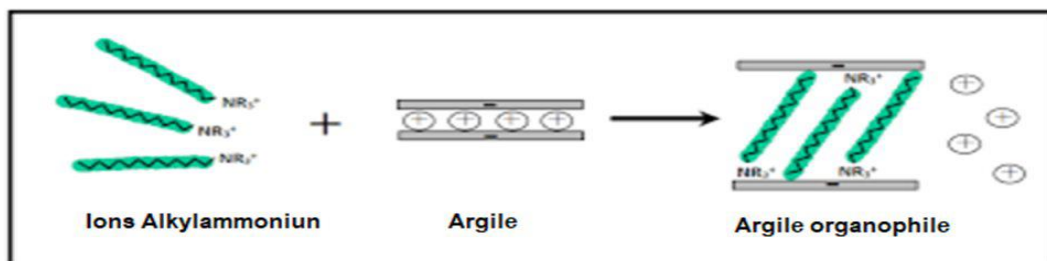
**I.7.2 :Intercalation par les alkylammoniums :**

En raison du caractère hydrophobe de la majorité des polymères, exception faites pour quelques polymères comme poly oxyde d'éthylène ou le polyvinyle alcool, qui sont hydrophile, l'argile doit être modifiée avec un tensioactif afin de rendre l'espace interfolier élargi et suffisamment hydrophobe pour lui permettre d'interagir avec le polymère. Le mécanisme de modification des argiles le plus étudié est l'échange cationique des surfactants avec les cations interfoliaires de l'argile, Figure. I.10.

Les alkyl ammoniums sont habituellement utilisés dans l'organo-modification des argiles qui consiste à échanger les cations interfoliaire de l'argile par des cations portés par des chaînes alkyles, ou cations organiques.

Ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire qui est soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une queue hydrophobe constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau. La modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les argiles se gonflent aisément.

Les ions alkyl ammoniums les plus largement utilisés sont à base d'alkyl amines primaires mises en milieu acide pour protoner la fonction amine. Leur formule de base est  $:CH_3-(CH_2)_n-NH_3^+$  où  $n$  est compris entre 1 et 18 [39].



**Figure I.10 :** Le mécanisme d'échange cationique entre les ions alkyl ammoniums et les cation interfoliaires d'argile

### I.8 :Greffage d'organosilane:

La modification d'argile par Greffage d'organosilane est très peu répandue, particulièrement pour modifier les montmorillonite. Le but d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge lamellaire.

En d'autres termes, après hydrolyse, les silanes deviennent des silanes et peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'argile pour construire de la liaison siloxane.

Dans le cas de la montmorillonite, les groupements hydroxyles les plus accessibles existent sur les bords des feuilles et résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate. Le greffage est souvent réalisé sur une argile modifiée par échange cationique au préalable.

La détermination de l'efficacité de ce greffage est usuellement obtenue à l'aide de la spectroscopie infrarouge, RMN du silicium ou par la mesure de l'énergie de surface [61].

### **I.8.1 : Fonctionnalisation :**

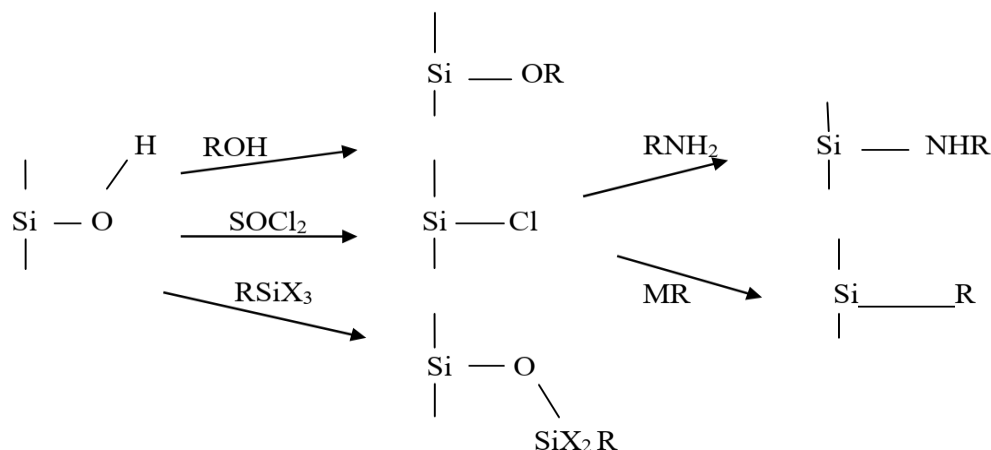
La surface de l'argile intercalée est aisément modifiable par des agents dits de couplage, les silanes, ce qui permet d'introduire de manière covalente des molécules organiques fonctionnelles, assurant ensuite le greffage des macromolécules. Cette fonctionnalisation s'effectue par l'intermédiaire des groupes silanols Si-OH de surface. Une large gamme 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 [62].

### **I.8.2 : 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.

Les principales voies de modification de surface de ce type de support sont reprises dans le schéma I.11. 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 [63].



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

### I.8.3 : Silanes :

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

Les silanes peuvent être considérés comme des agents de couplage, ils appartiennent à une famille de monomères organosiliciés qui sont caractérisés par la formule R-SiX<sub>3</sub>, où R est un groupement organique lié au silicium[39]. Il existe toute une gamme de silane disponibles commercialement tel que :

Le triméthoxysilylpropylméthacrylate.

Le triéthoxysilylpropanethiol.

L'aminopropyltriéthoxysilane

### I.8.4 : Définition d'un organosilane :

Un organosilane est un composé organique fonctionnel de formule générale R<sub>n</sub>SiX<sub>(4-n)</sub> (n = 0, 1, 2, 3) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoyle, halogénure ou carboxylate) et R un groupement organique à courte chaîne non hydrolysable. Le terme « fonctionnalité » désigne le nombre de groupements X hydrolysables auxquels l'atome de silicium est lié (Figure I-12)[64].

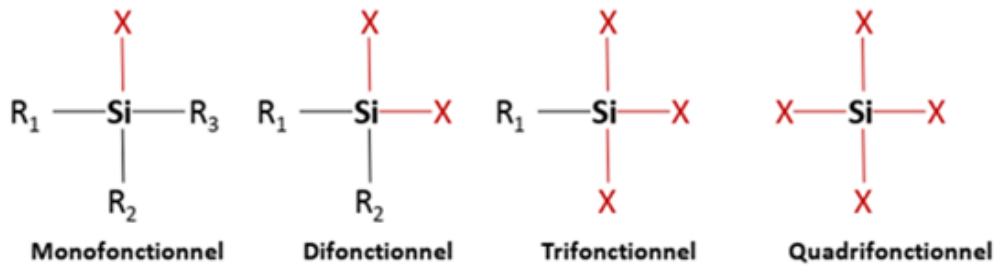


Figure I.11 : Les différentes fonctionnalisations des organosilanes

**I.9: 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 la figure I.13 avec (X=Cl, CH<sub>3</sub>O, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) [65].

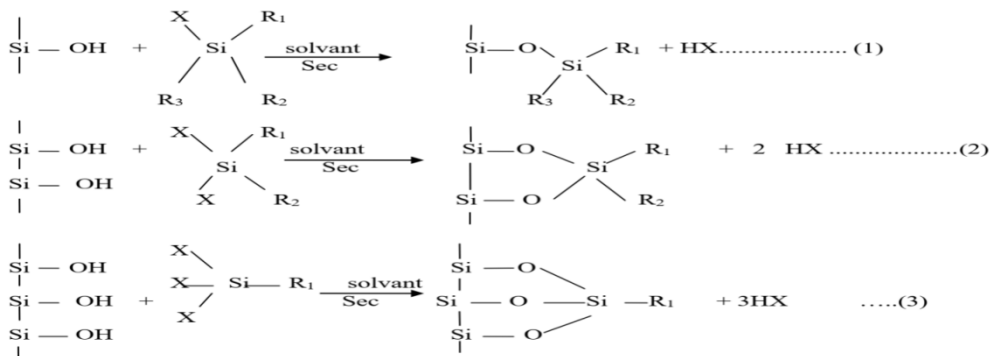
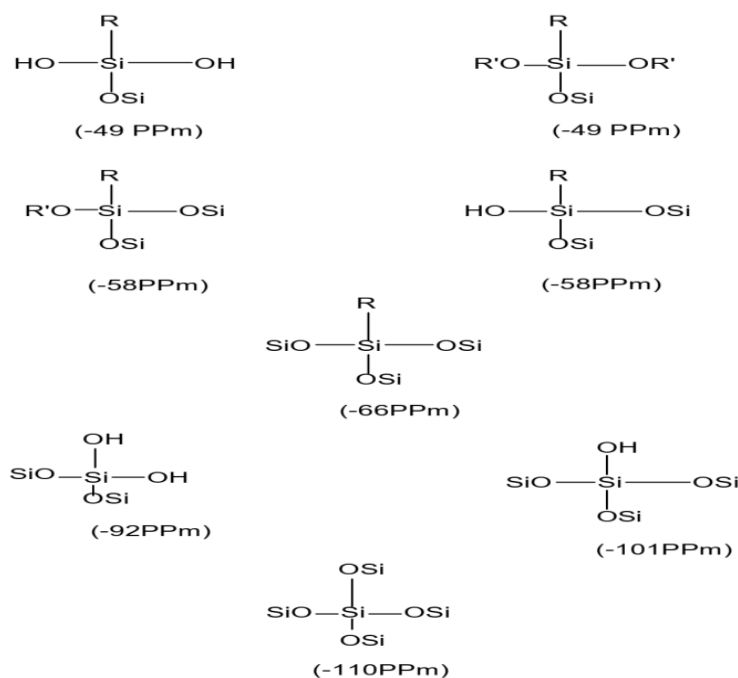


Schéma I.2: Possibilités de modification d'une surface argileuse par un monomère (1) : monofonctionnel, (2) : difonctionnel et (3) : trifonctionnel

**I.10 : Identification du greffage :**

Transformée de Fourier (IRFT) dont les principales bandes caractéristiques ont été données au paragraphe I.3.3.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (et en particulier la RMN du Si<sup>29</sup>) peut fournir plus d'information sur le greffage et plus particulièrement sur le nombre de points d'attache entre le support et les groupes fonctionnels du silane, comme il est résumé dans la figure 1.14 [39].



**Figure I.14:** Schéma Attribution des déplacements chimiques des atomes de silicium supposé prendre les centres des tétraèdres.

