



**Université Mohamed Boudiaf - M'sila**

**FACULTÉ DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**



Numéro de série:.....

Numéro d'inscription.....

**Mémoire Présentée pour l'obtention du diplôme de Master:**

**Filière :Chimie**

**Spécialité: Chimie Organique**

**Présenté Par :**

- Mr : Zerouga Mourad
- Mr : Aouina Hocine
- Mr :Chenoufi Aymen

**Thème**

**GREFFAGE DU TRIETHOXYSILYLPROPANTHIOL  
SUR UNE MONTMORILLONITE SODIQUE**

Soutenus le :...../...../2021 Devant le jury:

Mr. Abdelbaki Reffas  
Mr. Azzedine Melouki  
Mr. Debbih El Hadi

Prof - univ M'sila  
MCB - univ M'sila  
MCA - univ M'sila

Président  
Rapporteur  
Examineur

**Année Universitaire : 2020/2021**

## Remerciements

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

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

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

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

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

*A tous les responsables de l'université de M'sila enseignants et administrateurs, 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 ce qui nous ont soutenu et aidé tout au long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.*

*Merci à vous tous*

## ***Dédicace***

Je dédie ce mémoire à ...

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

A l'esprit, de mes chers parents qui sont Toujours encouragés,

A ma très chère femme

A mes chers enfants

A toute ma famille.

A toute la Promotion chimie organique 2021.

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

***mourad***

## ***Dédicace***

Je dédie ce mémoire à ...

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

A l'esprit, de mon père,

A la lumière de ma vie, ma chère mère

A ma très chère femme

A mes chers enfants

A toute ma famille.

A toute la Promotion chimie organique 2021.

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

***Hocine***

## ***Dédicace***

Je dédie mon travail A:

Mon cher père pour ses conseils

Ma chère mère qui m'encourage tout le temps

Mes sœurs et mes frères

Mes amis pour leurs soutiens

Et spécialement mes collègues de classe chimie

Organique

Tous qui m'ont aidé dans tous ces années

Merci a tous.

***Aymen...***

# SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	I
Listes d'abréviation.....	IV
Listes des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VI
Introduction générale.....	01

## CHAPITRE I :

### Mise Au Point Bibliographiques

Introduction.....	03
I.1.Présentation des argiles.....	03
I.1.1.Historique.....	03
I.1.2.Définition.....	04
I.1.3.Structure des argiles.....	04
I.1.4.Classification des minéraux argileux.....	05
I.1.4.1.Les minéraux de type 1/1 (T-O).....	06
I.1.4.2.Les minéraux de type 2/1 (T-O-T).....	08
I.1.5.Structure de la montmorillonite.....	11
I.1.5.1.Structure selon Hofmann, Endel et Wilm.....	11
I.1.5.2.Hypothèse de Edelman –Favejee.....	11
I.2.Propriétés des argiles :.....	12
1.2.1. Capacité d'échange cationique (CEC).....	12
1.2.2. Capacité de gonflement.....	12
1.2.3. Colloïdalité.....	12
1.2.4. Activation acide de la bentonite.....	13
1.2.5.La surface spécifique.....	14
I.3. Domaines d'application de la bentonite.....	15
I.4. I.4.Analyse physicochimique de montmorillonite.....	15
I.4.1.Analyse élémentaire.....	15
I.4.2.Diffraction à rayons X (DRX).....	16
I.4.3.Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	16
I.4.4.Analyse thermogravimétrique (ATG).....	17
I.4.5.B.E.T (Détermination de la surface spécifique).....	17

<b>I.5. les silanes</b> .....	
<b>I.5.1.Greffage d'organosilanes</b> .....	

## **CHAPITRE II :**

### **Matériels Et Méthodes**

<b>Introduction</b> .....	<b>21</b>
<b>II.1. Préparation des échantillons</b> .....	<b>21</b>
<b>II.1.1. Purification de l'argile brute</b> .....	<b>21</b>
a) <b>Principe</b> .....	<b>21</b>
b) <b>Mode opératoire</b> .....	<b>21</b>
<b>II.1.2. Sodification de l'argile purifiée</b> .....	<b>21</b>
a) <b>Principe</b> .....	<b>21</b>
b) <b>Mode opératoire</b> .....	<b>21</b>
<b>II.1.3.Greffage du TESPSH sur la Mt-Na</b> .....	<b>23</b>
a) <b>Principe</b> .....	<b>23</b>
b) <b>Mode opératoire</b> .....	<b>24</b>
<b>II.2. Analyses physico-chimiques</b> .....	<b>25</b>
<b>II.2.1. Analyses élémentaires</b> .....	<b>25</b>
<b>II.2.2. Analyses élémentaires par fluorescence X</b> .....	<b>25</b>
<b>II.2.3. DRX</b> .....	<b>25</b>
a) <b>Principe</b> .....	<b>25</b>
b) <b>Conditions opératoires</b> .....	<b>25</b>
<b>II.2.4. B.E.T</b> .....	<b>26</b>
a) <b>Principe</b> .....	<b>26</b>
b) <b>Conditions opératoires</b> .....	<b>26</b>
<b>II.2.5. IRTF</b> .....	<b>27</b>
a) <b>Préparation des échantillons</b> .....	<b>27</b>
b) <b>Appareillage</b> .....	<b>28</b>
<b>II.2.6. ATG</b> .....	<b>28</b>
a) <b>Principe</b> .....	<b>28</b>
b) <b>Conditions opératoires</b> .....	<b>29</b>
<b>II.3. Conclusion</b> .....	<b>30</b>

## CHAPITRE III :

### Résultats et Discussions

<b>III-1 Détermination des formules chimiques.....</b>	<b>32</b>
<b>III.1.1 Détermination des formules chimiques de la montmorillonite de MAGHNIA....</b>	<b>32</b>
<b>III.1.2 Détermination de la composition chimique de la montmorillonite sodique:.....</b>	<b>34</b>
<b>III.1.3 Interprétations des résultats:.....</b>	<b>36</b>
<b>III-2 Diffraction des rayons x :.....</b>	<b>37</b>
<b>a) Résultats .....</b>	<b>37</b>
<b>b) Interprétations :.....</b>	<b>37</b>
<b>III.2.1.Evolution des distances interfoliaires :.....</b>	<b>40</b>
<b>a) Résultats :.....</b>	<b>40</b>
<b>b) Interprétation :.....</b>	<b>40</b>
<b>III.3. Infrarouge a transformée de fourrier:.....</b>	<b>41</b>
<b>a) Résultats :.....</b>	<b>41</b>
<b>b) Interprétations:.....</b>	<b>41</b>
<b>III.4. Analyse Thermogravimétrique :.....</b>	<b>44</b>
<b>a) Résultats :.....</b>	<b>44</b>
<b>b) Interprétation.....</b>	<b>44</b>
<b>III.5. METHODE B.E.T :.....</b>	<b>47</b>
<b>a) Résultats :.....</b>	<b>47</b>
<b>b) Détermination de la Sp de la Mt-Na :.....</b>	<b>48</b>
<b>c) Détermination du taux de greffage à partir des fractions des sites couverts :.....</b>	<b>48</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>50</b>
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>53</b>

## Liste des abréviations :

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**Mte** : Montmorillonite.

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

**Mte-Na** : Montmorillonite sodique.

**Mte-SH** : Montmorillonite greffé

**TESPSH** : Triéthoxysilylpropanthiol.

**Arg-pur** : Argile pure.

**IRTF** : Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier.

**FX** : fluorescence X.

**I<sub>G</sub>** : Indice de gonflement.

**Sp** : Surface Spécifique.

**%Gr** : le taux de greffage.

**°C** : Degré Celsius.

**%S** : Pourcentage pondérale du soufre.

**CEC** : capacité d'échange cationique.

**EA** : Emission Atomique.

**AA** : Absorption Atomique.

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

**$\lambda$** : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

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

**$d_{001}$**  : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée dans le plan **hkl=001**

**C** : Concentration

**V** : Volume

**W** : Masse de l'échantillon

**F** : Facteur de conversion

**Q** : Quartz

**F** : Feldspath

# Liste Des Figures

## CHAPITRE I :

<b>Figure I.1 :</b> Représentation d'un octaèdre de silice (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique .....	05
<b>Figure I.2 :</b> Représentation des empilements des tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).....	06
<b>Figure I.3.</b> Classification des minéraux argileux T-O .....	07
<b>Figure I.4 :</b> Représentation schématique des smectites 2:1.....	08
<b>Figure I.5 :</b> Classification des minéraux argileux T-O-T.....	10
<b>Figure I.6 :</b> Représentation de l'effet de l'activation acide .....	13
<b>Figure I.7 :</b> Interactions possibles entre un organosilane et une surface de silice.....	19

## CHAPITRE II :

<b>Figure. II.1.</b> Agitation L'argile brute avec du NaCl.....	22
<b>Figure.II.2.</b> Confirmation d'absence de chlore par plusieurs lavages.....	22
<b>Figure.II.3 :</b> Montage de la manipulation de greffage du TMSPM sur la Mte-Na.....	24
<b>Figure II.4 :</b> Diffractomètre Philips X'Pert Software.....	26
<b>Figure II.5 :</b> Presse pour préparation de pastille KBr.....	27
<b>Figure II.6 :</b> Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.....	28
<b>Figure.II.7 :</b> Analyseur thermogravimétrique Shimadzu TGA-51.....	29

## CHAPITRE III :

<b>Fig.III.1 :</b> Diffractogramme DRX de l'Arg-Pur .....	38
<b>Fig.III.2 :</b> Diffractogramme DRX de : l'Arg-Pur (1), Mte-Na (2), Mt-TESPSH (3).....	39
<b>Figure.III.3 :</b> Spectres IRTF de l'Arg-Pur.....	42
<b>Figure. III.4 :</b> Spectres IRTF de l'Arg-Pur (1), Mte-Na (2), Mte-SH (3).....	43
<b>Figure III.5 :</b> Thermogramme TG de l'Arg-Pur.....	45
<b>Figure III.6 :</b> Thermogramme TG de Mte-Na .....	45
<b>Figure III.7 :</b> Thermogramme TG de Mte-SH .....	46
<b>Figure III.8 :</b> Tracé B.E.T de la Mte-Na.....	47

# Liste Des Tableaux

## CHAPITRE I :

<b>Tableau I.1 :</b> Quelques Caractéristiques des argiles .....	14
--	----

## CHAPITRE III :

<b>Tableau. III.1 :</b> résultats de l'analyse élémentaire de Arg-Pur en composés oxydés .....	32
<b>Tableau III.2 :</b> Composition chimique de l'argile pure de MAGHNIA .....	33
<b>Tableau III.3 :</b> Composition chimiques des 2 types d'échantillons.....	35
<b>Tableau III.4 :</b> Résultats de l'analyse élémentaire.....	35
<b>Tableau.III.5:</b> Rapports atomiques [Cations/Si].....	36
<b>Tableau.III.6:</b> Nature des différentes raies caractéristiques de l'Arg-pur.....	38
<b>Tableau.III.7 :</b> Evolution des $d_{001}$ (Å) de l'arg-Pur, la Mte-Na et de la Mte-SH.....	40
<b>Tableau III.8:</b> Bandes caractéristiques de l'arg-Pur .....	41
<b>Tableau III.9 :</b> Résultats des ATG de l'Arg-Pur (a), la Mte-Na (b) et la Mte-SH (c).....	44
<b>Tableau.III.10 :</b> Valeurs de $(P/V(P0-P)) \cdot 10^2$ en fonction de $(P/P0) \cdot 10^2$ .....	47

# **Introduction Générale**

---

## **Introduction générale**

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. En conséquent ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.[1]

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectites interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire).[2]

Notre travail est pour but, la maîtrise des méthodes de préparation des argiles échangée par des cations monovalents tels que les  $\text{Na}^+$ , ainsi que le greffage d'un silane tel que le triéthoxysilylpropanethiol sur des supports argileux comme les montmorillonites organiquement modifiée. Pour arriver à cette fin, nous avons utilisé de l'argile dite montmorillonite qui est un représentant caractéristique des aluminosilicates et qui provient du gisement de Hammam BOUGHRARA dans la ville de Maghnia dans l'ouest algérien. Ce type de minéral présente plusieurs propriétés spéciales : Grande surface spécifique, acidité superficielle, structure lamellaire, ce qui donne une capacité d'adsorption particulière, possibilité d'échange des ions interlamellaires. Ces propriétés rendant la montmorillonite apte à d'éventuels échanges cationiques et disposée aux greffages par des agents de couplages dits silanes. et de prouver que le greffage d'un silane sur ce genre de support est réalisable, en se basant sur quelques techniques de caractérisations tel que l'analyse élémentaire, la DRX et l'IRTF. Le plan de travail adopté est comme suit :

Le premier chapitre est une mise au point bibliographique qui a pour but la présentation des argiles, tout en rappelant ses diverses propriétés ainsi que ses caractérisations physico-chimiques.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes expérimentaux, où sont décrits les divers modes opératoires suivis et qui nous ont permis l'obtention des différents échantillons (argile pure, montmorillonite sodique, et la montmorillonite greffée), en plus des techniques d'analyses physico-chimiques (appareillage et conditions opératoires)

Dans le troisième chapitre présente les résultats obtenus par ces voies expérimentales, suivi de leurs interprétations respectives. Finalement, nous terminons par une conclusion générale,

# **Chapitre I**

*Mise Au Point Bibliographiques*

---

## **Introduction**

Les argiles qui font l'objet de notre travail sont connues sous le nom de "bentonite". La bentonite désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [3]. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées). A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau-argile. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers [4].

