

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

**Mémoire de fin d'études**  
En vue de l'obtention du diplôme de Master

**En**  
Sciences Séparatives et Environnement

Présenté par  
**Zouheyr MOUSSAOUI**

**THEME**

**Intercalation de dendrimères à travers la  
bentonite sodique**

**SOUTENU : LE 13 JUIN 2012**

**Devant le jury**

<i>Président</i>	Mr Abderrahim Omar	MCA à l'université de Tlemcen
<i>Examineurs</i>	Mr Makhoukhi Benamar	MCA à l'université de Tlemcen
	Mr Belkhouche Nasr Eddine	MCA à l'université de Tlemcen
	Mr Oukabdanne Khalil	MCA à l'université de Tlemcen
<i>Rapporteur</i>	Mr Didi Mohamed Amine	Pr. à l'université de Tlemcen

**Année universitaire 2011 - 2012**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Dédicace

*Je tiens à dédier ce mémoire:*

*A ma très chère **Mère** MALKI HAFIDA et à mon cher **Père** MOHAMMED en témoignage et en gratitude de leur dévouement, de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leur sacrifice illimité, leur réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affections sans limite.*

*A mon seul petit frère NABIL*

*A mes cousins FOUAD, REDA, AMINE et MOHAMMED*

*A AMEL. B*

*A tout mes camarades de ce master*

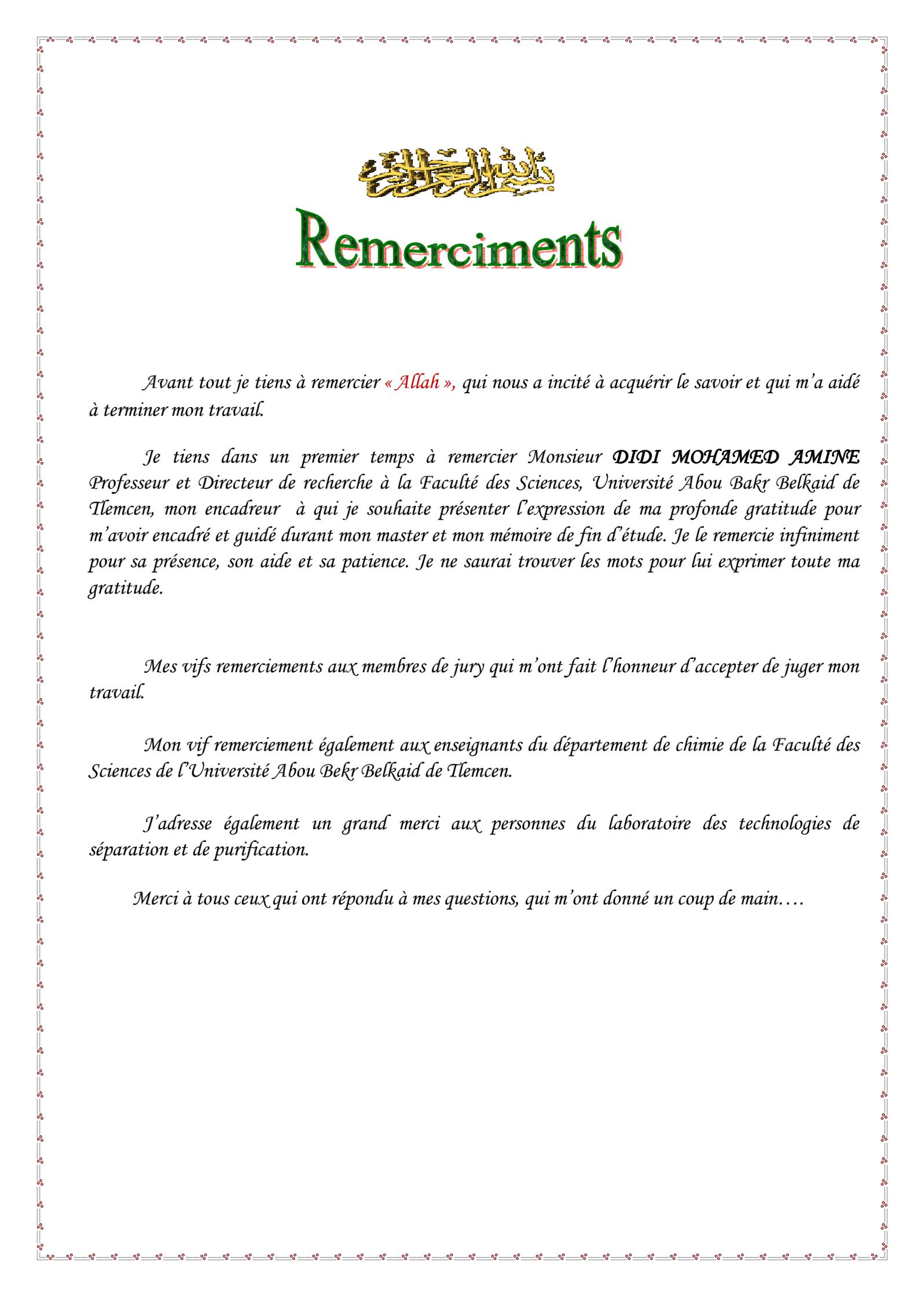
*A mes deux meilleurs amis CHARAF et SID AHMED*