### I.11. Evaluation de la fraction de sites couverts :

La densité de greffage ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) varie en fonction de nombreux paramètres. Les plus importants sont la nature et le nombre de groupe(s) X porté(s) par l'atome de silicium, la nature du groupement R, la nature du solvant utilisé pour la greffage, la température et la durée de la réaction. La principale limitation du rendement de greffage réside dans l'encombrement stérique du silane. Pour des silanes moyennement encombrés en  $\text{C}_6$  ou  $\text{C}_8$  le pourcentage de silanol modifié varie entre 40 et 70%. La fonctionnalisation s'effectue en milieu anhydre si on désire obtenir une fonctionnalisation superficielle du support argileux, car la présence d'eau favorise l'hydrolyse des silanes pour former un réseau polysiloxane sur le réseau de la silice [66].

**CHAPTER II :**  
**MATRIELE ET METHODE**

## 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), notée Arg-Pur .
- La sodification de l'argile purifiée, notée Mt-Na
- La modification de la Mt-Na par TMTDA , notée Mt-TMTDA .
- Le greffage du TESPSH sur la Mt-TMTDA , notée Mt-TESPSH.

### II.1. Préparation des échantillons :

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

L'argile brute a été lavée avec du peroxyde d'hydrogène pour purification et élimination de toute matières organiques (Argile décarbonatée), une fois décantée, Figure .II.1, l'argile est séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 h. 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 IRFT.

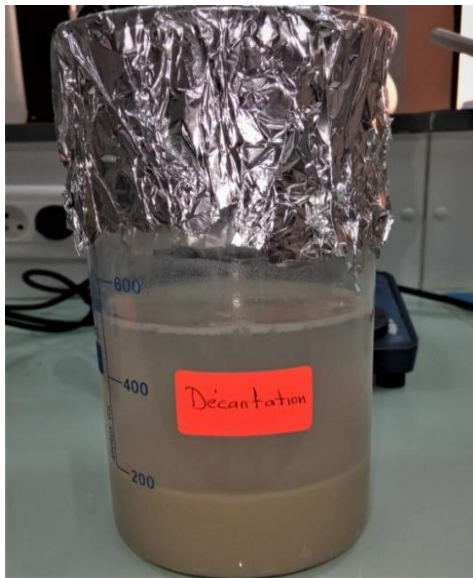


Figure II .1 : décantation des Arg-Pur

### II.1.2. Sodification de l' argile purifiée :

#### a) Mode opératoire :

L'échantillon purifié est mis en contact avec une solution de NaCl (1M). Le contact est répété 3 à 4 fois pour un meilleur échange d'ions. Le mélange est agité pendant 20 minutes, figure II.2. On filtre sur un verre fritté et on procède à plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à PH neutre, Figure .II.3 . On vérifie qu'il n'ya plus de chlore, en ajoutant une goutte d'AgNO<sub>3</sub> à quelques gouttes du filtrat passé sur filtre plissé, Figure .II.4. L'absence de précipité blanc (AgCl) en est la confirmation [67]. 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 la Mt-Na, qui a été caractérisée par analyse élémentaire XRF, XRD, IRFT et ATG.



Figure II.2 :Préparation de l'argile sodique

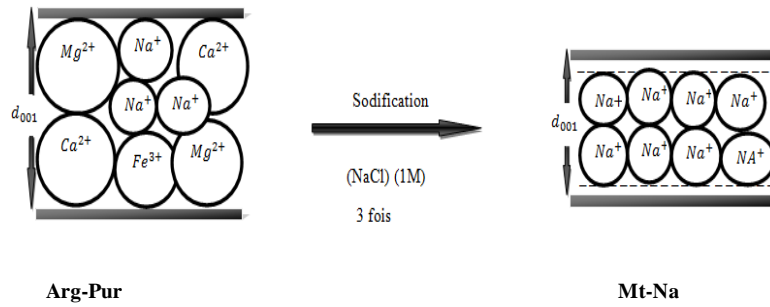


Figure II.3 : Test de confirmation d'absence de chlore par déférente de lavage.



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

b) Illustration schématique :



II.1.3. Montmorillonite sodique modifiée par le TMTDA :

a) Mode opératoire :

L'organo-montmorillonite a été préparée par un échange cationique entre la Mt-Na et le TMTDA en solution aqueuse (Schéma II.2). 4g de Mt-Na ont été dispersés dans 70 ml d'eau chaude (80°C) et agitée pendant 1 heure. 1.5 g de TMTDA ont été dissous dans un mélange d'eau distillée et d'acide chlorhydrique (36%) à 80°C pendant 3 heures sous agitation (Schéma II.1).

Le mélange des deux solutions a été laissé sans agitation à température ambiante pendant environ 24 heures. Le produit organo-montmorillonite a été lavé à l'eau distillée à 80°C jusqu'à un test négatif en chlore avec du AgNO<sub>3</sub>. Le précipité a ensuite été séché pour obtenir la Mt-TMTDA qui a été caractérisée en analyses élémentaires XRF et CHN (Dosage de N<sub>2</sub> et C), DRX, IRTF, ATG et BET.

b) Illustrations schématiques :

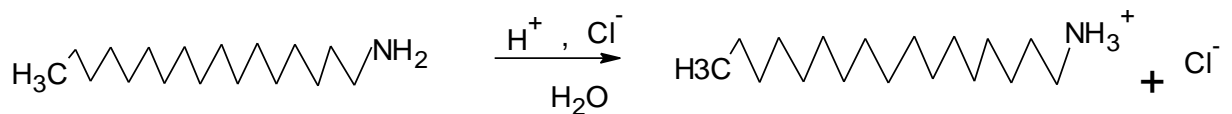


Schéma. II.1 : Préparation du cation triméthyletétradécylamonioumm.

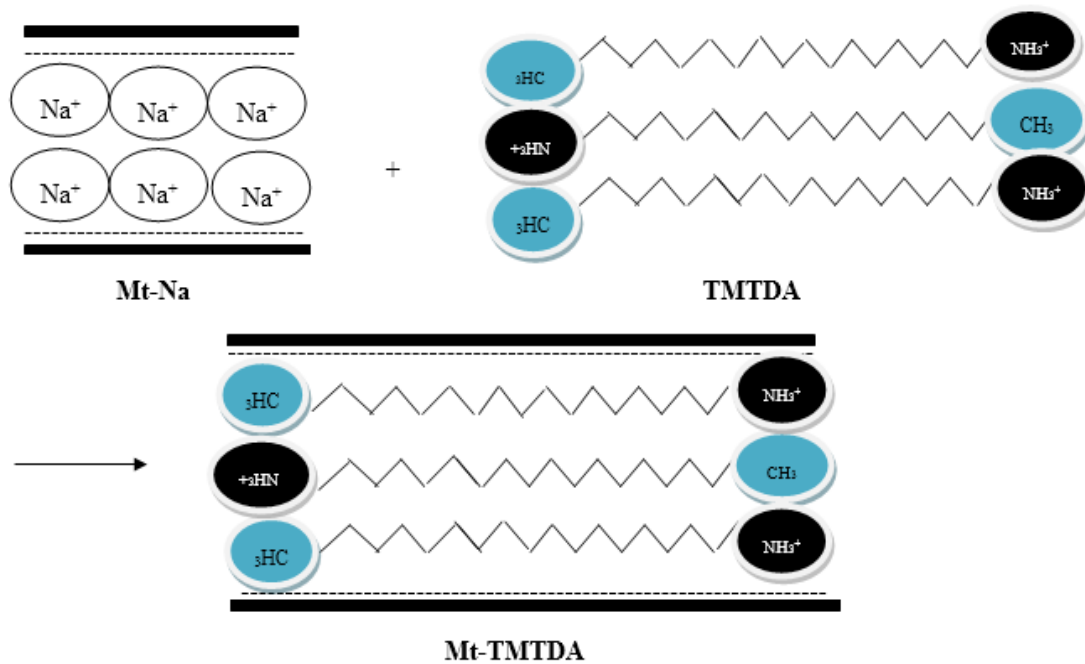


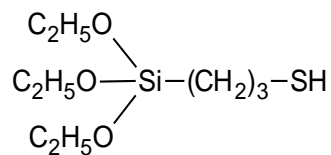
Schéma. II.2 : Echange cationique entre la Mt-Na et le *triméthyletétradécylammonium*

### II.1.4. Greffage du TESPSH sur la Mt-TMTDA :

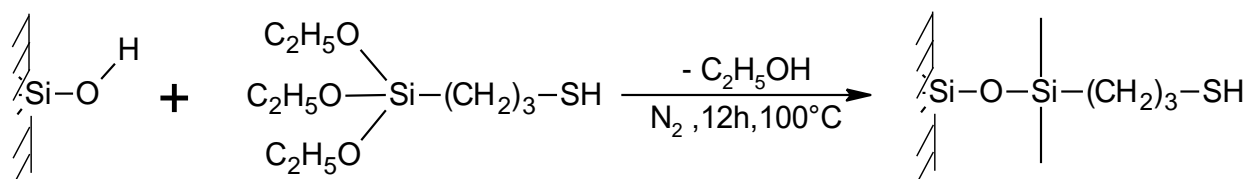
#### a) Principe :

Cette manipulation consiste à mettre en évidence la réaction de greffage d'un silane porteur d'une fonction thiol (SH) sur une montmorillonite modifiée par un alkyl ammonium (TMTDA).

Le TESPSH a pour formule chimique :



Dont la réaction avec la Mt-TMTDA donne :



**b) Mode opératoire :**

2 g de la Mt-TMTDA 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. 20 ml de toluène fraîchement distillé, ( $T_{eb} = 110^{\circ}\text{C}$ ) et 10 mg d'hydroquinone (Inhibiteur de polymérisation) sont ajoutés par une seringue par l'intermédiaire d'un capillaire. La solution est agitée pendant 15 min. On ajoute ensuite une quantité équivalente à 2.4 ml ( $\approx 2.4\text{g}$ ) de TESPSH (Produit Aldich, 98%,  $d = 1.045\text{ g/ml}$ ).

La solution est alors portée à reflux pendant 12 heures sous balayage d'azote à la température de  $100^{\circ}\text{C}$ . Une fois cette période achevée, l'échantillon est refroidi, filtré dans un grand fritté puis lavé avec du dichlorométhane (3 fois, 15 min) pour se débarrasser du surfactant non greffé, Figure II .5[68].