### **I.1.Présentation des argiles**

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

L'argile a été utilisée comme matière première depuis la plus haute antiquité par toutes les civilisations.

En Extrême Orient (Japon), des figurines en argiles datées de 10000 ans avant JC ont été retrouvées.

Au début de l'ère chrétienne, l'argile a commencé à apparaître comme un secteur important dans l'industrie mais son utilisation est restée limitée jusqu'au début du XIX<sup>ème</sup> siècle du fait de leur faible compatibilité avec les procédés industriels. Une série d'analyses chimiques des différents Kaolin a été testée par A. Brongniart, Directeur de la Manufacture Nationale de Sèvres à cette époque. En 1862 G. Delfosse [5] a proposé une méthode de purification par lévigation qui consiste à séparer, en passant dans un courant d'eau, des constituants d'un mélange ayant des densités différentes. Cette idée l'a conduit à définir la composition chimique de Kaolin. Mais, à cette époque, les savants considéraient les argiles amorphes parce que la microscopie optique n'arrivait pas à détecter leurs cristallinités.

Les agronomes ont ensuite pris conscience de la présence des particules de très petite taille dans la structure de l'argile. Par exemple Houghton, dès la fin du XVII<sup>ème</sup> a essayé de faire une séparation des granules.

La découverte des Rayons X (RX) en 1895 par le physicien allemand Röntgen [6] a servi la recherche dans ce domaine mais le problème était de faire comprendre l'interaction

RX.matière. Ceci a été réalisé en 1912 par Laue qui a pu montrer les effets de diffraction sur un cristal de sulfate de cuivre comme un réseau de diffraction. Cette découverte a servi le développement des techniques de l'utilisation de ces matériaux. Ce qui a conduit à une avancée importante sur les argiles. Par exemple, la méthode de Debye et Scherrer applicable aux poudres.

En 1930, L. Pauling [7, 8] a pu d'étudier les structures suite à plusieurs recherches. Trois grands groupes de phyllite à 14, 10 et 7 Å ont été détectés.

Les travaux de S. Caillère et S. Hénin en 1960 ont permis une classification logique des argiles selon des critères chimiques et macroscopiques. C'est ce qui a permis simultanément d'étudier d'autres caractéristiques essentielles telles que la plasticité et la capacité d'échange cationique de ces matériaux [9, 10].

À l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples et qui en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'homme.

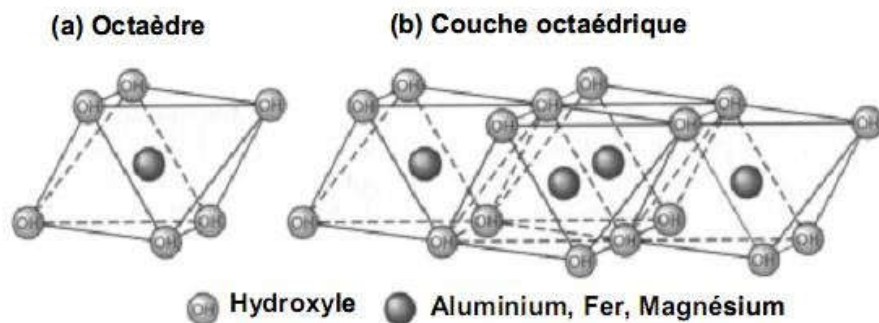
### **I.1.2.Définition**

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 µm), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique. Les minéraux de type argile à structure en feuillets sont des phyllosilicates, c'est-à-dire des matériaux composés d'oxygène et de silicium composant des tétraèdres SiO<sub>4</sub>. On y trouve aussi des métaux de type magnésium, aluminium ou fer.

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

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO<sub>4</sub> forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1, 1:1 ou 2:1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [11]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> [12]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>) (Figure I.1) et tétraédriques O<sup>2-</sup> (Figure I.2). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) en position

tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), La structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $Si^{4+}Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) et /ou octaédrique ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  par  $Li^{+}$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.



**Figure I.1.** Représentation d'un octaèdre de silice (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique [13,14]

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

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux constituant ainsi le feuillet. Ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. Ces cations compensent un déficit de charge positive dans le cas, par exemple, où un cation trivalent (ou divalent) vient se substituer au cation silicium (ou aluminium) dans la couche tétraédrique (ou octaédrique). Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyle de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux. [12]

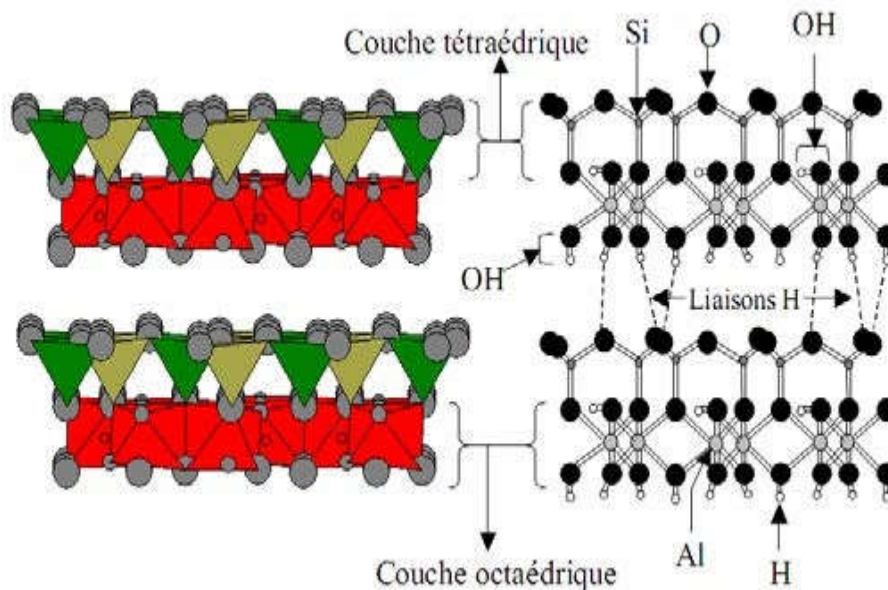
La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les

espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [12]. A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

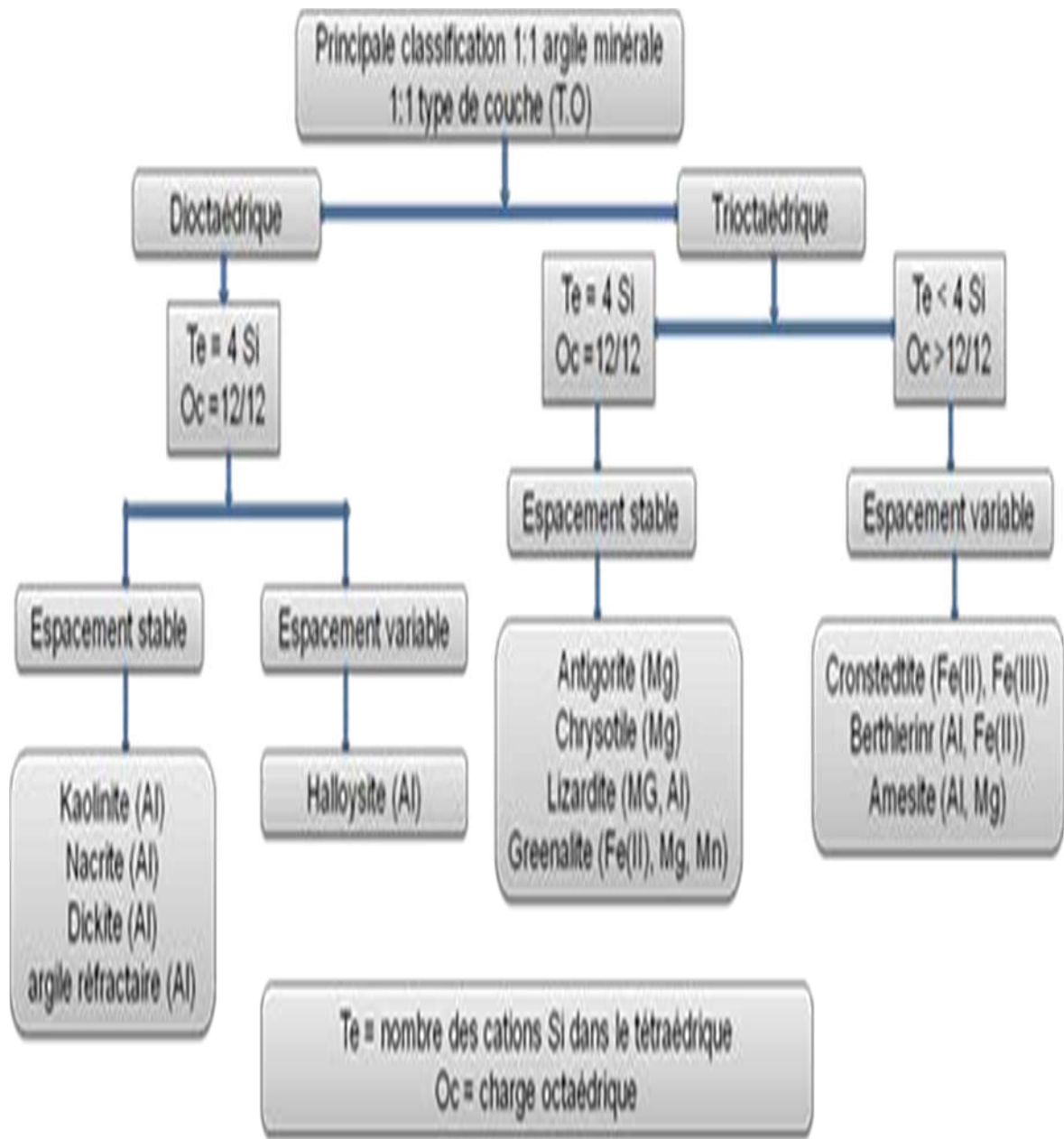
- Les minéraux phylliteux,
- Les minéraux fibreux,
- Les minéraux interstratifiés.

#### I.1.4.1. Les minéraux de type 1/1 (T-O)

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre  $SiO_4$  est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (Figure I.2) [15].