*A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



MOUSSAOUI ZOUHEYR





بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Remerciements

*Avant tout je tiens à remercier « Allah », qui nous a incité à acquérir le savoir et qui m'a aidé à terminer mon travail.*

*Je tiens dans un premier temps à remercier Monsieur **DIDI MOHAMED AMINE** Professeur et Directeur de recherche à la Faculté des Sciences, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, mon encadreur à qui je souhaite présenter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir encadré et guidé durant mon master et mon mémoire de fin d'étude. Je le remercie infiniment pour sa présence, son aide et sa patience. Je ne saurai trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude.*

*Mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.*

*Mon vif remerciement également aux enseignants du département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.*

*J'adresse également un grand merci aux personnes du laboratoire des technologies de séparation et de purification.*

*Merci à tous ceux qui ont répondu à mes questions, qui m'ont donné un coup de main....*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I : Les argiles et la bentonite .....</u></b>	<b>3</b>
I-1/ LES ARGILES .....	3
I-1-1/ Généralité .....	3
I-1-2/ Types et structure de minéraux argileux .....	3
I-1-2-1/ Structure de minéraux argileux .....	3
I-1-2-2/ Les types de minéraux argileux .....	5
I-1-3/ Structure des smectites et composition des feuillets .....	5
I-2/ Les argiles montmorillonitiques- Les Bentonites .....	7
I-2-1/ Historique .....	7
I-2-2/ Introduction .....	7
I-2-3/ Structure de la montmorillonite .....	8
I-2-3-1/ <i>Théories de la structure de la montmorillonite</i> .....	8
I-2-3-2/ <i>Microstructure de la montmorillonite</i> .....	10
I-3/ Formule chimique de la montmorillonite .....	14
I-3-1/ Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite .....	14
I-3-1-1/ Introduction .....	14
I-3-1-2/ Caractéristiques physiques des montmorillonites .....	15
I-3-1-3/ Processus général d'échange cationique de la montmorillonite avec les différents électrophiles .....	15
I-3-1-4/ La surface spécifique .....	16
I-3-1-5/ La densité de charge spécifique .....	16