L'échantillon récupéré subi un premier séchage à la trompe à eau pendant 6 heures avant d'être mis à l'étuve ( $80^{\circ}\text{C}$ , 24 h). Cet échantillon noté Mt-TESPSH, a subi les tests d'analyse chimique CHN (dosage du C), DRX, IRTF et ATG.



**Figure II.5:** Montage de la manipulation de greffage du TESPSH sur la Mt-TMTDA.

**II.2. Analyses physico-chimiques :****II.2.1. Analyses élémentaires :****a) Analyses élémentaires par fluorescence X :**

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

**b) Analyses élémentaires par CHN :**

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<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>. La séparation des deux espèces se fait sur une colonne chromatographique.

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

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

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

Où :

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

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

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

**b) Conditions opératoires :**

Les diagrammes de diffractions sont réalisés sur des échantillons sous forme de poudre. Les mesures de DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre (Philips diffractomètre X'Pert Software) en utilisant la raie Cu-K $\alpha$  de longueur d'onde (1.54186 Å), et qui comprend

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

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



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

### I.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 [52]. L'augmentation progressive de la pression d'azote jusqu'à la pression de vapeur saturante suivie d'une dépression permet d'obtenir l'isotherme complet.

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

#### b) Conditions opératoires :

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

### II.2.4. IRFT :

#### a) Préparation des échantillons :

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du KBr [53], Figure II.6. Cette technique doit être utilisée avec précaution car elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyles [54]. 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<sup>2</sup>) à température ambiante. On obtient

une pastille solide transparente, qui sera fixée sur une cellule. Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau.



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

**b) Appareillage :**

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



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

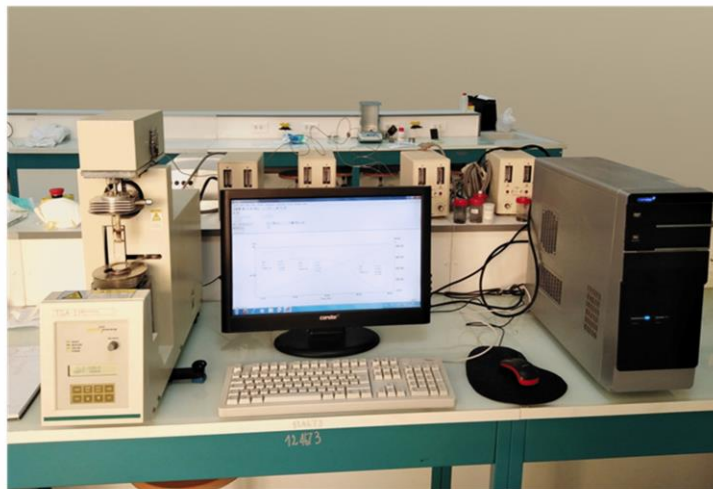
**II.2.5. ATG :****a) Principe :**

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 sous 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 ,figure II.8.

**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 :** 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**

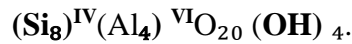
## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

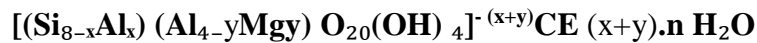
#### III.1. Analyse élémentaire par fluorescence X :

##### 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

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

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

$$[m_{\text{Si}} = 25.35 \text{ et } m_{\text{O}} = 28.97]$$

D'une manière analogue, on peut calculer les taux de (Al, Fe, Mg, Ca, S, K et Na). Tous les résultats sont regroupés dans le tableau III.2. La formule chimique globale sera déterminée comme suit :

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

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

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

CE : Cations échangeables dans l'espace interfoliaires.

**Tableau III.2** : Composition chimique de 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 O : 28,92	Si : 0,9 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 O : 8,39	Al : 0,35 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	2,15	Fe : 2,15 O : 0,92	Fe : 0,04 O : 0,06
Ca	<b>CaO=1,18</b>	CaO=56	Ca=40	0,84	Ca : 0,84 O : 0,33	Ca : 0,02 O : 0,02
Mg	<b>MgO=5,77</b>	MgO=40,3	Mg=24,3	3,48	Mg : 3,48 O : 2,3	Mg : 0,14 O : 0,14
S	<b>SO<sub>3</sub>=0,54</b>	SO <sub>3</sub> =80	S=32	0,22	S : 0,22 O : 0,32	S : 0,006 O : 0,02
K	<b>K<sub>2</sub>O=1,21</b>	K <sub>2</sub> O=94	K=39	1	K : 1 O : 0,20	K : 0,025 O : 0,012
Na	<b>Na<sub>2</sub>O=1,69</b>	Na <sub>2</sub> O=62	Na=23	1,25	Na : 1,25 O : 0,44	Na : 0,05 O : 0,03

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

Pour : 0,9 Si → 2,47 atomes d'oxygène

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

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

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

Calcul du nombre d'atomes de Mg :

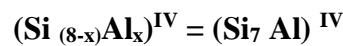
Pour : 0,9 Si → 0,14 atomes de Mg

1 Si → [0,14 / 0,9] = 0,16 atomes de Mg

8 Si → 0,16 x 8 = 1.28 ≈ 1 atome de Mg

Donc le nombre d'atome de Mg = 1 ⇒ y = 1

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



On en déduit que : x=1

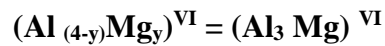
Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé comme suit :

Pour : 0,9 Si → 0,35 atomes d'Al

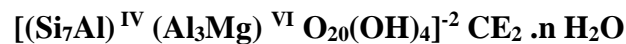
1 Si → [0,35 / 0,9] = 0,39 atomes d'Al

8 Si → 0,39 x 8 = 3.12 ≈ 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 dégroupement (OH) de l'eau structurale, qui ne peut être éliminée qu'à des températures assez grandes.

### 3.III.1.2. Détermination de la composition chimique de la Mt-Na et de la Mt-TMTDA.

Les résultats des différentes compositions chimiques centésimales en formes oxydées des trois types d'échantillons à savoir :L'Arg-Pur, Mt-Na et Mt-TMTDA, 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	16.74	2.88	0.77	4.03	0.41	1.15	<b>3.96</b>
Mt-TMTDA	55.01	17.44	2.66	1.58	2.11	0.28	1.00	<b>0.52</b>

**Tableau. III.4:** Calculs des teneurs en % des éléments chimiques présents dans l'Arg-Pur, Mt-Na et Mt-TMTDA.

Teneurs des éléments (%)	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na
Arg-Pur	25.35	9.44	2.15	0.84	3.48	0.22	1.00	<b>1.25</b>
Mt-Na	25.3	8.86	2.01	0.55	2.43	0.16	0.95	<b>2.94</b>
Mt-TMTDA	25.67	9.23	1.86	1.12	1.27	0.11	0.82	<b>0.38</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 l'azote dans Mt-TMTDA, 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 TMTDA.

[Cation / Si] %	Al /Si	Fe/Si	Ca/Si	Mg/Si	S/Si	K/Si	Na/Si
Mt-Na	35.01	7.94	2.17	9.60	0.63	3.75	<b>11.62</b>
Mt-TMTDA	35.96	7.24	4.36	4.95	0.43	3.19	<b>1.48</b>

Un test d'analyse élémentaire (Dosage du S) par XRF a été fait sur la Mt-TEPSH, et qui a révélé un taux de  $\text{SO}_3 = 1.65 \%$ , soit un  $\% \text{ S} = 0.66 \%$ .

### III.1.4. Interprétation des résultats :

Grace aux résultats des analyses élémentaires déterminées par la technique XRF, les compositions de l'Arg-Pur, la Mt-Na et la Mt-TMTDA ont pu être déterminées. Il est à noter qu'une comparaison entre l'argile purifiée et la montmorillonite sodique montre qu'il ya un grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, exception faite pour la valeur en teneur de Na qui a passé de 1.69 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 ya 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. La composition de la Mt-TMTDA, montre clairement que les cations  $\text{Na}^+$  ont été substitués par les cations  $\text{NH}_3^+$  du sel de TMTDA lors de l'opération de la modification (taux d'azote = 1.5 %). Résultats confirmés par le calcul des rapports [Cation / Si] où on remarque une nette diminution du rapport [Na/Si] passant de 11.62 à 1.48 % après modification. Pour les rapports [Cation/Si] qui ont gardés des valeurs approximativement constantes, on peut dire que ces cations ne représentaient pas des sites d'échanges.

Il est également intéressant de signaler l'évolution du taux de soufre de 0.11% dans la Mt-TMTDA à 0.66% dans la Mt-TEPSH. Une augmentation en faveur du greffage.

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

#### III.2.1. Taux de N<sub>2</sub> et de C dans la Mt-TMTDA :

Les résultats des analyses élémentaires par CHN relatifs aux dosages d'azote et de carbone sont regroupés dans le tableau III.6.

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

Echantillons	Mt-TMTDA	Mt-TESPSH
%C	6.02	8.11
%N	1.50	-

#### III.2.2. Interprétation des résultats:

Les résultats affichés dans le tableau ci-dessus montrent une évolution logique du taux de carbone lors des réactions de modifications et de greffages.

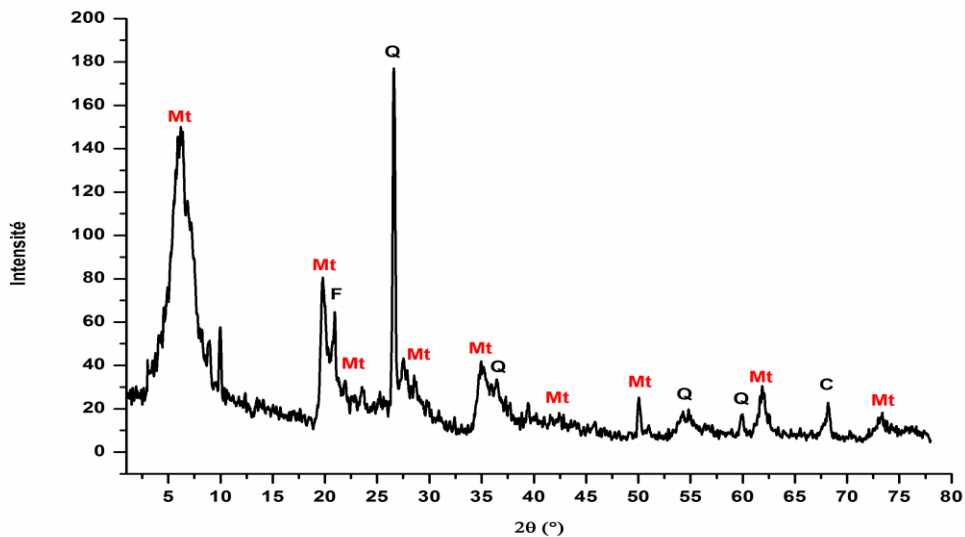
Les résultats obtenus par CHN nous montrent clairement un taux d'azote estimé à 1.5%, ce qui confirme l'échange cationique des Na<sup>+</sup> par les NH<sub>3</sub><sup>+</sup> du cation d'ammonium.