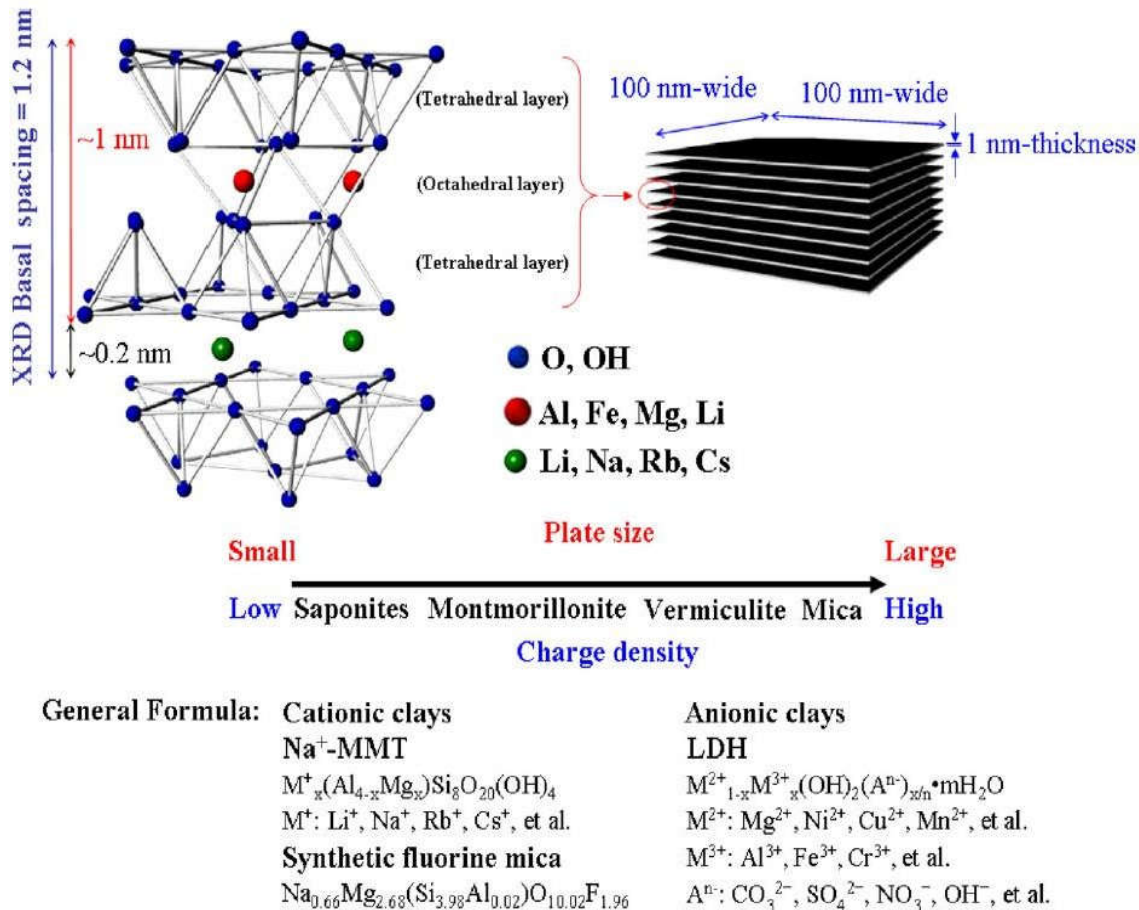
**Figure I.2.:** Représentation des empilements des tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite)



**Figure I.3.** Classification des minéraux argileux T-O [12]

### I.1.4.2. Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium (Figure I.4).



**Figure I.4.** Représentation schématique des smectites 2:1 [14].

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est de l'ordre de 9Å. Bien souvent, cependant, dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées.

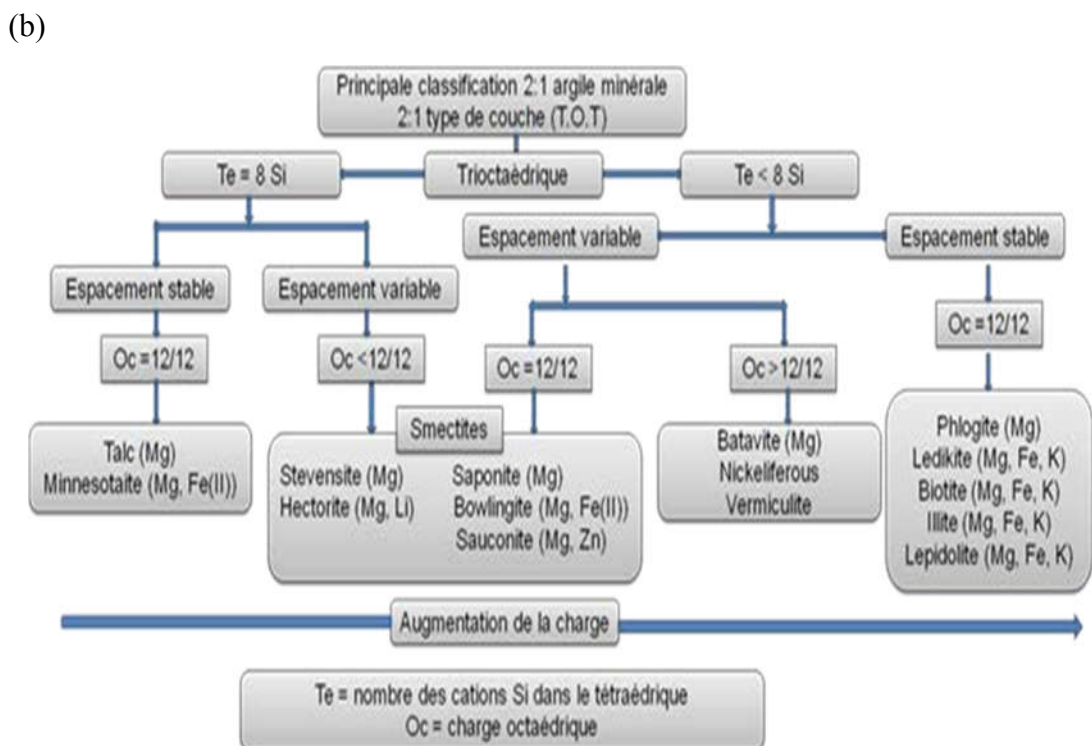
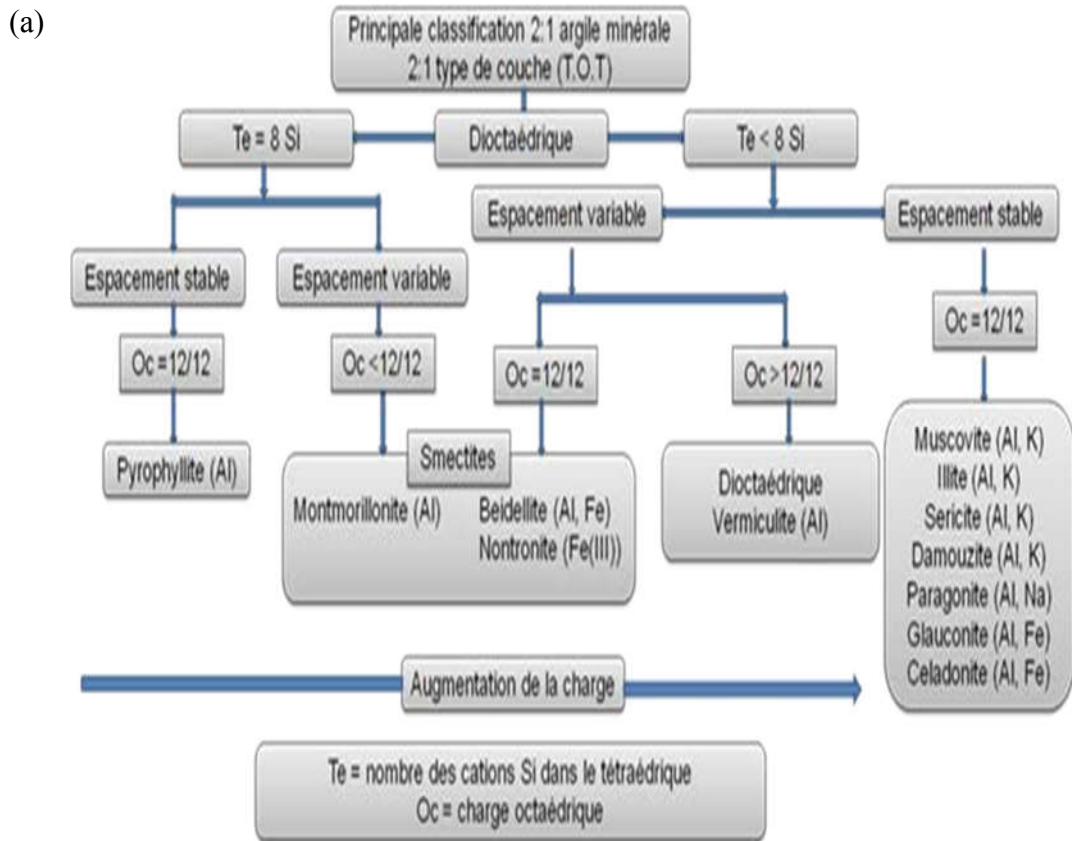
Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup> et/ou Fe<sup>3+</sup>. Dans les octaèdres, Al<sup>3+</sup> est remplacé par Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> ou Mg<sup>2+</sup> par Li<sup>+</sup>. Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau du feuillet. Pour un déficit de charge du feuillet compris entre 0,2 et 0,9, la compensation peut être assurée par des cations interfoliaires (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup>) plus ou moins hydratés. Ces cations avec leur eau d'hydratation pénètrent dans l'espace interfoliaire, induisant ainsi un gonflement de la particule.

Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. En effet, les molécules d'eau font écran entre le cation compensateur et le feuillet, réduisant ainsi l'attraction cation compensateur-feuillet. Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important et plus la distance basale augmente. C'est le cas des smectites où chaque feuillet a une extension latérale très grande, de 0,1 à 1 µm, et est relativement flexible.

Dans d'autres cas, comme par exemple la famille des chlorites, la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de magnésium (brucite) ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace interfoliaire. La distance basale du feuillet est alors de 14 Å.

Lorsque le déficit de charge du feuillet est supérieur ou égal à 0,9, la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés. La distance basale est voisine de 10 Å. C'est le cas de l'illite où le déficit de charge provient pour l'essentiel de substitutions dans les couches tétraédriques et où les cations compensateurs sont des ions K<sup>+</sup> non hydratés. Ces ions s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble. La capacité de gonflement de l'illite par insertion d'eau entre les feuillets est inexistante du fait de la faible distance interfeuillets.

Les différentes argiles classifiées selon la structure élémentaires T-O-T sont présentées aux (Figures I.5)



**Figure I.5.** Classification des minéraux argileux T-O-T [12].

(a) Minéraux argileux T-O-T dioctahédriques, (b) Minéraux argileux T-O-T trioctahédriques

Le cas des smectites ,comme la montmorillonite ,est un peu différent de celui de l'illite. En effet ,dans les smectites ,le déficit de charge varie entre 0,6 et 0,9 du fait de substitutions à la fois dans les couches tétraédriques et/ ou octaédriques. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire. L'une des conséquences est que ce type d'argile peut accueillir des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et constituer ce qu'on appelle une argile gonflante.

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

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses travaux, la plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm [13], revue par Maegdefrau, Hofmann [14], Marshall [15], Hendrichs [16].

#### **I.1.5.1. 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'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont, par contre, leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par liaisons de coordination. Les hydroxyles de la couche octaédrique sont placés directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique.

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

#### **I.1.5.2. Hypothèse de Edelman –Favejee :**

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [17] diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques, de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée. Chaque sommet réorienté peut ensuite être occupé par un hydroxyle OH au lieu d'un atome d'oxygène. On

obtient, par conséquent, une couche externe, de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide.

La considération ci-dessus rend bien compte de certaines réactions chimiques, comme la méthylation par le diazométhane [18], 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 [19] 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 [13],[14].

Des modifications de la structure ont été suggérées notamment par Connel [20]

## **I.2.Propriétés des argiles :**

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes:

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

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  et de la substitution de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs[21].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables»[22].

### **I.2.2. Capacité de gonflement**

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Le gonflement des bentonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.[23]

### **I.2.3. Colloïdalité**

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles.

Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées. [24]

### I.2.4. Activation acide de la bentonite

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface [25]. Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile de 40 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> à 500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [26].

Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (figure I.6). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d'Al<sup>3+</sup> et de H<sup>+</sup> [27].