I-3-1-6/ Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur .....	17
I-3-1-7/ Différents types d'eaux existantes dans l'argile .....	19
I-3/ Les différents types de bentonite .....	19
I-3-1/ Bentonites naturelles .....	19
I-3-2/ Bentonites activées .....	20
I-4/ Applications .....	20
I-4-1/ Présentation .....	21
I-4-2/ Rétention des métaux lourds .....	22
I-4-2-1/ <i>Revue sur le mercure</i> .....	23
I-5/ L'extraction liquide-solide .....	23
I-5-1/ <i>Extraction par adsorption</i> .....	24
I-5-2/ <i>Adsorption par échange d'ion</i> .....	24
Conclusion .....	25
<i>Références</i> .....	26
<b><u>Chapitre II : Les dendrimères</u></b> .....	27
Introduction .....	27
II-1/ Historique .....	27
II-2/ Une croissance arborescente .....	28
II-3/ Des industriels à L'affût .....	29
II-4/ Vers des dendrimères sur mesure .....	30
II-5/ Des molécules adaptées au Transport .....	30
II-6/ Schémas pour mieux comprendre ce que c'est un dendrimère .....	32
II-7/ Les dendrimères utilisés .....	33
Conclusion .....	33
<i>Références</i> .....	34

<b><u>Chapitre III : Partie expérimentale</u></b> .....	35
III-1/ Réactifs et matériels utilisés .....	35
III-2/ Préparation de notre bentonite .....	37
III-3/ Purification de notre bentonite .....	37
III-4/ Sodification de la bentonite .....	38
III-5/ Intercalations de la bentonite sodique .....	39
III-6/ Étude cinétique .....	40
Dosage spectrophotométrique .....	41
III-7/ L'adsorption du mercure par les différentes bentonites .....	42
Analyse du visible des échantillons .....	42
<b><u>Partie résultats et discussions</u></b> .....	44
INTRODUCTION .....	44
Composition chimique de la bentonite .....	44
I- La cinétique d'échange .....	44
I-1 La calibration du photomètre à flamme .....	44
-Structure des dendrimères .....	47
-Analyse Infra Rouge .....	48
-Échange entre Na <sup>+</sup> et les dendrimères .....	51
II- Extraction du mercure .....	56
-Courbe d'étalonnage du mercure (II) .....	57
-Rendements d'extraction .....	57
CONCLUSION GENERALE .....	59

### Introduction Générale

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontaire par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, métaux, etc....) ou agricoles (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle planétaire.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la Protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (aux U.S.A), ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'organisation mondiale de la santé et l'Union Européenne quand à elles ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA).

De leur côté, les chercheurs scientifiques de divers horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les eaux résiduaires des industries textiles, de cuirs, sont chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants.

Les argiles jouent un grand rôle dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse:

## Introduction Générale

---

- Dans le transport des polluants organiques (pesticides, herbicides) dans les sols
- Dans le transport des éléments métalliques dans les sols
- Dans le transport des isotopes radioactifs
- Dans la conception de barrières d'étanchéité dans les décharges
- Dans des problèmes de santé.

Quant à la rétention des éléments traces, dans les eaux naturelles et dans les sols, l'efficacité des argiles dépend des propriétés et de la concentration du réactant. Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'absorption qui consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, et d'adsorption qui regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

Notre travail repose sur les étapes suivantes :

1. Purification de la bentonite provenant du gisement de HAMMAM BOUGHRARA, qui est située à 15 km au Nord-Est de la ville de MAGHNIA et à 3 km au Nord-Ouest du village de HAMMAM BOUGHRARA.
2. Intercalation des dendrimères dans la bentonite sodique,

On applique nos bentonites modifiées aussi dans l'adsorption du mercure II, sachant que c'est un métal très dangereux, car il est un puissant neurotoxique et reprotoxique.