Les mêmes résultats nous ont révélés la présence de carbone avec un taux de 6.02 % chez la Mt-TMTDA et qui a évolué à 8.11% dans la Mt- TESPSh. Cette augmentation est tout à fait logique puisque les silanes utilisés dans le greffage contiennent dans leurs structures des fonctions organiques (Ethoxy, propyl) qui viennent s'additionnées à celles du surfactant intercalant qui est le TMTDA qui contient lui aussi dans sa structure une longue chaîne alkyle (le triméthyltetradécyle). Ceci prouve que la modification par le TMTDA et la voie de greffage utilisée ont vraiment eu lieu.

## III.3. DRX

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

L'examen du diffractogramme montre les différentes raies et phases caractéristiques de Arg-Pur, Figure III.1.



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

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.

L'examen du diffractogramme de l'échantillons Arg-Pur, figure III.1, conduit au résultats donnes au tableau III.7.

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
2θ	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
θ	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
Hkl	001	110	/	/	/	006	/	200	/	/	042	/	070
d(Å)	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
Nature	Mt	Mt	F	Q	Mt	M	Q	Mt	Q	Q	Mt	C	Mt

Mt: Montmorillonite

Q: Quartz

F: Feldspathiques

C: Cristobalite

### III.3.2. Diffractogramme relatifs à la voie de greffage :

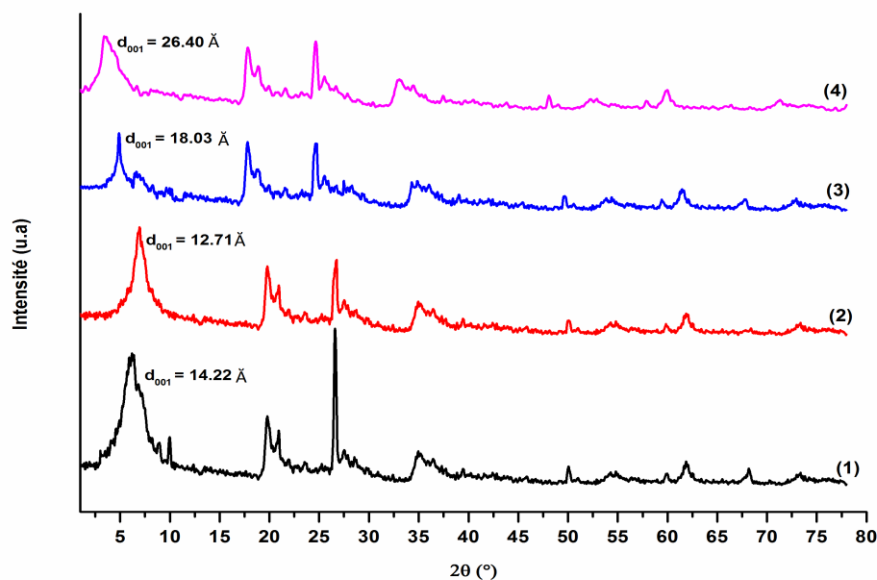


Figure.III.2:Diffractogramme de l'Arg-Pur (1), Mt-Na (2), Mt-TMTDA (3), Mt-TESPSH(4).

### III.3.3. Evolution des distances interfoliaires:

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

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

Echantillons	Arg-Pur	Mt-Na	Mt-TMTDA	Mt- TESPSH
$2\theta^\circ$	6.20	6.94	4.89	3.34
$d_{001}$ (Å)	14.22	12.71	18.03	26.40
Diffractogramme N°	(1)	(2)	(3)	(4)

### III.3.4. Interprétations des résultats :

La superposition des diffractogramme présentée sur les figures 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, modification, greffage), les principales raies n'ont pas été modifiées. Donc, ni l'échange cationique, ni le greffage d'un corps organique ne peuvent conduire à un changement significatif de sa structure.

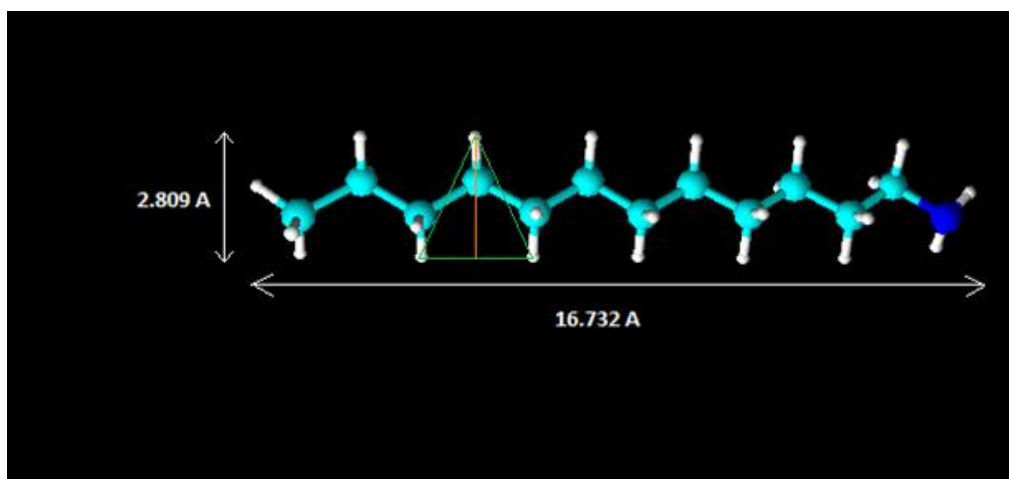
Les différents traitements précités ont fait évoluer la distance interfoliaires  $d_{001}$ , comme il est mentionné dans les tableaux III.7 et III.8.

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  $9.50 \text{ \AA}$  [19] et de l'espace interfoliaires qui dépend de la taille des cations et de l'eau interlamellaire dont la teneur massique sera déterminée par ATG.

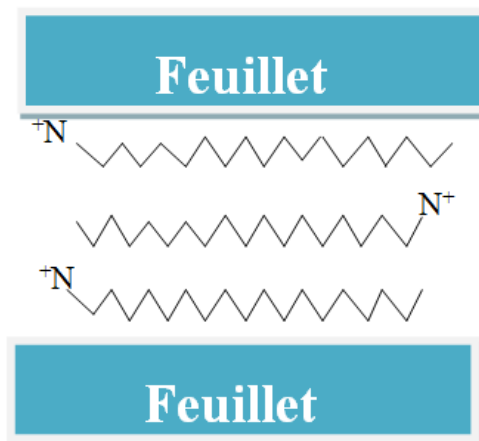
La Mt-Na a indiquée à  $2\theta = 6.94^\circ$  un  $d_{001} = 12.71 \text{ \AA}$ , cette réduction de la distance est dû principalement à la substitution des cations bivalents  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  qui ont été échangés par le cation monovalent  $\text{Na}^+$ .

L'augmentation de la distance  $d_{001}$  à 18.03 Å pour  $2\Theta = 4.89^\circ$  affichée par la Mt-TMTDA confirme l'intercalation des cations de sel d'ammonium entre les feuillets de la montmorillonite.

Il est à rappeler que les dispositions possibles des ions alkylammonium intercalés dans les espaces interfeuillets des smectites, peuvent être en monocouche, en bicouche, en couche pseudo-trimoléculaire, en arrangements de type paraffine avec monocouche inclinée et en bicouches inclinées [67]. La molécule du TMTDA a une épaisseur de 2.809 Å (valeur déterminée par le logiciel schem sketch d'une molécule de dodécylammonium ayant la même épaisseur que le TMTDA, Schéma III.1). L'espace interfoliaire disponible est 8.53 Å, (18.03Å– 9.50Å), les cations adsorbés pourraient donc être logés dans les galeries de la montmorillonite en couche pseudo-trimoléculaire, comme il est indiqué dans la Figure.III.3.



**Schéma.III.1** : Représentation de la taille de la molécule du dodécylammonium à partir du logiciel Schem sketch.



**Figure.III.3** : Représentation de la conformation des cations du TMTDA dans la galerie interfoliaires en mode pseudo-trimoléculaire.

La fonctionnalisation de la Mt-TMTDA a été réalisée par voie de greffage. Nous avons utilisés la molécule de TESPSH portant des groupes ethoxy  $-OCH_2CH_3$ , comme groupes alkoxy hydrolysables et la fonction thiol comme groupe-fonctionnel. Si ces deux molécules devraient interagir avec la surface minérale argileuse, en formant des liaisons chimiques à l'interface, ils doivent d'abord être convertis en silanol réactif par hydrolyse. Cette hydrolyse peut se produire directement sur la surface du substrat par réaction avec l'eau en surface (hydrolyse directe) ou lors d'une étape précédente de préparation de la solution aqueuse du silane (pré hydrolyse).

La forme silanol du silane peut se greffer sur le minéral argileux par réaction de condensation avec les groupes hydroxyles de la surface de la montmorillonite, et dans ce cas les groupes organo-fonctionnels se trouveront entre les feuillets du minéral. Cela augmenterait l'hydrophobie de la montmorillonite.