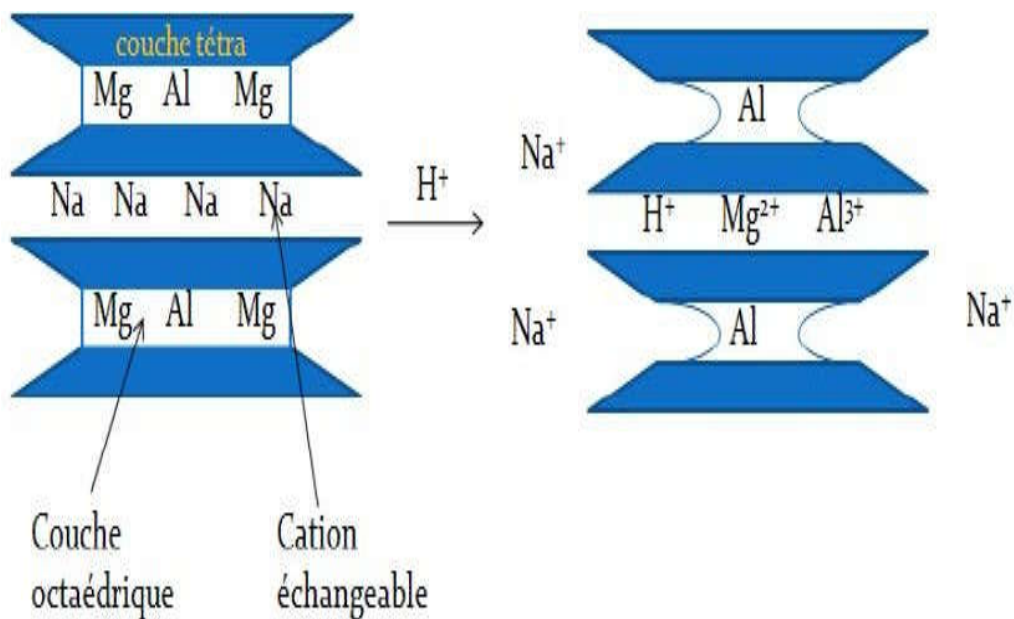


Figure I.6.Représentation de l'effet de l'activation acide [27].

La destruction de la feuille octaédrique augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, de la température et du temps de contact, mais aussi avec du taux de magnésium dans la couche octaédrique.

D'après l'étude J.Ravichandran et al. [28] où ils ont traité la bentonite par HCl avec différentes concentrations, ils ont montré que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 1M. Pour des concentrations supérieures à 1M la surface spécifique commence à diminuer.

Un autre travaille effectuée par B. Tyagi et al [29] où ils ont traité la bentonite par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec différentes concentrations, ils ont montré que la destruction de la couche octaédrique à faible concentration. Plus de 3M la couche tétraédrique commence à se détruire.

### **I.2.5.La surface spécifique :**

Des argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [27]. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le (Tableau I.1).

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

**Tableau I.1 :** Quelques Caractéristiques des argiles [27].

### **1.3. Domaines d'application de la bentonite**

Du fait des propriétés présentées par la bentonite citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très variés:

Dans l'industrie pétrolière , notamment dans le domaine de la catalyse[27]:

La bentonite traitée par acide est utilisé dans nombreux réactions tels que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.

Les bentonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple : les bentonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notant aussi les bentonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate éthylique à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

- Dans le forage comme un fluide de forage.
- Dans le domaine de la dé pollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [30, 31].

### **I.4.Analyse physicochimique de montmorillonite :**

#### **I.4.1.Analyse élémentaire :**

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

### I.4.2. Diffraction à rayons X (DRX)

Il s'agit d'un montage en réflexion où l'échantillon est déposé horizontalement sur un porteéchantillon plan réglable en hauteur.

La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions et elle est enregistrée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$ .

La direction du faisceau monochromatique diffracté est donnée par **la loi de Bragg** (équation I.1):

$$2d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{I.1})$$

- $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement diffracté,
- $n$ , l'ordre de diffraction
- $d$ , la distance inter réticulaire du plan cristallographique correspondant,  $\theta$  étant l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence qu'il est caractéristique de la distance inter planaire ou inter réticulaire  $d$ .

### I.4.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux. [17] C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. [18] Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types : • L'élongation (avec variation de la distance interatomique. • La déformation angulaire avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

Les spectres dans la zone centrale RI ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) ont été obtenus sur Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830. (Figure II.6).

#### I.4.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse dans laquelle la masse d'une substance est contrôlée en fonction de la température ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée.

L'analyse Thermogravimétrique (ATG) étudie les matériaux entre l'ambient et +1500 °C. La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG)

#### I.4.5. B.E.T (Détermination de la surface spécifique) :

La surface spécifique est la mesure de la surface développée par gramme de solide [33] elle inclut la surface poreuse. Elle est généralement déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmen et Teller) [34] qui consiste en l'adsorption d'azote gazeux à 77k relatif à l'adsorption en couche multimoléculaire dont l'équation générale est la suivante :

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

Avec :

V : volume normal (ramené a 0°C et 70 mmHg ) de gaz adsorbé a pression d'équilibre .

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

V<sub>m</sub> : volume normal de gaz correspondant à une couche mono moléculaire complète

n : nombre de couche adsorbables

C : constante d'adsorption qui est reliée à la chaleur d'adsorption E<sub>1</sub> de l'azote par l'équation [33] :

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

Où :

E<sub>1</sub> : représente la chaleur liquéfaction de l'adsorbat, cela veut dire que lorsque :

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

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

Dans l'équation (1) si n → ∞, on aura [21] :

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

Elle peut s'écrire aussi sous la forme :

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

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

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

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

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

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

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

Dans le domaine de validité de la théorie BET :

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

Les points expérimentaux se situent sur une droite de pente :

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

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

La mesure de la surface  $S$  ( $m^2$ ) est obtenue à partir de la surface  $S_0$  ( $m^2/cm^3$ ) d'une couche mono moléculaire 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 :  $S_0 = Z \cdot a$

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

A la température d'ébullition de l'azote :

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

Nous avons :

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

La formule (6) devient alors :

$$S = 4,35 V_m$$

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

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

### I.5. Les silanes

Les silanes sont des composés de silicium tout à fait analogue aux alcanes, à la différence près que le nombre typique d'atomes de carbone de la chaîne alcane est remplacée par une chaîne d'atomes de silicium; ces atomes de silicium sont lié de façon covalente à des atomes de hydrogène. La formule générale d'un silane est  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Le plus simple d'entre eux est la silane,  $\text{SiH}_4$ , homologue méthane., Les **silanes** sont des composés de **silicium** tout à fait analogue aux alcanes, à la différence .Les silanes ont tendance à être moins stables que leurs hydrocarbures correspondants, car la liaison Si-Si est légèrement plus faible que la liaison de C-C. L'oxygène se décompose facilement silanes, parce que la liaison entre le silicium et l'oxygène est relativement stable.

#### I.5.1. Greffage d'organosilanes :

Pour la modification des phyllosilicates, on peut également citer la méthode de greffage d'organosilanes ,même si peu de travaux l'emploient pour les argiles smectiques. L'objectif de ce greffage est de créer des liaisons covalentes entre l'organosilanes et la charge. Ainsi, après hydrolyse, les silanes devenus silanols peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxane (Si-O-Si)[36,37]

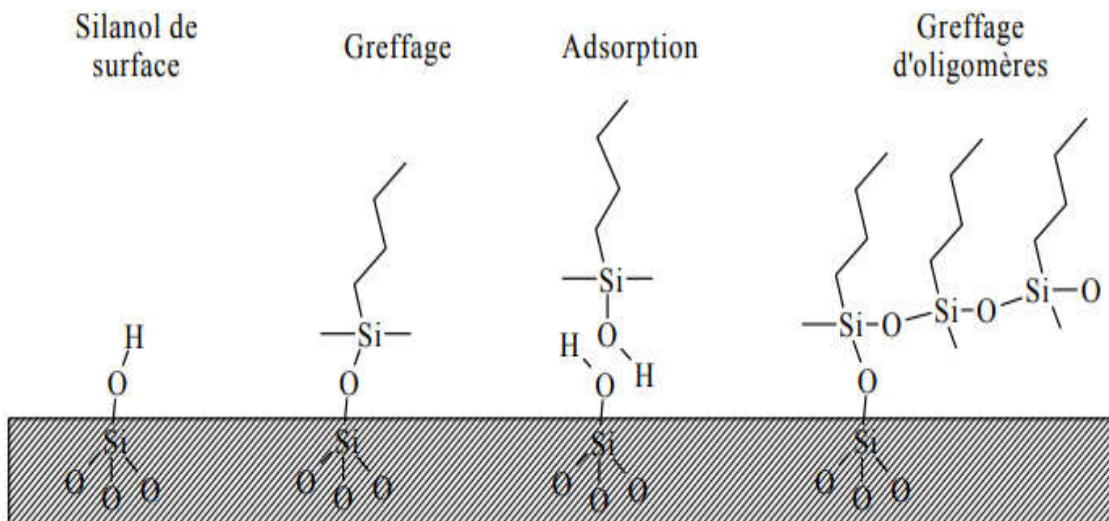


Figure I.7 : Interactions possibles entre un organosilane et une surface de silice

# Chapitre II

*Materiels Et Methodes*

---

## Introduction

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

- ✓ La purification de l'argile brute issue du gisement de Maghnia (Ouest d'Algérie)
- ✓ La sodification de l'argile purifiée.
- ✓ Le greffage du Triéthoxysilylpropanethiol (TESPSH) sur la Montmorillonite sodique.

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

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

##### a) Principe

Cette opération consiste L'oxydation par  $H_2O_2$ , sous l'effet de la température avec l'agitation mécanique pour éliminer la matière organique..

##### b) Mode Opérateur

10 g d'argile séchée, sont dispersés dans 50 ml de  $H_2O_2$  diluée à 10 volumes et mis sous agitation magnétique pendant 15 min pour élimination de toute matières organiques, . Le mélange est ensuite centrifuger à 3500 tr/min, 15 min puis séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures, lavée à l'eau distillé. La poudre récupérée est broyée, tamisée, il est notée Arg-Pur qui a été testée en analyse élémentaire XRF, DRX, IRTF et ATG.

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

##### a) Principe

Le traitement préliminaire des argiles par homo-ionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite...) mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques,

##### b) Mode Opérateur

L'échantillon purifié est mis en contact avec une solution de NaCl (1M). Le contact est répété 3 à 4 fois pour un meilleur échange d'ions. Le mélange est agité pendant 20 minutes. On filtre sur un verre et on lave à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. On vérifie qu'il n'ya plus de chlore, en ajoutant une goutte d' $AgNO_3$  à quelques gouttes du filtrat passé sur filtre plissé. L'absence de précipité blanc en est la confirmation.[38,39]

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

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

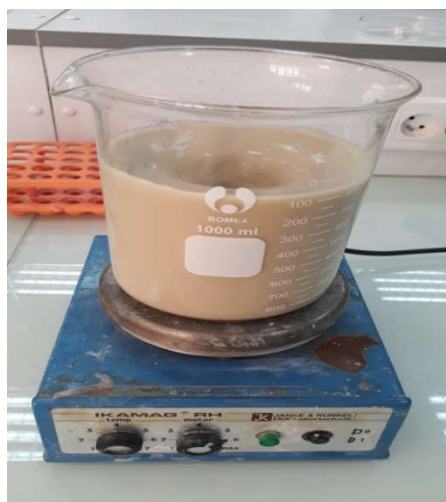


Figure. II.1. Préparation de Mte-Na



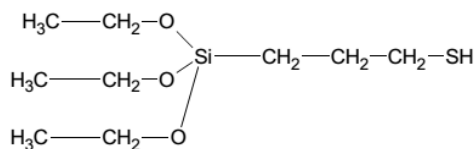
Figure.II.2. Confirmation d'absence de chlore par plusieurs lavages

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

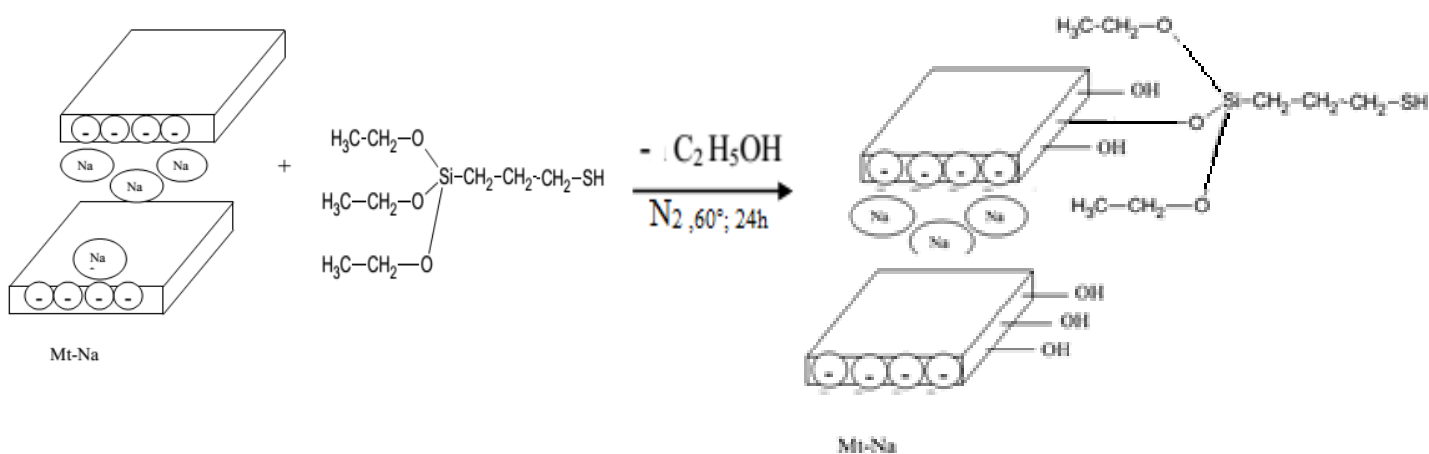
a) Principe :

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

Le TESPSH de formule chimique :



Dont la réaction avec la Mte-Na donne :



**b).Mode opératoire :**

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

La solution est agitée pendant 15 min. On ajoute ensuite une quantité équivalente à 8 ml ( $\approx 8\text{g}$ ) de TESPSH (Produit Aldich,  $d = 0.987\text{ g/ml}$ ). [40]

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 puis lavé avec du dichloroéthane (3fois,15min) pour se débarrasser du monomère non greffé[41], (Figure II.3)

L'échantillon récupéré subi un séchage à l'étuve ( $80^{\circ}\text{C}$ , 24 heures). Cet échantillon noté Mt-TESPSH, a subi les tests d'analyses chimiques XRF, DRX, IRTF et ATG.