*CHAPITRE 1 :*

*LES ARGILES ET LA*

*BENTONITE*

### **Chapitre I : Les argiles et la bentonite**

#### **I-1/ LES ARGILES**

##### **I-1-1/ Généralité**

Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leurs abondances dans la nature ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique,...etc.). L'argile en tant que matière première brute, est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

##### **I-1-2/ Types et structure de minéraux argileux**

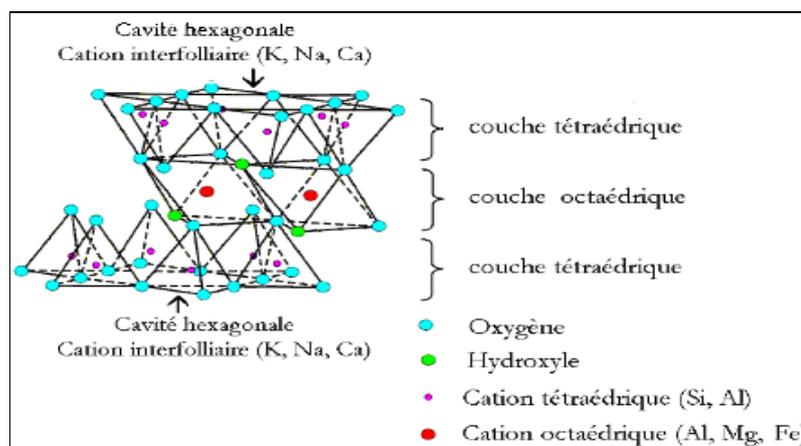
###### **I-1-2-1/ Structure de minéraux argileux**

Les argiles sont des phyllosilicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [1]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure (I.1).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  [2]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques  $O^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) 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 ( $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) et /ou octaédrique ( $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.



**Figure (I.1) :** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

### I-1-2-2/ Les types de minéraux argileux

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon:

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O)**, ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite
- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)**, ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, et cela est selon le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.
- **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**, ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å; à ce type correspond le groupe du chlorite.
- **Minéraux Interstratifiés**, L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

### I-1-3/ Structure des smectites et composition des feuillets

Les smectites sont des phyllosilicates constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, et la saponite. Elles sont composées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, donnant la structure présentée dans **figure (I.2)**, qui montre les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.

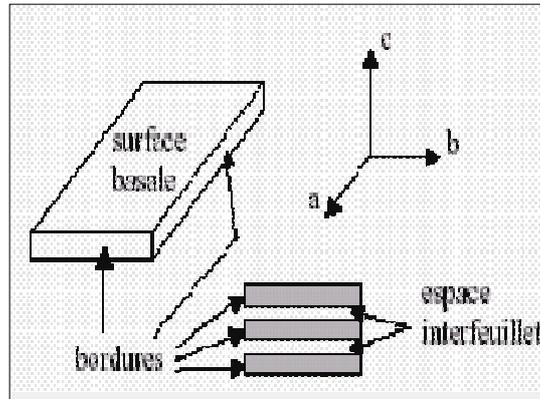


Figure (I.2) : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile.

La formule générale d'une demi-maille de smectite est  $\text{Si}_4 \text{O}_{10} \text{Al}_{(2-x)} \text{R}_x (\text{OH})_2 \text{CE}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , où CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites (on trouve cependant de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$ ).

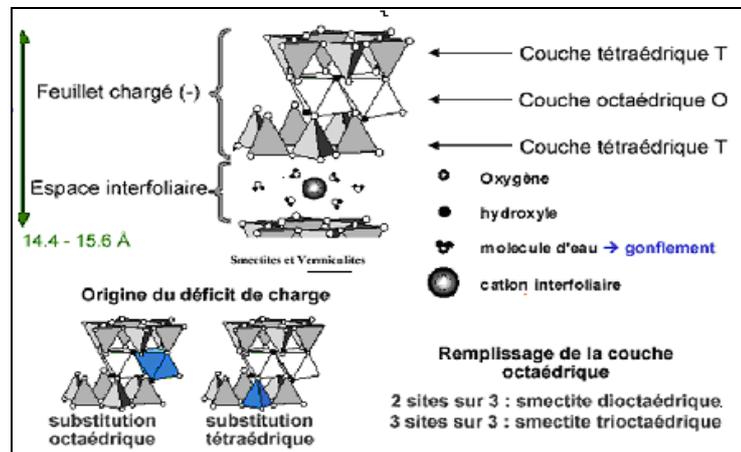


Figure (I.3) : Eléments constitutifs d'une smectite.