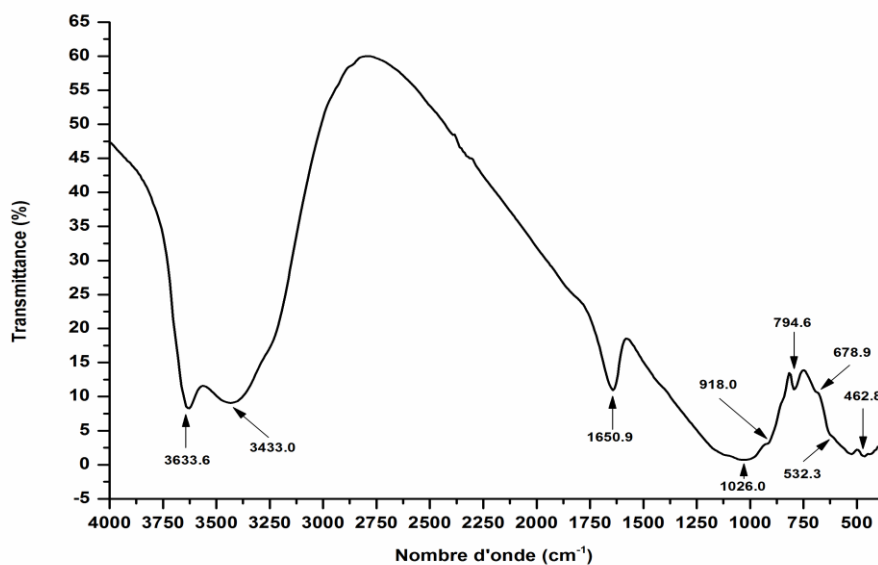
Le diffractogramme de la Mt-TESPSH a révélé un  $d_{001} = 26.40 \text{ \AA}$ . Cette valeur est largement supérieure à  $18.03 \text{ \AA}$  affiché par la Mt-TMTDA. En plus de la réaction de greffage des molécules du silane sur les silanolSi-OH des bords des feuillets de la montmorillonite, cette large augmentation nous laisse avancer l'hypothèse d'un autre type de réaction, celui de la condensation des groupes hydroxyles de surface avec des molécules du silane dont les groupes alkoxy se sont hydrolysé par l'eau d'hydratation interlamellaire. Cette déduction est en parfaite accord avec les résultats des travaux de He.Wentae and al [69] qui ont conclu que

les réactions de greffage de silanes sur les montmorillonites dépendent fortement de sa concentration. Ils ont pu montrer que le greffage peut avoir lieu sur les silanols de bordures des feuillets et sur ceux des surfaces hydroxylées, pour des silanes d'une concentration de 3 mmol/g de montmorillonite. Ce qui coïncide exactement avec la quantité de 2.4 ml ( $\approx 2.5$ g) de TESPSH qu'on a ajoutée à 2 g de Mt-TMTDA dans notre greffage.

### 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 Figure.III.5.



**Figure.III.4** : Spectre IRFT de l'Arg-Pur

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

V(cm <sup>-1</sup> )	Attribution [136]
3633.6	Vibrations <b>OH</b> de constitution
3433.0	Déformation <b>H-O-H</b> eau adsorbée
1650.9	Vibration <b>H-O-H</b> eau adsorbée
1026.0	Déformation <b>Si-O</b>
918.0	Vibration <b>Al-Al-OH</b>
794.6	Vibration <b>Mg-Fe-OH</b>
678.9	Vibration <b>Mg-Fe-OH</b>
532.3	Vibration <b>Si-O-Al</b>
462.8	Vibration <b>Si-O</b>

III.4.2. Spectres IRFT des différent traitement réalise :

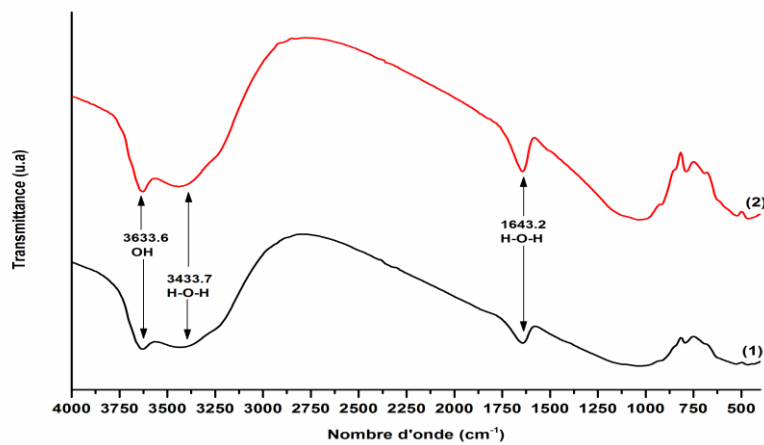


Figure III.5: Spectre IRFT Arg-Pur (1) et Mt-Na (2)

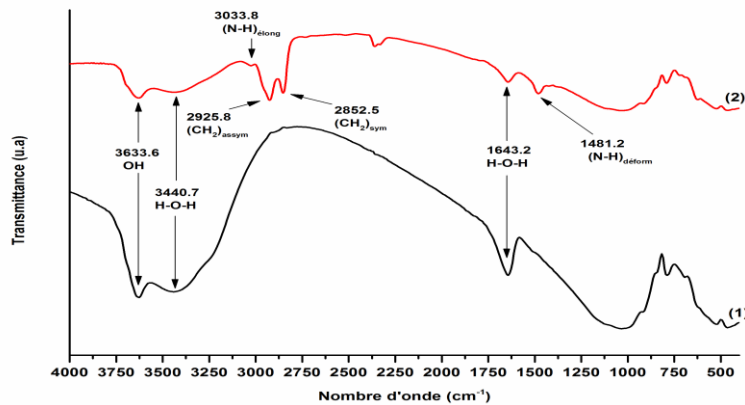
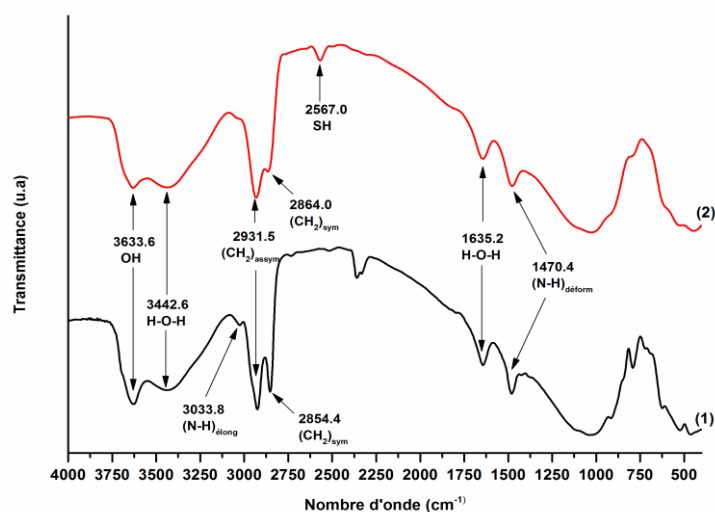


Figure III. 6 : Spectre IRFT Mt-Na (1) et Mt-TMTDA(2)



**Figure III.7:** Spectre IRFT Mt-TMTDA (1) et Mt-TESPSH (2)

### III.4.3 : Interprétations:

En comparant le spectre de l'arg-Pur avec celui de la Mt-Na ,(Figure III.5) .On peut remarquer l'augmentation des intensités des bandes à 3433.7 cm-1et 1643.2cm-1 des OH de l'eau d'hydratation , qui est du au degré de solvation de l'atome de sodium (le sodium peut être entouré de 6 à 8 molécules d'eau) .

Dans le spectre de la Mt-TMTDA, la majorité des bandes de l'Arg-Pur étaient préservées, mais avec apparition de nouvelles bandes sous formes d'épaulements à 2925.8cm-1et 2852.5cm-1 attribuées respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH<sub>2</sub> de la chaîne alkyle [70]. Les bandes situées à 3033.8 cm-1 et 1481.5 cm-1 peuvent être affectées respectivement à l'élongation N-H de l'ammonium et à la déformation N-H [71].

En comparaison avec le spectre de la Mt-Na, (Figure.III.6) on peut remarquer la réduction des intensités des bandes à 3442.6 cm-1 et 1635.2 cm-1 des OH de l'eau d'hydratation, à cause de l'insertion du TMTDA qui s'est substitué aux cations hydratés initialement présents dans l'espace inter lamellaire au cours de l'échange cationique, ce qui a donné à la surface une certaine hydrophobie, cela veut dire que l'intercalation de la montmorillonite par un alkylammonium produit moins d'espace disponible pour l'adsorption de molécules d'eau, donc l'intercalation par le TMTDA à bien eu lieu [72].

La région spectrale exploitable pour l'évaluation qualitative du greffage se situe dans le domaine 3500 - 1600 cm<sup>-1</sup>, (Figure.III.7). Outre les bandes caractéristiques des argiles précitées, notre spectre fait apparaître d'autres bandes du greffon. On peut qualitativement évaluer le greffage à partir de la bande située à 2567.0 cm<sup>-1</sup> attribuée à SH.

Ces résultats nous laissent avancer l'hypothèse d'une double organo-modification de la montmorillonite, par un alkylammonium et par un silane. La diminution significative de l'intensité de la bande à 3633.6 cm<sup>-1</sup> dans la Mt-TESPSH en comparaison avec celle dans la Mt-TMTDA, 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.

La légère diminution de la bande à 1635.2 cm<sup>-1</sup> 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 Mt-Na (b), la Mt-TMTDA(c) et la Mt-TESPSH (d).

	Arg-Pur(a)	Mt-Na (b)	Mt-TMTDA (c)	Mt-TESPSH (d)
<b>1<sup>ère</sup> variation</b>	<u>30 – 200°C</u>	<u>30– 200°C</u>	<u>30-128°C</u>	<u>30-200°C</u>
Perte en masse (%)	06.45	09.43	01.81	0.92
<b>2<sup>ème</sup> variation</b>	--	--	<u>128-400°C</u>	<u>200-400°C</u>
Perte en masse (%)	--	--	12.88	85.94
<b>3<sup>ème</sup> variation</b>	<u>650 – 700°C</u>	<u>650-700°C</u>	<u>650-750°C</u>	<u>500-600°C</u>
Perte en masse (%)	04.76	03.12	07.91	12.30

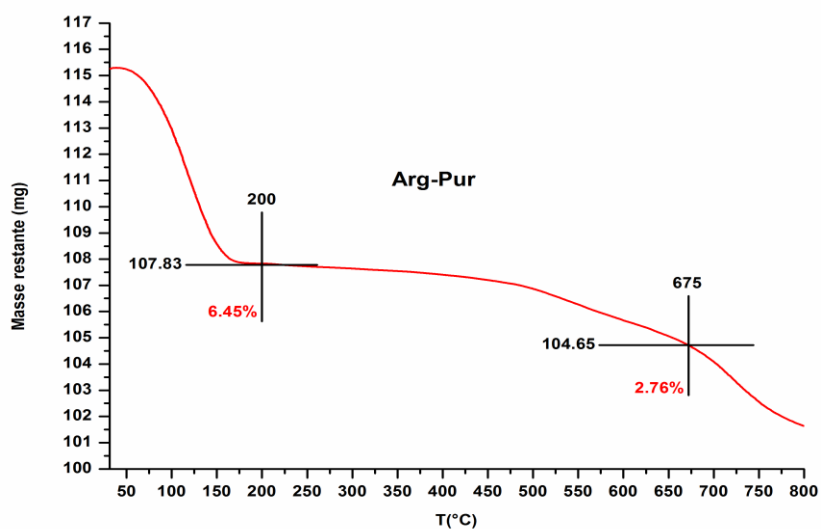


Figure.III.8 : Thermogramme (TG) de l'Arg-Pur (a)