**Figure.II.3** : Montage de la manipulation de greffage du TESPSH sur la Mte-Na.

## II.2. Analyses physico-chimiques :

### II.2.1. Analyses élémentaires :

#### II.2.2. Analyses élémentaires par fluorescence X

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

### II.2.3. 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 Bragg :

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

Où :

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

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

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

#### b) Conditions opératoires :

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

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

Le faisceau de rayons X qui irradie l'échantillon est placé sur un support tournant d'un angle  $\theta$  autour d'un axe perpendiculaire au plan de base du goniomètre. Le détecteur est un compteur à scintillation qui mesure l'intensité à la position  $2\theta$ . Pour l'enregistrement des résultats de diffraction entre  $3^\circ$  et  $80^\circ$  (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.4** : Diffractomètre Philips X'Pert Software.

#### **II.2.4. B.E.T :**

##### **a) Principe :**

Il consiste en l'adsorption d'azote à 77K à l'aide d'un appareil volumétrique automatisé. 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 77K sur l'échantillon Mte-Na (masse 100 mg) préalablement dégazés à 523 K. L'appareil utilisé dans cette technique est un absorbomètre automatique Belsorp-mini II de BELJAPAN Inc, muni de capteurs (0-133 kPa).

### II.2.5. IRTF :

#### a) Préparation des échantillons :

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du KBr, (Figure II.5). Cette technique doit être utilisée avec précaution car elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyyles. L'échantillon est finement broyé. On broie ainsi intimement 297 mg de KBr pur et sec avec 3 mg de produit solide. Ce mélange est comprimé sous vide ( $8 \text{ tonnes/cm}^2$ ) à température ambiante. On obtient une pastille solide transparente, qui sera fixée sur une cellule. Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau.



Figure II.5 : Presse pour préparation de pastille KBr.

- b) **Appareillage** : Les spectres IRTF de transmission et de réflexion sont enregistrés sur un appareil de marque (Shimadzu FTIR 830 spectro-photometer) sur un étendu spectral compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . (Figure II.6).



**Figure II.6** : Spectrophotomètre Shimadzu FTIR 830.

### **II.2.6. ATG :**

#### **a) Principe :**

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

**b) Conditions opératoires :**

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des échantillons de masses exprimées en mg sous flux d'azote à 10 ml / min, pour une vitesse de chauffe de 10°C / min en utilisant un analyseur thermogravimétrique de marque SHIMADZU TGA-51. (Figure II.7).



**Figure.II.7 :** Analyseur thermogravimétrique Shimadzu TGA-51.

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

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

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

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

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

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

# **Chapitre III**

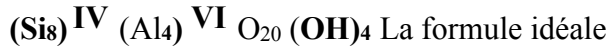
## ***Résultats et discussions***

---

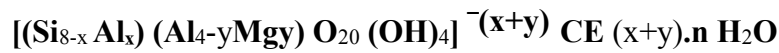
III-1 Détermination des formules chimiques

III-1.1 Détermination de la formule chimique de la montmorillonite de MAGHNIA:

La formule générale structurale [42] est :



d'une maille unitaire suit :



Les résultats de l'analyse élémentaire fais sur l'argile brute sont donnés en pourcentage massique dans le (Tableau III.1) :

**Tableau. III.1** : Résultats de l'analyse élémentaire de Arg-Pur en composés oxydés :

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
Taux en %	57.02	<b>16.84</b>	<b>3.11</b>	<b>1,52</b>	<b>4,95</b>	<b>0,39</b>	<b>1,11</b>	<b>1,46</b>

**-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

$$m_{SiO_2} / M_{SiO_2} = m_{Si} / M_{Si}$$

$$\Rightarrow m_{Si} = (M_{Si} \cdot m_{SiO_2}) / M_{SiO_2} = (28 \times 57,02) / 60 = 26,609g$$

$$[m_{Si} = 26,60\% \text{ et } m_O = 30.41\%]$$

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

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

Eléments	(%) des Composés	Masse Moléculaire	Masse atomique	(%)	(%) des éléments	Nombre d'atomes
Si	SiO <sub>2</sub> =57.02	SiO <sub>2</sub> =60	Si=28	26,609	Si : 26,609 O : 30.411	Si : 0,950 O : 1,900
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =16.84	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =102	Al=27	8.915	Al : 8.915 O : 7.925	Al : 0,330 O : 0,495
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =3.11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =106	Fe=56	2,177	Fe : 2,177 O : 0.933	Fe : 0,038 O : 0,058
Ca	CaO=1,52	CaO=56	Ca=40	1.086	Ca : 1.086 O : 0,434	Ca : 0,027 O : 0,027
Mg	MgO=4,95	MgO=40,3	Mg=24,3	2.985	Mg : 2.985 O : 1.965	Mg : 0,122 O : 0,122
S	SO <sub>3</sub> =0,39	SO <sub>3</sub> =80	S=32	0,156	S : 0,156 O : 0,234	S : 0,0048 O : 0,0146
K	K <sub>2</sub> O=1,11	K <sub>2</sub> O=94	K=39	0,921	K : 0,921 O : 0,189	K : 0,0236 O : 0,0118
Na	Na <sub>2</sub> O=1,46	Na <sub>2</sub> O =62	Na=23	1.083	Na : 1,083 O : 0,377	Na : 0,047 O : 0,023

La formule chimique globale sera déterminée comme suit :

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

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

x/4 : représente la proportion d'atomes d'Al dans la couche octaédrique substitués par Mg.  
CE : Cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

$$\begin{aligned} \text{Donc le nombre d'atomes d'oxygène} &= O(\text{SiO}_2) + O(\text{Al}_2\text{O}_3) + O(\text{MgO}) \\ &= 1,9 + 0,495 + 0,122 = 2,518 \end{aligned}$$

Pour : 0,950 Si → 2,518 atomes d'oxygène

1 Si → [2,518 / 0,950] = 2,65 atomes d'oxygène

8 Si → 2,65 x 8 = 21,20 ≈ 22 atomes d'oxygène Donc le nombre d'atomes d'oxygène = **22**

**-Calcul du nombre d'atomes de Mg :**

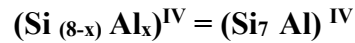
Pour : 0,950 Si → 0,1 atomes de Mg

1 Si → [0,1 / 0,950] = 0,105 atomes de Mg

8 Si → 0,105 x 8 = 0,84 ≈ 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

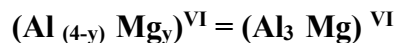
Le nombre total d'Al dans une maille de la montmorillonite est déterminé

comme suit : Pour : 0,950 Si → 0,330 atomes d'Al

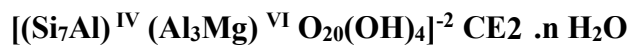
$$1\text{Si} \rightarrow [0,330 / 0,950] = 0,347 \text{ atomes d'Al}$$

$$8 \text{ Si} \rightarrow 0,347 \times 8 = 2,77 \approx 3 \text{ atomes d'Al}$$

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



La formule chimique globale de la montmorillonite de MAGHNIA :



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

### III.1.2 Détermination de la composition chimique de la montmorillonite sodique:

Les résultats des différentes compositions chimiques centésimales des deux types d'échantillons à savoir : L'argile brute et Mte-Na, sont regroupés dans le (tableau III.3). Dans le (tableau III.4), sont données les analyses chimiques de ces échantillons.

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

Echantillons : → composition en (%): ↓	Arg-Pur	Mte-Na
SiO <sub>2</sub>	57.02	56.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.84	17.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.11	2.87
CaO	1.52	0.60
MgO	4.95	3.10
SO <sub>3</sub>	0.39	0.35
K <sub>2</sub> O	1.11	1.04
Na <sub>2</sub> O	1.46	3.84

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

Echantillons : → Eléments en (%): ↓	Arg-Pur	Mte-Na
Si	26,194	26,544
Al	8.915	9,106
Fe	2,177	2,009
Ca	1.086	0,429
Mg	2.985	1,869
S	0,156	0,140
K	0,921	0,863
Na	1,083	2,849

**Calcul des rapports atomique [cations / Si]:****Tableau.III.5** : Rapports atomiques [Cations/Si]

Echantillons : → Rapport atomique : ↓	<b>Mte-Pur</b>	<b>Mte-Na</b>
<b>Al/Si</b>	0.34	0,34
<b>Fe/Si</b>	0.08	0,08
<b>Ca/Si</b>	0.04	0,02
<b>Mg/Si</b>	0.11	0,07
<b>S/Si</b>	0.00	0,01
<b>K/Si</b>	0.03	0,03
<b>Na/Si</b>	0.04	0,11

**III.1.3.Interprétations des résultats:**

Grace aux résultats de l'analyse chimique, les compositions des montmorillonites avant et après échange avec le Na ont pu noter que :

Une comparaison entre l'argile brute et la montmorillonite sodique montre qu'il y a un grand rapprochement entre les deux compositions chimiques, exception faite pour la valeur de Na<sub>2</sub>O qui a augmentée de (1,083 à 2.84%), Cela veut dire que la montmorillonite est présente dans l'argile brute en fort pourcentage, et que le sodium n'a joué que le rôle de cation compensateur.

Sans oublier la faible diminution de la quantité de SO<sub>3</sub> et la CaO. Due a La nature des cations échangés qui est confirmée par les valeurs des rapports atomique, [Cations / Si] (tableau III.5).

### III-2 Diffraction des rayons x :

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

#### a) Résultats :

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

#### b) Interprétations :

Le tableau III.6 indique une prédominance de la montmorillonite avec de faibles quantités d'impuretés cristallines (minéraux non argileux), composés essentiellement de Quartz (Q), de Feldspath (F) et quelques traces de Cristobalite (C).

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

Une remarque très importante mérite d'être citée. Malgré les différents traitements qu'a subi l'Arg-Pur (purification, modification par échange cationique et greffage), les principales raies n'ont pas été modifiées. Nous pouvons donc dire que : ni la sodification ni le greffage par un organosilane ne peuvent conduire à un changement significatif de la structure du minéral.

On signale en premier lieu la réapparition sur tous les spectres de la raie à  $2\theta = 20^\circ$ , correspondant à  $d_{hkl}$  qui est caractéristique de la montmorillonite. L'examen du (Tableau III.6) montre clairement la présence de la majorité des raies apparues initialement sur le spectre de l'échantillon de départ, mais avec toujours une légère variation de la valeur de  $2\theta$ , faisant déplacer la position de la raie soit aux petites ou aux grandes valeurs angulaires. Ceci est dû principalement au différent traitement qu'a subi l'Arg-Pur, avec toutefois une conservation de la structure.

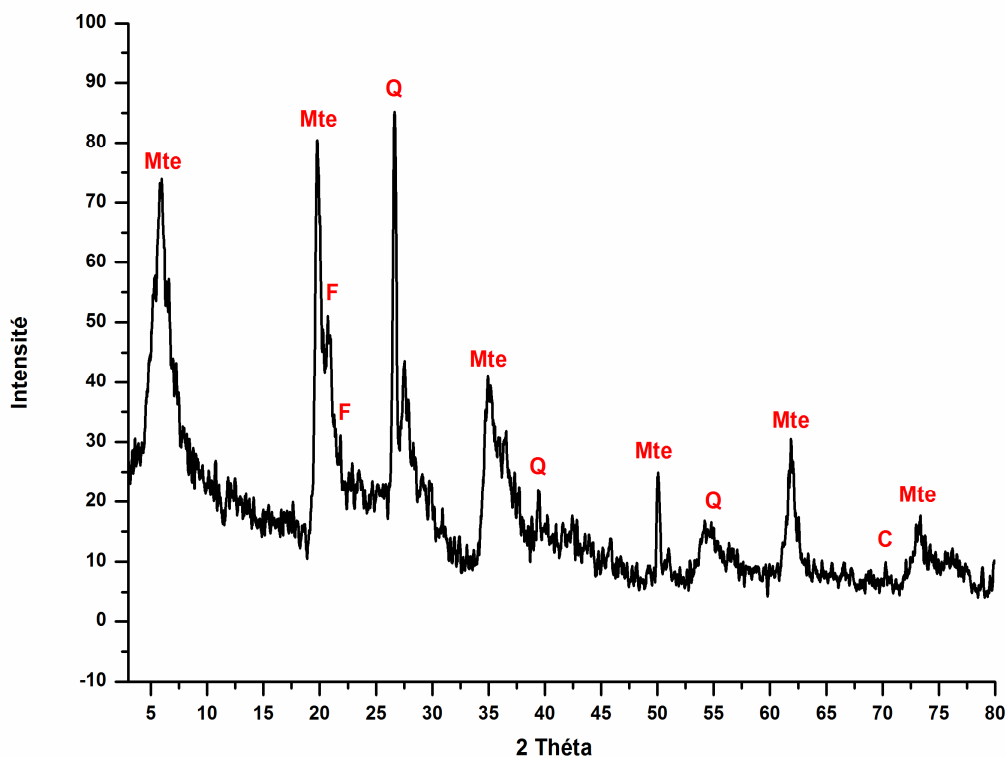


Fig.III.1 : Diffractogramme DRX de l'Arg-Pur

Mt : Montmorillonite

Q : Quartz

F : Feldspath

C : Cristobalite

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

N° du pic →	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Nature	<u>Mte</u>	Mte	F	F	Q	Mte	Q	Mte	Q	Mte	C	Mte

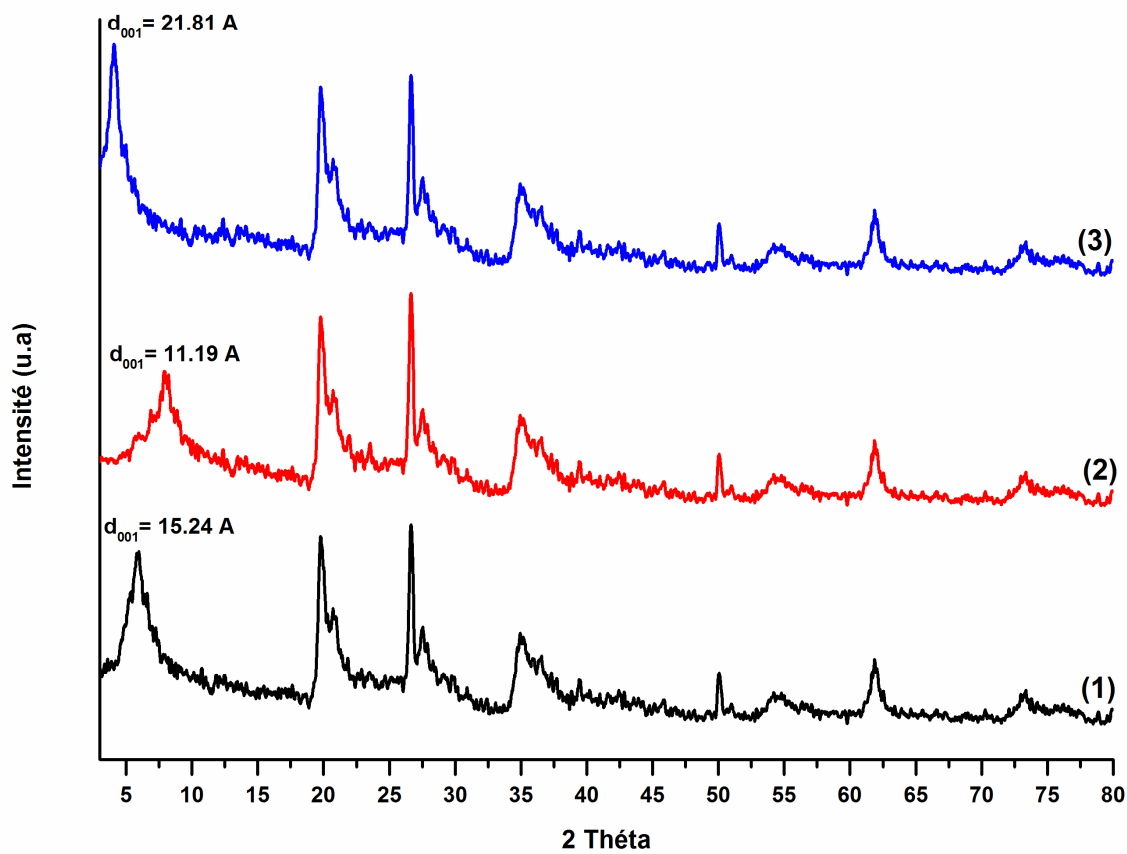


Fig.III.2 : Diffractogramme DRX: Arg-Pur (1), Mte-Na (2), Mte-SH (3) .

**III.2.1. Evolution des distances interfoliaires :**

**a) Résultats :** Les différentes valeurs des distances interfoliaires ( $d_{001}$ ) sont regroupées dans le (Tableau.III.7)

**Tableau.III.7 :** Evolution des  $d_{001}$  (Å) de l'arg-Pur, la Mte-Na et de la Mte-SH

<b>Echantillons</b>	<b>Arg-Pur</b>	<b>Mte-Na</b>	<b>Mte-SH</b>
<b>Diffractogramme N°</b>	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>	<b>(3)</b>
<b><math>2\theta^\circ</math></b>	<b>5.79</b>	<b>7.88</b>	<b>4.04</b>
<b><math>\theta^\circ</math></b>	<b>2.895</b>	<b>3.94</b>	<b>2.02</b>
<b><math>d_{001}</math> (Å)</b>	<b>15.24</b>	<b>11.19</b>	<b>21.81</b>

**b) Interprétation :**

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

2/ l'augmentation du  $d_{001}$  à 21.81 Å prouve également que le greffage par le TESPSH a eu lieu entre les feuillets de la montmorillonite. Il est bien connu que le silane TESPSH réagit avec les silanols de bordures pour établir des liaisons covalentes Si-O-Si. Or, quand il est ajouté en forte concentration, une partie des molécules de ce silane s'hydrolysent avec l'eau d'hydratation interfeuillets et devient des silanols réagissant à leurs tours avec les hydroxyles de surface créant ainsi des ponts siloxanes et faisant augmenter le  $d_{001}$ .

**III.3. Infrarouge a transformée de fourrier:**

**a). Résultats :**

Les résultats de l’analyse par spectroscopie IRTF de l’Arg-Pur sont regroupés dans le tableau III.8 et le spectre correspondant est donné par la (Figure III.3).

**Tableau III.8:** Bandes caractéristiques de l’Arg-Pur.

Echantillon	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
Arg-Pur	3633.6	Vibrations OH de constitution.
	3448.4	Déformation H-O-H eau adsorbée
	1650.9	Vibration H-O-H eau adsorbée
	1033.70	Déformation Si-O
	786.9	Vibration Mg-Fe-OH
	462.9	Vibration Si-O

**b) Interprétations:**

Dans le spectre de la Mte-Na, (Figure III.4) la majorité des bandes de l’Arg-Pur étaient préservées, mais avec apparition de nouvelles bandes sous formes d’épaulements à 2947 cm<sup>-1</sup> et 2854.4 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement aux vibrations d’élancements asymétrique et symétrique CH<sub>2</sub> de la chaîne alkyle [43]. En comparaison avec le spectre de la Mte-Na, on peut remarquer la réduction des intensités des bandes à 3448.4 cm<sup>-1</sup> et 1650.9 cm<sup>-1</sup> des OH de l’eau d’hydratation, à cause de substitué aux cations hydratés substitué initialement présents dans l’espace interlamellaire, ce qui a donné à la surface une certaine hydrophobie, cela veut dire que l’intercalation de la montmorillonite par le sodium produit moins d’espace disponible pour l’adsorption de molécules d’eau, donc la sodification à bien eu lieu.

On peut qualitativement évaluer le greffage à partir de la bande située à 2569.0 cm<sup>-1</sup> attribuée à la fonction thiol SH présente dans les molécules du TESPSH. De plus, les intensités plus élevées des bandes d'absorption à 2947 et 2854,4 cm<sup>-1</sup> ont également étaient observées, ce qui implique que le TESPSH a été greffé avec succès sur les silanol des bords des feuillets et sur les surfaces de la montmorillonite [44].

La diminution significative de l'intensité de la bande à  $3633.6\text{ cm}^{-1}$  dans la Mt-TESPSH en comparaison avec celle dans la Mte-Na, attribuée aux OH des silanols de bordures des tétraèdres et aux OH des aluminols des octaèdres, peut être expliquée par la conversion de ces silanol en Si-O-Si lors du greffage avec le silane, ceci constitue une autre confirmation en faveur du greffage. Une deuxième diminution de l'intensité de la bande à  $1650.9\text{ cm}^{-1}$  a été également observée, ce qui implique une diminution de la teneur en eau et un passage de la surface de la montmorillonite de son aspect hydrophile à un caractère hydrophobe.

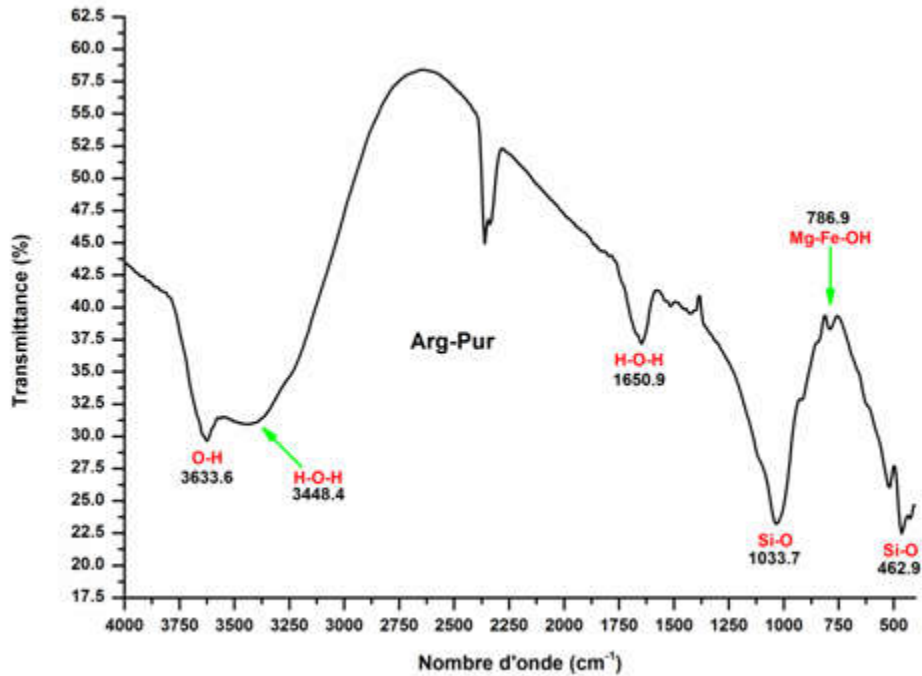
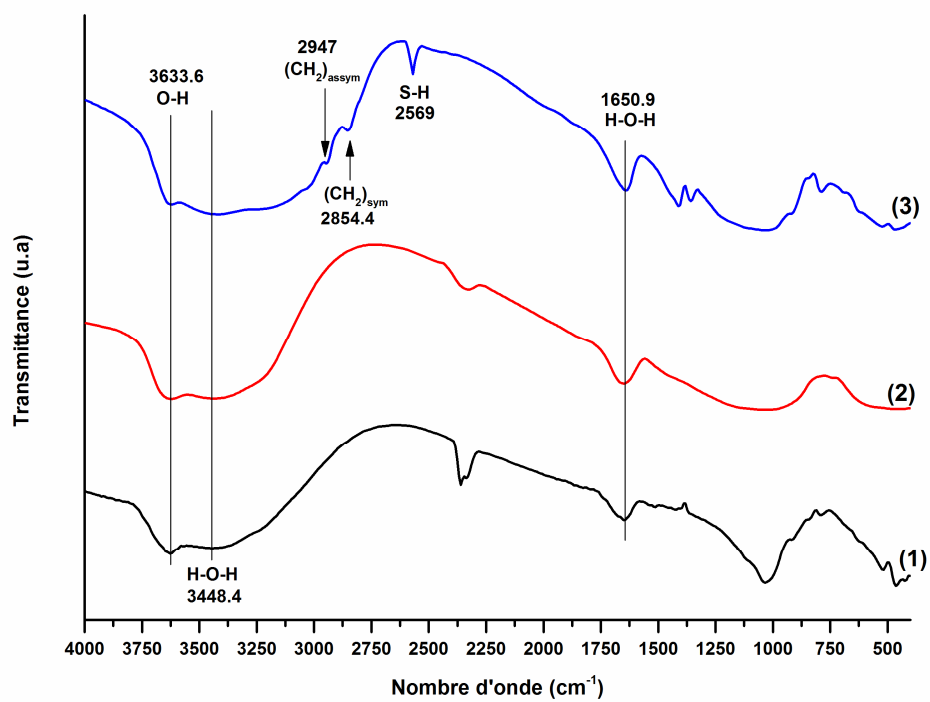