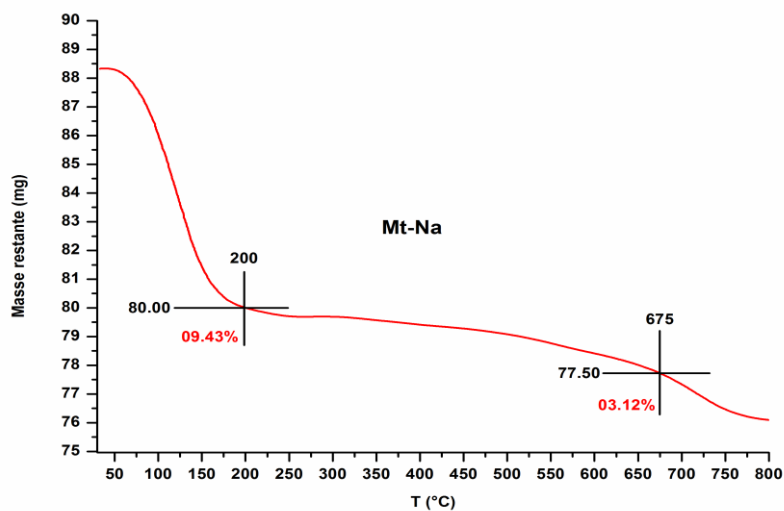


Figure.III.9 : Thermogramme (TG) de la Mt-Na (b)

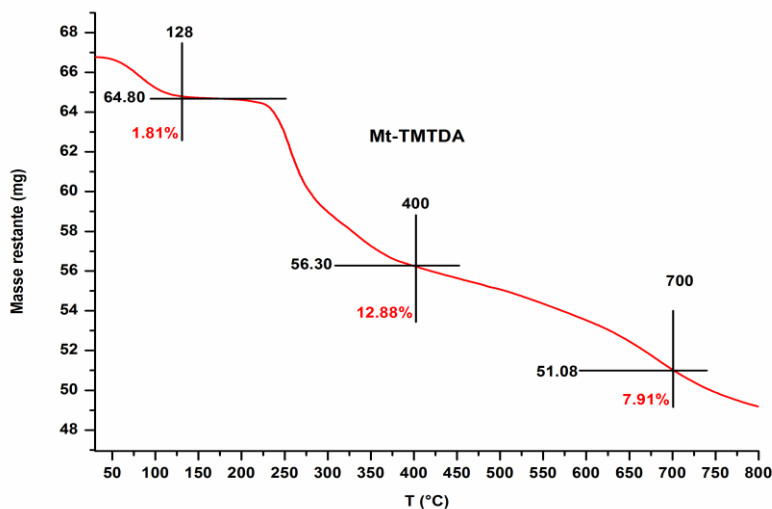


Figure.III.10 : Thermogramme (TG) de la Mt-TMTDA (c).

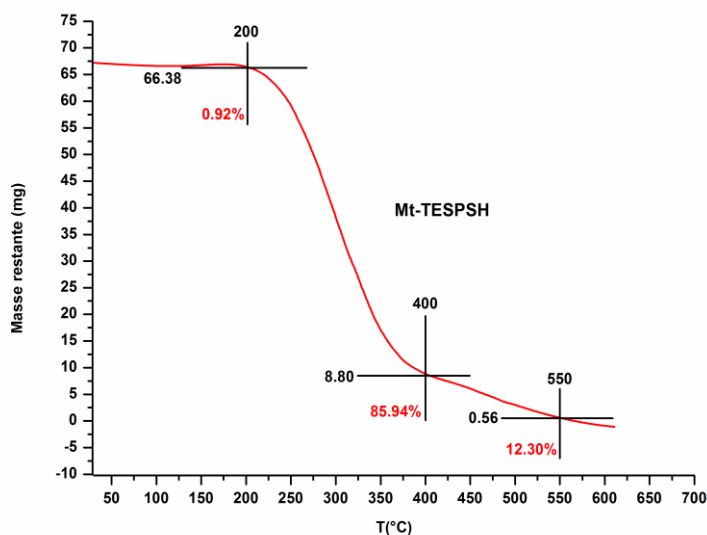


Figure.III.11 : Thermogramme (TG) de la Mt-TEPSH.

**b) Interprétations:**

Le Thermogramme de l'Arg-Pur (Figure.III.8) 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 interlamellaire. 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 [73].Tableau.III .10 .

Le Thermogramme de la Mt-Na, (Figure.III.9) 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-TMTDA Figure.III.10 présente trois types de dégradations. La première perte de masse est dans l'intervalle (30 – 128°C), la seconde (128 – 400°C) et la dernière (650 – 750°C), évaluées respectivement à 01.81%, 12.88% et 07.91% , correspondant à la libération de l'eau physisorbée, à la décomposition du TMTDA et au phénomène de la déshydroxylation. Tableau.III.10 (c). Le taux 01.81 % est largement inférieur aux valeurs affichées par les deux premiers échantillons dans le même domaine de température (6.45 et 9.43%), ceci est une indication d'une diminution de la teneur de l'eau adsorbée en intercouche de la montmorillonite et confirme l'échange des cations hydratés Na<sup>+</sup> par les cations du TMTDA [74]. La dernière étape de dégradation et qui se situe dans la plage (650 - 750 ° C), affiche la perte de masse de 7.91%, attribuée à la déshydroxylation des feuilles de l'aluminosilicate.

Le thermogramme de Mt-TEPSH Figure.III.11 a également montré trois étapes de dégradations. la première à (30-200°C), la seconde à (200- 400°C) et la dernière à (500 - 600°C), estimées à 0.92%, 85.94% et 12.30% respectivement, attribués à départ de l'eau physisorbée, à la décomposition du TMTDA, du TEPSH et déshydroxylation des feuilles de l'aluminosilicate.

Le taux de 0.92% affiché lors du premier intervalle de température est inférieur à 01.81% indiqué par la Mt-TMTDA à la même plage de température. Cette diminution s'explique par le caractère hydrophobe affiché par la Mt-TEPSH causée par la présence des chaînes organiques de silane au niveau des couches de la montmorillonite. Il est à noter que la perte de masse évaluée à 01.81%, confirme la présence de ce silane entre les feuilles, suite aux réactions d'hydrolyse de ses groupes terminaux hydrophiles.

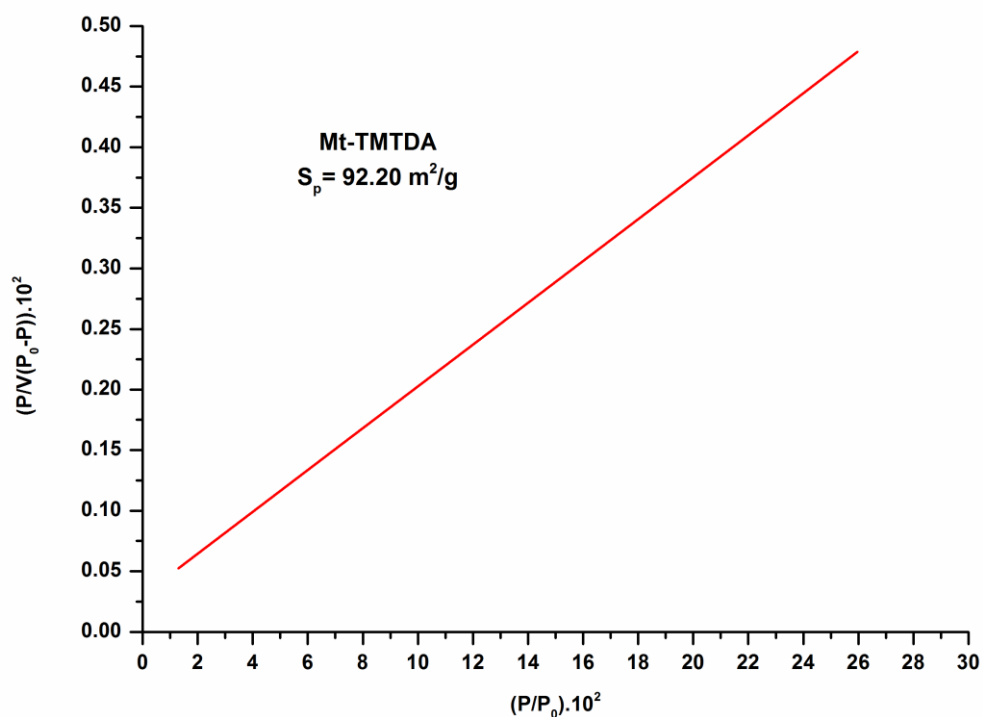
## III.6:B.E.T:

## a) Résultats :

Nous avons effectué un test B.E.T sur la Mt-TMTDA, qui va nous permettre de calculer sa  $S_p$  en  $m^2/g$ , car les deux silanes ont été greffés respectivement sur cet échantillon. Les résultats sont regroupés dans le Tableau.III.11 et le tracé B.E.T est donné par la Figure.III.13.

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

$(P/P_0).10^2$	01.30	07.24	12.55	17.38	21.77	25.97
$(P/V(P_0-P)).10^2$	0.0523	0.1550	0.2427	0.3302	0.4060	0.4786



**Figure.III.12 :** Tracé B.E.T de la Mt-TMTDA.

## b) Détermination de la Sp de la Mt-TMTDA :

La droite de la Figure.III.13, présente une pente  $A = 0.01728$  et une ordonnée à l'origine  $B = 0.02991$ , et en se basant sur l'équation (Chapitre I)[39]:

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

Avec

$$V_m = 1 / (A+B) = 41.77$$

$$\text{Donc : } Sp = 92.20 \text{ m}^2\text{/g.}$$

## III.7. Détermination du taux de greffage :

Le taux de greffage calculé à partir des fractions des sites couverts 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 [Si-OH] en  $\mu\text{mol/m}^2$  [75].