Figure.III.3 : Spectres IRTF de l'Arg-Pur



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

**III.4. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE :**

**a- Résultat :** Les résultats de l’ATG sont résumés dans le (tableau III.9)

**Tableau.III.9 :** Résultats des ATG de l’Arg-Pur (a), la Mte-Na (b) et la Mte-SH (c).

	<b>Arg-Pur (a)</b>	<b>Mte-Na (b)</b>	<b>Mte-SH (c)</b>
<b>1<sup>ère</sup> variation</b>	<b>30 – 120°C</b>	<b>30 – 120°C</b>	<b>30 – 120°C</b>
<b>Perte en masse (%)</b>	<b>03.34</b>	<b>05.79</b>	<b>--</b>
<b>2<sup>ème</sup> variation</b>	<b>--</b>	<b>--</b>	<b>300 – 550°C</b>
<b>Perte en masse (%)</b>	<b>--</b>	<b>--</b>	<b>46.95</b>
<b>3<sup>ème</sup> variation</b>	<b>600 – 750°C</b>	<b>600 – 750°C</b>	<b>600 – 750°C</b>
<b>Perte en masse (%)</b>	<b>02.49</b>	<b>02.58</b>	<b>03.61</b>

**b- Interprétation :**

Les figures III.5, III.6 et III.7 montrent que les courbes d’ATG sont caractérisées par deux inflexions pour les trois échantillons. Ces points d’inflexion, qui permettent de distinguer les pertes en masse relatives au départ de l’eau et des hydroxyles OH.

La courbe de termo-balances des trois échantillons : (brute, sodique et griffée) présentent une première perte en masse qui correspond à un départ important de l’eau hygroscopique entre (100 -300 °C). Cette déshydratation a lieu à faible température avec des pertes respectives de 11,479 ; 9,922 et 11,984%.

Une seconde perte est enregistrée aux températures > 600 °C, attribuée à la décomposition des hydroxyles de surface (Argile pure et Mte-Na). Pour ce qui est de la Mte-SH, cette perte n’est remarquée qu’à partir de 800 °C, indiquant le début de la cassure de la cristallinité du matériau, ce qui montre que ce dernier possède une bonne stabilité thermique.

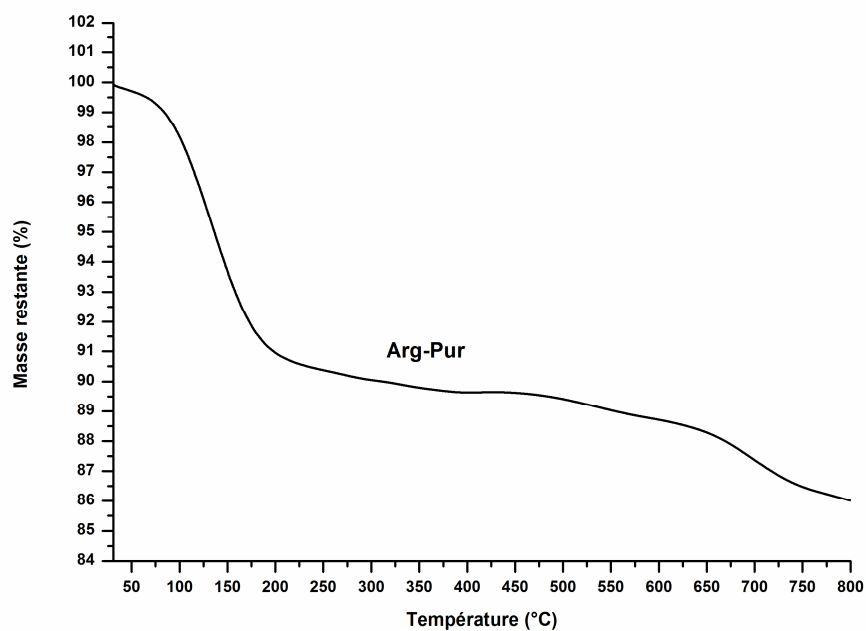


Figure III.5 : Thermogramme TG de l'Arg-Pur

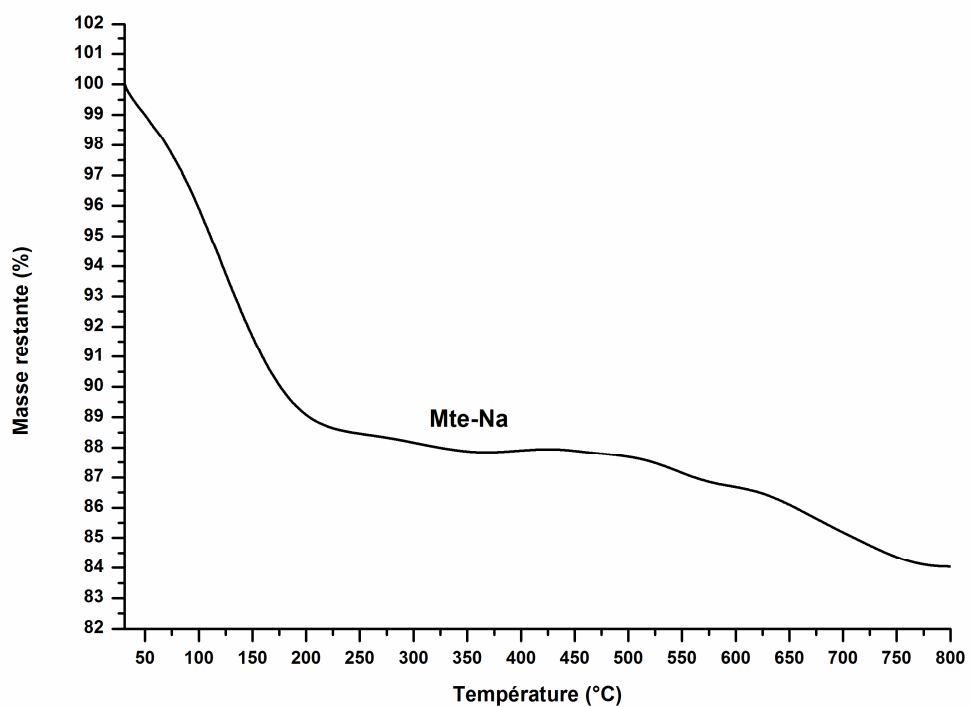


Figure III.6 : Thermogramme TG de la Mte-Na.

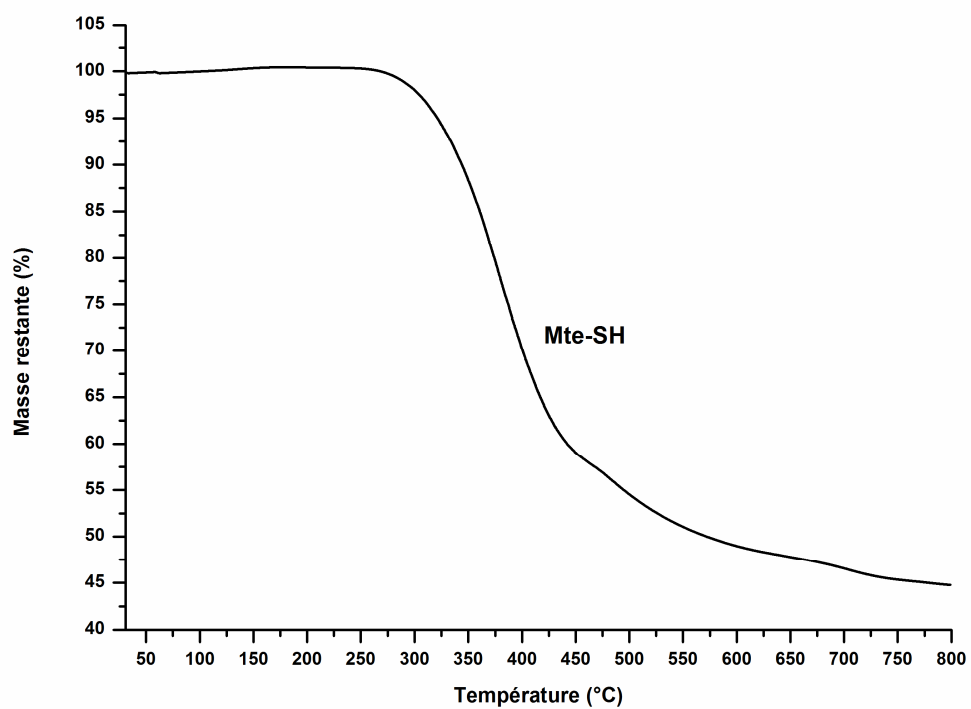


Figure III.7 : Thermogramme TG de Mte-SH.

III.5. METHODE B.E.T :

a) Résultats :

Nous avons effectué un test B.E.T sur la Mte-Na, qui va nous permettre de calculer sa Sp en m<sup>2</sup>/g, car le silane a été greffé sur cet échantillon. Les résultats sont regroupés dans le Tableau.III.10 et le tracé B.E.T est donné par la (Figure.III.8).

Tableau.III.10 : Valeurs de (P/V(P<sub>0</sub>-P)).10<sup>2</sup> en fonction de (P/P<sub>0</sub>).10<sup>2</sup>.