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

En se basant sur ce qui a été avancé dans le chapitre I [51], on peut donner une estimation chiffrée en  $\mu\text{mol/m}^2$  de la concentration en silanol [Si-OH]. Sur les sites de bordure, on trouve au minimum 2 OH/nm<sup>2</sup>, ce qui correspond à une concentration de 3.3  $\mu\text{mol/m}^2$  de groupements hydroxyyles liés aux atomes de silicium sous forme de silanol.

La fraction de site couvert ou la quantité de silane fixée sur le support argileux peut être calculé à partir de l'équation [76].

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

Où :

$\%S$  : Pourcentage de soufre dans La Mt-TEPSH = 0.66%

$Sp$  : Surface spécifique en m<sup>2</sup>/g de l'échantillon à greffer = 92.20 m<sup>2</sup>/g.

Ce qui nous donne :

$$F_c = 2.33 \mu\text{mol/m}^2$$

Soit :

$$\% X = F_c / [\text{Si-OH}] = 2.33 / 3.3 = 0.675$$

Donc :

$$\%X = 67.5\%$$

## **Conclusion Générale**

### CONCLUSION GENERALE :

Le travail que nous venons d'exposer, avait comme but le greffage de silane sur un support argileux modifié par un alkylammonium en C<sub>17</sub>. Cela nécessite une maîtrise de la méthodologie de greffage.

Nous avons prouvés par des analyses chimiques que l'échange cationique a réellement eu lieu entre le sodium de la Mt-Na et le TMTDA de la Mt-TMTDA par calcul des rapports [Cations/Si] avant et après échange.

Nous avons étudié la voie de greffage d'un support argileux initialement modifié par un alkylammonium, par un silane porteur d'une fonction thiol.

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

Nous pouvons retenir également que le support argileux greffé par le silane renforce sa stabilité thermique. Ceci est confirmé par le thermogramme de la Mt-TEPSH.

L'approche de la montmorillonite à double modifications organique, nous a permis de confirmer la modulation de la polarité de sa surface en la rendant hydrophobe par ce traitement chimique, et par conséquent interdire d'une certaine manière la pénétrabilité de l'eau. Les thermogrammes obtenus pour ce genre de matériaux en sont la confirmation.

Le caractère lamellaire des différents échantillons préparés a nécessité des tests de DRX. Les diffractogramme obtenus ont mis en évidence et en premier lieu la nature cristalline de ce type de minéral, et nous ont permis en second lieu le calcul des distances interfoliaires ( $d_{001}$ ) de ces échantillons. La modification la Mt-Na par le TMTDA a fait augmenter le  $d_{001}$  prouvant son insertion entre les feuillets et en conformation pseudotrimoléculaire. Le diffractogramme de la Mt-TEPSH a révélé que son  $d_{001}$  est nettement supérieurs à celui affiché par la Mt-TMTDA, ce qui nous laisse avancer l'hypothèse de la présence de molécules du silane greffé entre les feuillets de notre montmorillonite.

L'analyse IRFT, nous a permis de mettre en évidence la présence de bandes attribuées aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique CH<sub>2</sub> de la chaîne alkyle du TMTDA, l'élongation et la déformation N-H de l'ammonium ont été aussi localisées. On a pu

## CONCLUSION GENERALE

---

également évaluer qualitativement le greffage à partir de la bande attribuée à la fonction SH du TESPSH.

Le taux de greffage est basée sur le calcul des fractions des sites couverts, a également pu être calculé, en se basant sur les résultats de l'analyse élémentaire et celui de la surface spécifique de la Mt-TMTDA obtenue par la technique B.E.T et qui était de l'ordre de **67.5%**.

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**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] Q. Zhao, H. Choo, A. Bhatt, S. E. Burns, B. Bate. "Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications". *Applied Clay Science*. 2017. 142. P 2-20.
- [2] A. C. Sofía, C. L. Socorro, C. M. Maribel, M. G. Juan Carlos. "Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method". *Applied Surfactant Science*. 2013. 280. P 74–78.
- [3] P. B. Emerson, S. L. Mariana, B. A. Isabelle, M. B. Pedro, Jo. D. "Partially exchanged organophilic bentonites Part II. Phenol adsorption". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011. 105. P 915–920.
- [4] S. Sousna, B. Mokhtar, T. Chafia, K. Abdelkrim. "Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling". 2018. 21. P 391-398.
- [5] W. Xiang, S. Qiang, H. Yumei, W. Chuanzeng, Z. Junping. "Structure and thermal stability of PMMA/MMT nanocomposites as denture base material". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. 115. P 1143–1151.
- [6] P. Wang, F. Yang, Z. Cai. "Synergistic effect of organo-montmorillonite and DOPO-based oligomer on improving the flame retardancy of epoxy thermoset". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. 128. 1429–41.
- [7] Y. Long, X. Zhisheng, Z. Jun. "Influence of nanoparticle geometry on the thermal stability and flame retardancy of high-impact polystyrene nanocomposites". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. 130. P 1987–1996.
- [8] Z. H. Li, R. S. Bowman. "Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals". *Environ. Eng. Science*. 15. 1998. P 237–245.
- [9] Y. X. Zhang, Y. Zhao, Y. Zhu, H. Y. Wu, H. T. Wang, W. J. Lu. "Adsorption of mixed cationic-nonionic surfactant and its effect on bentonite structure". *Journal Environ Science*. 24. 2012. P 1525–1532.
- [10] M. Tuchowska, B. Muir, M. Kowalik, R. P. Socha, T. Bajda. "Sorption of molybdates and tungstates on functionalized montmorillonites: Structural and textural features". *Materials*. 2019. P 12. 21.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [11] F. Bergaya, G. Lagaly, M. Vayer. "Cation and anion exchange. In Handbook of Clay Science, 1st ed. Bergaya, F., Theng, B.K.G.G.L. Eds. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006. Volume 1. 979–1001.
- [12] P. Zorica, K. Tomic Lazar, N. Natasa, M. Smilja, M. Petre. "Thermal investigation of acetochlor adsorption on inorganic and organic modified montmorillonite". Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. 123. P 2313-2319.
- [13] Z.H. Zhang, T.S. Li, F. Yang, C.G. Fu. "Montmorillonite clay catalysis XI: protection and deprotection of hydroxyl group by formation and cleavage of trimethylsilyl ethers catalysed by montmorillonite K-10. Synthetic Communications. 1998. 28. 3105-3114.
- [14] M. Ogawa, S. Okutomo, K. Kuroda. Control of interlayer microstructures of a layered silicate by surface modified cation with organochlorosilanes. J. Am. Chem. Soc. 1998. 120. 7361-7362.
- [15] M. Asgari, U. Sundararaj. "Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting". Applied Clay Science. 2018. 153. P 228–238.
- [16] P.T. Bertuoli, D. Piazza, L.C. Scienza, A.J. Zattera. "Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane". Applied Clay Science . 2014. 87. P46–51.
- [17] M. Park, I.K. Shim, E.Y. Jung, J.H. Choy. "Modification of external surface of laponite by silane grafting". J. Phys. Chem. Solids. 2004. 65. P 499-501.
- [18] S. Wei, H. Hong Ping, Z. Jian Xi, Y. Peng, M. Yue Hong, L. Xiao Liang. "Preparation and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acid-activated montmorillonite". Chinese Sci Bull. 2009. 54. P 265-271.
- [19] D. Romanzini, V. Piroli, A. Frache, A.J. Zattera, S.C. Amico. "Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites". Applied Clay Science . 2015. 114. P550-557.
- [20] N.N. Herrera, J.M. Letoffe, J.L. Putaux, L. David, E. Bourgeat-Lami E. "Aqueous dispersions of silane functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites". Langmuir. 2004. 20. P1564-1571.
- [21] L. Su, Q. Tao, H. He, J. Zhu, P. Yuan, R. Zhu. "Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature". J. Colloid. Interf. Sc. 2013. 391. P16-20.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [22] H. Wentao, Y. Yong, H. Min, K. Zhang, L. Lijuan, Z. Minmin, Q. Shuhao. "Influence of Reaction Conditions on the Grafting Pattern of 3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane on Montmorillonite". Bull. Korean Chem. Soc. 2013. 34.P 112.
- [23] L. Mrah, "Synthèses et caractérisation de poly (oxyde de propylène )et polystyrène /Montmorillonite". thèse de doctorat ,université d'Oran Es-Senia,24/04/2016.p7.
- [24] R. E. Grim, " Clay Mineralogy", New York: Mcgraw-hill book company, 1953.
- [25] O. Bouras, " Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation". Thèse de doctorat ;université Limoges,31/01/ 2003.P23.
- [26] H. Bekhouche , "Traitement par le ciment des sols gonflant non saturé (cas de la région des Aurès) . Thèse de doctorat ,université Batna2 Mostafa ben boulaïd,2018.p5.
- [27] A. Anna, "étude des propriétés physico-chimique de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques". Thèse de doctorat ,université Picardie Jules verne,24/06/2019.P9-10.
- [28] A. Belbel, "Etude par la DFT l'énergie de surface d'une Montmorillonite homoinique l'influence de l'eau adsorbé". Thèse de magister, université de Djelfa Ziane Achour,07/06/2015.p8.
- [29] D. Wilm. K. Endell. Zeolit. Crist. 86A. 340. 1933.
- [30] U. Hofmann, Zéolit. Crist. 98A, 299, 1937.
- [31] E. Marshall Zéolit. Crist.,. 91A, 443, 1937.
- [32] B. Hendricks, J. Geol. Vol. 50, 279, 1942. London.
- [33] H. Edelman, L. Favejee, Zéolit. Crist. 102A, 417, 1940.
- [34] G. Berger, Jour. Chem. Vol. 38, 42, 1941.
- [35] Mc. Connel, Am. Minéral. Vol. 35, 166, 1950.
- [36] M. Boutarfa , "caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia ". Thèse de magister, université d'Oran Mohamed Boudiaf ,2012.p15-19.
- [37] G. Derafa , "synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: application à l'adsorption des colorants cationiques". Thèse de magister, université de Sétif -1-Ferhat Abbas,2014.p19-48.
- [38] R.C. Mackenzi "The montmorillonite differential thermal curve". 1957.P 14-15.
- [39] A. Melouki, "Etude de greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymérisation radicalaire". Thèse de doctorat ,université de Sétif-1- Ferhat Abbas,10/06/2021.P.14-18.19-23.29.42-43.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [40] M.Reinholdt, "synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite ;étude structural par spectroscopie d'adsorption des Rayon X et de résonance magnétique nucléaires" . Thèse de doctorat ,université de Haute Alsace,12/12/2001.p19.
- [41] B.Benziane , "Recuperation de métaux lourds par l'argile Meghnia modifiée :cas de cuivre et de plomb".Thèse de magister,université d'oran ,2006
- [42] A.Khnifi, "Elaboration de materiaux à base d'argiles caractérisation ,et application a l'elimination des polluants organiques". Thèse de doctorat ,université d'Oran Mohamed Boudiaf,02/12/2010.P16
- [43] B.Bruce .Velde .Alain Meunier."The origin of clay minerals in soil and weathed rocks".2008.
- [44] M.Boutehala, "étude physico-chimique d'une montmorillonite échangée, application à la conduction ionique ".Thèse de magister,université de Sétif .1992.p175
- [45] L.Lepluart , "Nanocomposites montmorillonite lépoxyde ;influence de la nature de la charge et de la matrice sur les proprietés mécanique ".Thèse doctorat ,université INSA de Lyon .2002.
- [46] D.A.Laird , "Influence of layer charge on swelling of smectiteds", Applied clay science vol34,N<sup>o</sup> 11-4.2006.P74-78.
- [47] G.Arrison spsito et D.Omenico .Grasso, "Electrial double layer structure ,forces and fields at the clay –water interface "surfactant science sries .1999.p207-250
- [48] H.Chahal, "Etude du comportement hydromécanique des sedimentspollués par les PCB en interaction avec les géomtériaux pour un stockage hors site".Thèse doctorat , l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon .23/07/2013.
- [49] M.Stoker,O-H.Elested.Elsevier science B.V.8.1998.P61.
- [50] F.Marme , "synthèse et caractérisation de solides acides à base de materiauxlammellaires". Thèse doctorat ,université de Sétif .1995.P158.
- [51] X.Liu.X.Lu.M.Sprk et al, "Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite.Geochemica and cosmochemica Acta 117".2013.p180-190.
- [52] Tharwat.F.Tadros, "Applied surfactants principales and application".2005.p21-22.
- [53] B.Kromberg.K.Holmberg.B.Lindman, "surface chemistry of surfactant and polymers".2014.p15-19.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [54] C. Ludot, "Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosique". Thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne. 27/11/2013. p9.
- [55] N. Yildiz, R. Gonulsen et al, "Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically". *Colloids and Surfaces A: physicochem. Eng. Aspects*, vol. 260. 2005. p187-94.
- [56] d. L. B. Paiva, A. R. Morales et F. R. Díaz, «Organoclays: Properties, preparation and applications,» *Applied Clay Science*, vol. 42. 2008. p18-24.
- [57] A. A. Atia, " Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite,» *Applied Clay Science*, vol. 41. 2008. p173-84.
- [58] S. Gammoudi, «Interaction Bentonite- Tensioactif Application à la rétention des ions nitrates et fluorure,» Tunis, 2008.
- [59] S. Aouadi, A. Messad, "Etude expérimentale des interactions point argile naturelle /tensioactif cationique ". Thème de master, université de El-Oued. 02/06/2019. P12.
- [60] L. Bouna, "Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine Marocaine par TiO<sub>2</sub> En vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organique des milieux aqueux". Thèse de doctorat, université de Toulouse .2012.
- [61] F. Gomri, "synthèses et caractérisations d'argile cationiques et anioniques organophiles .Élimination des chlorophénols". Thèse de magister, université de Sétif-1-Ferhat Abbas. 05/01/2010. P15.
- [62] H. Attayebi, "Suivi l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par Rhéo-spectroscopie". thèse de doctorat, université de Laval. 2011. p38.
- [63] C. Louchoux, X. Coqueret, *Europ. Polymer. Jour.* Vol. 24. 71. 1988/Unger, K, K. 1979. *Porus silica.* Elsevier.
- [64] M. Khalil, "Interaction d'espèces ionique avec la surface d'une silice greffée apolaire". Thèse de doctorat, université de Lyon .1986. p167.
- [65] E. P. Plueddemann, "silane coupling agents", book plenum. New York. 1982.
- [66] J. W. De Hann, H. M. Van Ders Bogacrt, J. J. Ponjée .L. J. M. Van De ven .*Jour coll. Inter, sci.* Vol 110(2). 1986. p591.
- [67] E. Rosset. *Analysus.* 15(1987)1.
- [68] G. Lagaly. *Clay Miner.* 16. 1981. 1 –21.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [69] A. Melouki, S. Terchi, D. Ouali . "Grafting of 3mercaptopropyl triethoxysilane onto dodecylammoniumintercalated Algerian montmorillonite ;characterizations and application for synthesis of polystyrene/ organoclay hybrid material by radical polymerization ".Journal of New Technology and Materials JNTM. Vol.11,N<sup>0</sup>:01(2021)10-18 p11 .
- [70] R. Jordan. A. Ulman. J.F. Kang. M.H. Rafailovich. J. Sokolov. J. Am. Chem. Soc. 1999. 121. 1016-1022.
- [71] N. Ladjal and al. Influence of octadecylammonium, N,N-dimethylhexadecylammonium and 1-hexadecyltrimethylammonium chloride upon the fractionated montmorillonite. Journal of Thermal and Calorimetry. 134. 2018. P 881-888.
- [72] P. Aranda. E. Ruiz-Hitzky. "Poly (ethylene oxide)/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-smectite nanocomposites". Applied Clay Science 15(1-2). 1999. P119-135.
- [73] Yu. Chengcheng and al. "Effect of Bifonctional Montmorillonite on the thermal and Tribological Properties of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite". Polymers (Basel). 11 (5). 2019. P 834.
- [74] A. Elkhalfah. S. Maitra. M.A. Bustam. T. Murugesan. "Thermogravimetric analysis of different molar mass ammonium cations intercalated different cationic forms of montmorillonite". Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 110 (2). 2012. P765–71.
- [75] H. He. Z. Ding. J. Zhu and al. "Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonite". Clays and Clay Minerals 53(3). 2005. P287–93.
- [76] P. Espiars. "Encapsulation de silices colloïdales par polymérisation en émulsion". Thèse de doctorat. Lyon 1. 1992 .p 179.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

## RESUME

Parmi les minéraux aluminosilicatés, on peut citer les montmorillonites qui ont fait l'objet de plusieurs études ces dernières années, à cause de quelques avantages : leurs morphologie (Taille et formes des ses particules), structures poreuses et grandes surfaces spécifiques, sans oublier leurs stabilité vis-à-vis de nombreux agents chimiques. C'est dans ce contexte que nous avons pensé à porter des modifications sur ce genre de support par : 1/ Son intercalation par un alkylammonium (le triméthyltétradécylammonium). 2/ Son greffage par un silane (le triéthoxysilylpropanethiol) porteur d'une fonction chimique adéquate (SH) réactif sur les silanols présents aux bordures et à la surface des feuillets. Grace à différentes analyses physico-chimiques (Analyses élémentaires, DRX, IRFT, BET et ATG) faites sur les échantillons préparés, un taux de greffage de plus de 67% a été évalué. Nous avons également constater que ces doubles modifications organiques ont fait augmenter la distance basale  $d_{001}$  de notre montmorillonite, favorisant l'insertion de composés organiques et provoquant moins d'espace aux molécules d'eau, ce qui est en faveur d'un passage d'une structure initialement hydrophile à un caractère hydrophobe de la structure synthétisée.

**Mots clés :** Greffage, Intercalation, Montmorillonite, Silane, Alkylammonium , Stabilité thermique, Hydrophobie

## ABSTRACT:

Among the aluminosilicate minerals , we can cite the montmorillonites which have been the subject of several studies in recent years , for of some adventages:their morphology (size and shapes of its particles ),porous structures and large specific area , without for getting their stability against many chemicals agents .It s in this context that we thought of making modifications to this type of support by:1/Its intercalation with an alkylammonium (trimethyltetradecylammonium).2/Its grafting by a silane (triethoxysilypropanethiol) carrying an adequate chemical function (SH) reactive on the silanols present at the edges and on the surface of the layers.Thanks various physico-chemical analyzes (elemental analyse ,DRX,IRFT,BET and ATG) carried out on the prepared samples , a grafting rate of more than 67% was evaluated .We also found that these double organic modifications increased the basal distance  $d$  of our montmorillonite ,favoring the insertion of organic compounds and causing less space for water molecules ,which is in favor of a passage from hydrophilic structure to a hydrophobic structure .

**Key words :** Grafting ,Intercalation ,Montmorillonite ,Silane ,Alkylammonium,Thermal stability , Hydrophobicity.

## الملخص :

من بين معادن سيليكات الالمنيوم، يمكننا ذكر المونتموريلونيت التي كانت موضوع العديد من الدراسات في السنوات الاخيرة بسبب بعض المزايا: مرفولوجيتها (حجم و اشكال جزيئاتها)، الهياكل المسامية و الاسطح المحددة الكبيرة، دون نسيان استقرارها فيما يتعلق بالعديد من العوامل الكيميائية. في هذا السياق، فكرنا في اجراء تعديلات على هذا النوع من الدعم من خلال :

1/ اقحامها مع الكيل أمونيوم (ثلاثي ميثيل تيترا ديسيل أمونيوم)

2/ تطعيمه بواسطة السيلان (ثلاثي ايثوكسيل بروبان ثيول) يحمل وظيفة كيميائية مناسبة (ثيول) متفاعلة على سيلانول الموجودة عند الحواف و على سطح الصفائح. من خلال تحليلات مختلفة تم اجراء التحليلات الفيزيائية و الكيميائية (تحليل العناصر، DRX , IRFT , BET و ATG) على العينات المحضرة، و تم تقييم معدل التطعيم باكثر من 67%. وجدنا ايضا ان التعديلات العضوية المزودة زادت من القاعدية للمونتموريلونيت الخاص بنا مفضلة ادخال مركبات عضوية و تسبب في مساحة اقل لجزيئات الماء، وهو ما يؤيد مرور بنية هيدروفيلية في البداية الى طبيعة هيدروفوبية.

**الكلمات المفتاحية:** التطعيم، المونتموريلونيت، السيلان، الكيل أمونيوم، الثبات الحراري، الكراهية للماء (هيدروفوبيا).