(P/P <sub>0</sub> ).10 <sup>2</sup>	(P/V(P <sub>0</sub> -P)).10 <sup>2</sup>
2.935	0.1827
8.354	0.487
13.417	0.7748
18.049	1.0488
22.544	1.3331
26.581	1.5962

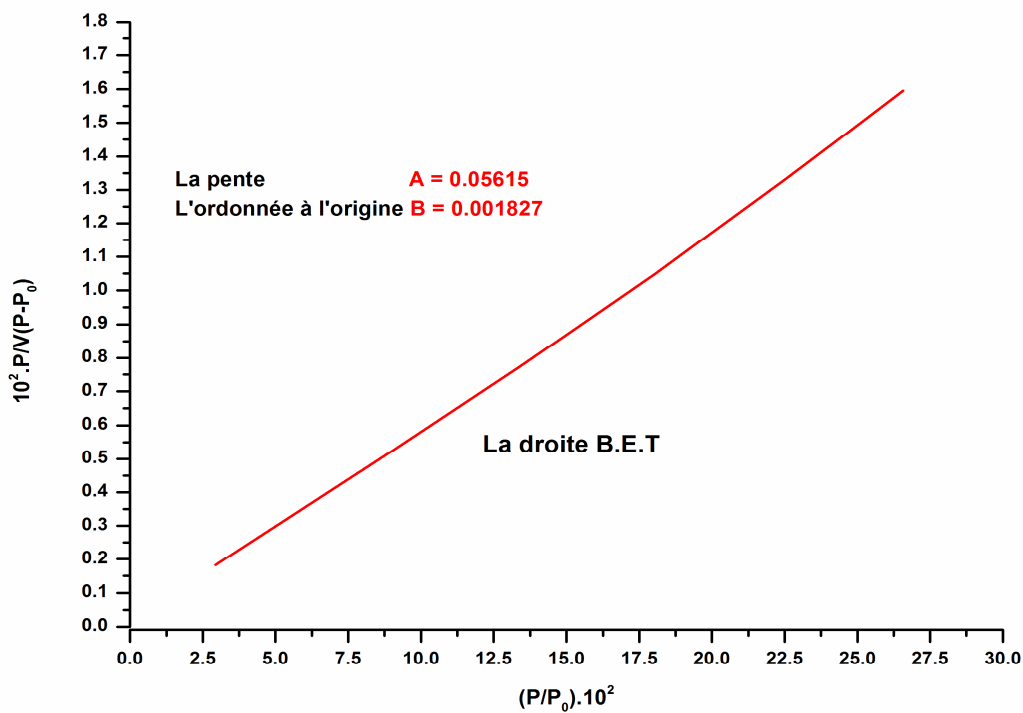


Figure III.8 : Tracé B.E.T de la Mte-Na

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

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

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

Avec  $V_m = 1 / (A+B) = 17.29$

Donc : **Sp = 75.03 m<sup>2</sup>/g.**

**c) Détermination du taux de greffage à partir des fractions des sites couverts :**

Le taux de greffage est le rapport de la fraction des sites couverts (F<sub>c</sub>) ou la quantité de silanes fixés en μmol/m<sup>2</sup> sur la concentration de silanol [Si-OH] en μmol/m<sup>2</sup> [45].

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

La concentration en silanol [Si-OH] est estimée à 3.3 μmol/m<sup>2</sup> calculée sur la base de 2 sites/nm<sup>2</sup> de groupements hydroxylés de type silanol ≡Si-OH [46].

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

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

Où :

**%S** : Pourcentage de soufre dans La Mte-SH = **0.58 %**

**Sp** : Surface spécifique en m<sup>2</sup>/g de l'échantillon à greffer = **75.03 m<sup>2</sup>/g.**

Ce qui nous donne :

$$F_c = 2.42 \mu mol/m^2$$

Soit :

$$\% Gr = F_c / [Si-OH] = 2.42 / 3.3 = 0.736$$

Donc :

$$\% Gr_2 = 73.6 \%$$

# Conclusion générale

---

## Conclusion Générale

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

Pour aboutir à cette fin, nous avons travaillé sur trois types d'échantillons à savoir, l'argile brute, la montmorillonite sodique, ce dernier greffée par le TESPSH.

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

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

Nous avons voulu connaître les modifications que peut apporter l'échange cationique exercé sur cette argile. L'analyse élémentaire de la Mte-Na montre que le cation  $\text{Na}^+$  n'a joué que le rôle de cation compensateur de la charge négative excédentaire.

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

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

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

La technique IRTF effectuée sur les trois échantillons nous confirmée la présence des bandes attribuées aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique  $\text{CH}_2$  de la chaîne alkyle respectivement à  $2947 \text{ cm}^{-1}$  et  $2854.4 \text{ cm}^{-1}$ .

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

Le taux de greffage a également pu être calculé, en se basant sur les résultats de l'analyse élémentaire et celui de la surface spécifique de la Mte-NA obtenu par la technique B.E.T et qui était de l'ordre de 73.6%.

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.

# **Références Bibliographiques**

---

### Références Bibliographiques

- [1] Chaheb.N, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master, Université Biskra 2016.
- [2] Saoudi.S, Hamouma.O, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de Master, Université Bejaïa 2012-2013
- [3] B. Hendricks, J. Geol. Vol. 50, 279, 1942. London.
- [4] B. Tyagi , Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra. Spectrochimica Acta Part A. 64 (2006) 273.
- [5] Belaidi, N. thèse magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2010).
- [6] Bergaya F, Theng B.K.G, Lagaly G. Handbook of Clay Science, First Edition Elsevier 2006.
- [7] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).
- [8] Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil," Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (2000).
- [9] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, (1982) 184 et 189.
- [10] Cailleres, S., Henin, S. Genèse et Synthèse des Argiles. C.R. Colloque int. C.N.R.S.,
- [11] Cailleres, S., Henin, S., et Esquevin, J., 1953. bulletin société française minéralogie, 76, 300
- [12] Chih-Wei Chiu, Jiang-Jen Lin. Self-assembly behavior of polymer-assisted clays.
- [13] Deng, Y. White, G.N. Dixon, J.B. "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite". Journal of Colloid and Interface Science. 250 (2002) 379- 393.
- [14] Dysli, M. "géologie appliquée à l'ingénierie et à l'environnement B2-2 : Mécanique des sols", école polytechnique fédérale de Lausanne, 3ème édition (2003).
- [15] E. Marshall, Zéolit. Crist. 91A, 443, 1937.
- [16] EI-Batouti, M., Sadek, O.M., Assaad, F.F. Colloid and Interface Science. 259 (2003) 223.
- [17] Eslinger E., Peaver D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [18] Esquevin, J., 1960. Ann. Agron., 11, 497.
- [19] G. Berger, Jour. Chem. Vol. 38, 42, 1941.
- [20] H. Edelmann, L. Favejee, Zéolit. Crist. 102A, 417, 1940.
- [21] Hand book of clay science. Édition EL SEVIER. 1 (2006).
- [22] J. W. Ward, Zéolites chemistry and catalysis, 1976, 216.
- [23] Laribi, S., J.-M. Fleureau, J.L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" Rheol. Acta 44 (2005) 262-269.
- [24] Le Pluart, L., "Nanocomposites Epoxyde / amine / montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [25] Lucilene B.P, Ana Rita M, Francisco R. Valenzuela D. Applied Clay Science 2008; 42: 8-24
- [26] M. Stocker O.H. Elested, elsevier science B.V. Vol. 8, 61, 1994.
- [27] Mc. Connel, Am. Minéral. Vol. 35, 166, 1950.

- [28] Mering, J. gonfnement, dispersion et hydratation des argiles, Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles. 14 (1978) 115. Paris, No. 105 (1961) 31
- [29] Pauling L., The structure of chlorites, Proceedings of the National Academy of Sciences, USA 16, 578 (1930)
- [30] Pauling L., The structure of mica and related materials, Proceedings of the National Academy of Sciences, USA 16, 123 (1930).
- [31] Progress in Polymer Science. 37 (2012) 406– 444
- [32] R.C. Mackenzi, 'the montmorillonite differential thermal curve'. 1957, 14-15
- [33] Ravichandran J., Sivasankar, B. clays and clays minerals. 45 (6) (1997) 854-858.
- [34] Röntgen W.C., Über Eine Neue Art Von Strahlen, Sitzungsberichte Der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft Würzburg, 137 (1895).
- [35] Ruellan, A., Deletang, J. Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstorm, Paris (1997).
- [36] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Zéolit. Crist. 86A, 340, 1933.
- [37] U. Hofmann, Zéolit. Crist. 98A, 299, 1937.
- [38] A.Melouki. Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau hybride organominéral. Polymérisation in situ dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite intercalée par Al<sub>13</sub>. Thèse de Magister 1998,
- [39] A.Melouki, S.Terchi, D.Ouali. Grafting of 3 Mercaptopropyl triethoxysilane onto Dodecylammonium Intercalated Algerian Montmorillonite; Characterizations and Application for Synthesis of Polystyrene/organoclay Hybrid Material by Radical Polymerization. Journal of new technology and materials, Vol. 11, N°01 (2021) 10-18.1
- [40] A.Melouki. Etude du greffage de divers silanes sur une montmorillonite Algérienne par différents mécanismes de polymérisation radicalaire. Thèse de Doctorat. 2021 .
- [41] A.Melouki, S.Terchi, D.Ouali et al. Preparation of new copolymer (polystyrene/TMSPM grafted on DDA-fractionated algerian montmorillonite) hybrid organoclay by radical copolymerisation : Structural study, thermal stability and hydrophobicity area. Journal of thermal analysis and calorimetry. Doi.org/10.1007/s10973-021-10935-8.
- [42] Zoltán Adamis, Richard B. Williams, Bentonite, kaolin, and selected clay minerals, Environmental Health Criteria 231, World Health Organization Geneva (2005)
- [43] M. Boutehala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée. Application à la conduction ionique. Thèse de magister 1992, 175. Université de sétif
- [44] N.Ladjal et al Influence of actadecylammonium, N,N-dimethylhexadecylammonium and 1-hexadecyltrimethylammonium chloride upon the fractionated montmorillonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2018) 134 : 881-888.
- [45] S. Park, B. Kim, D. Seo, K. Rhee, Y. Lyu, Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. Mater. Sci. Eng. A. 2009; 526: 74–78.
- [46] 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. 12. 21.

## Résume :

En Algérie, plusieurs gisements d'argile sont exploités industriellement, ce choix est motivée par plusieurs avantages, parmi eux on peut citer sa disponibilité sous morphologie contrôlée, tel que sa taille et la forme de ses particules, sa porosité (rayons de pores et volume poreux) et sa surface spécifique. Sans oublier sa stabilité thermique, où la destruction de la charpente silicique n'est observée qu'à partir de 900°C . Pour tous ces avantages, il était indispensable de penser à l'étude de la modification de ce genre de support. La connaissance de la minéralogie, structure et les propriétés chimiques des argiles et l'organisation texturale et morphologiques des matériaux argileux est indispensable avant d'entamer toute étude sur ce minéral. Nous nous sommes intéressés dans cette étude au greffage d'un silane (le triéthoxysilylpropanethiol) sur une montmorillonite sodique et nous avons pu prouver par différents tests de caractérisation ( Analyses élémentaires, DRX, IRTF et ATG) que le greffage était effectif, comme on a pu déterminer le taux de greffage de cet agent de couplage sur cette montmorillonite.

**Mots clés :** Montmorillonite, Greffage, Silane.

## Abstract

In Algeria, several clay deposits are exploited industrially, this choice is motivated by several advantages, among them we can mention its availability under controlled morphology, such as its size and the shape of its particles, its porosity (pore radii and pore volume ) and its specific surface. Not to mention its thermal stability, where the destruction of the silicic framework is only observed from 900 ° C. For all these advantages, it was essential to think about the study of the modification of this kind of support. Knowledge of the mineralogy, structure and chemical properties of clays and the textural and morphological organization of clay materials is essential before starting any study on this mineral. We were interested in this study in the grafting of a silane (triethoxysilylpropanethiol) on a sodium montmorillonite and we were able to prove by various characterization tests (elementary analyzes, XRD, IRTF and ATG) that the grafting was effective, and we was able to determine the grafting rate of this coupling agent on this montmorillonite.

Keywords: Montmorillonite, Grafting, Silane.

## ملخص

في الجزائر ، يتم استغلال العديد من الرواسب الطينية صناعياً ، وهذا الاختيار راجع لعدة مزايا ، من بينها يمكن أن نذكر توافرها تحت مورفولوجيا خاضعة للرقابة ، مثل حجمها وشكل جزيئاتها ، ومساميتها (نصف قطر المسام وحجم المسام) و سطحه المخصص. ناهيك عن ثباتها الحراري ، حيث يتم ملاحظة تدمير الإطار السيلييسي فقط من 900 درجة مئوية فما فوق. لكل هذه المزايا ، كان من الضروري التفكير في دراسة تعديل هذا النوع من المواد حيث تعد معرفة المعادن والهيكل والخصائص الكيميائية للطين والتنظيم التركيبي والمورفولوجي لمواده أمراً ضرورياً قبل البدء في أي دراسة عن هذا المعدن. كنا مهتمين في هذه الدراسة في تطعيم (silane (triethoxysilylpropanethiol) على المونتموريونيت الصودي و تمكنا من خلال اختبارات التوصيف المختلفة (التحليلات الأولية ، XRD ، IRTF و ATG) من إثبات أن التطعيم كان فعالاً ، كما تمكنا من تحديد معدل التطعيم لعامل الاقتران على هذا المونتموريونيت.

الكلمات المفتاحية: المونتموريونيت ، التطعيم ، السيلان.