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due essentiellement aux substitutions isomorphiques. Cette charge est donc

permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge; en se situant aux endroits les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires.

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire, dont le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative [3]. Cette possibilité de «gonflement» des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme «argiles gonflantes». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [3].

### **I-2/ Les argiles montmorillonitiques- Les Bentonites**

#### **I-2-1/ Historique**

La Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knghit qui a publié déjà une étude très complète [4]. Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvétat [5]. La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, la chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone [5].

#### **I-2-2/ Introduction**

Nous allons nous restreindre à l'étude de la montmorillonite parce que c'est sur cette smectite que nous avons travaillé pour la réalisation des intercalations de l'argile par différents dendrimères.

Les smectites (montmorillonite) sont des argiles dites potentiellement très gonflantes. Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Angströms. Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des Kaolinites et des illites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels de gonflement. Pour ces raisons, nous avons choisi la montmorillonite (Bentonite pur) pour cette étude.

Les montmorillonites possèdent, en plus de leur facteur de forme exceptionnel « Longueur / Épaisseur », des feuilles qui sont comprises entre cent et mille dont les propriétés de gonflement sont les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Cette aptitude au gonflement permet leur emploi dans la réalisation de composites. En effet, leur gonflement en milieu aqueux facilite énormément leur modification en matériaux inorganiques organophiles.

L'obtention d'un gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés de ces matériaux, grâce à l'intercalation de dendrimères tel que nous l'expliquons dans la partie suivante de cette étude.

Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques comme la capacité d'échange cationique, surface spécifique, densité de charge spécifique et le gonflement.

### **I-2-3/ Structure de la montmorillonite**

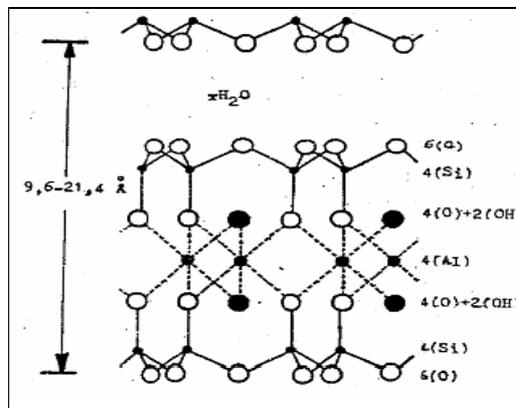
#### **I-2-3-1/ Théories de la structure de la montmorillonite**

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses études. La plus connue est celle de Hofmann & Endelet Wilm [6], revue par Maegdefrau Hofmann [7], Marshall [8] et Hendrickes [9].

## a) Structure selon Hofmann & Endelet Wilm

La montmorillonite est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles 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 de deux hydroxyles de la couche octaédrique placée directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique [6].

Le cristal anhydre présent une épaisseur de l'ordre de  $9.6 \text{ \AA}$ . Sa structure dérive de la pyrophyllite. (Figure I.4)



**Figure I.4 :** Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann

## b) Structure selon Edelman-Favejee

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee [10] 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 [11]. Cette considération ci-dessus rend bien compte de certaines réactions chimiques, comme la méthylation par le diazo méthane [11], mais ignore l'existence des substitutions dans le réseau [10]. Par ailleurs, elle conduit à une valeur calculée de la capacité d'échange nettement supérieure à celle observée expérimentalement [10].

### c) Structure selon Mc Conald

Mc Conald [12] a proposé, en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'atomes d'oxygènes de la couche silicique sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ .

### I-2-3-2/ Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont différentes représentations structurales par rapport à la méthode de mesure de leur échelle [14]. Nous présentons dans cette partie différents caractères spécifiques structurales multi-échelle (1 nm le feuillet, 8-10 nm la particule primaire et 0.1-10  $\mu\text{m}$  l'agrégat). Celles-ci sont présentées par le schéma suivant:

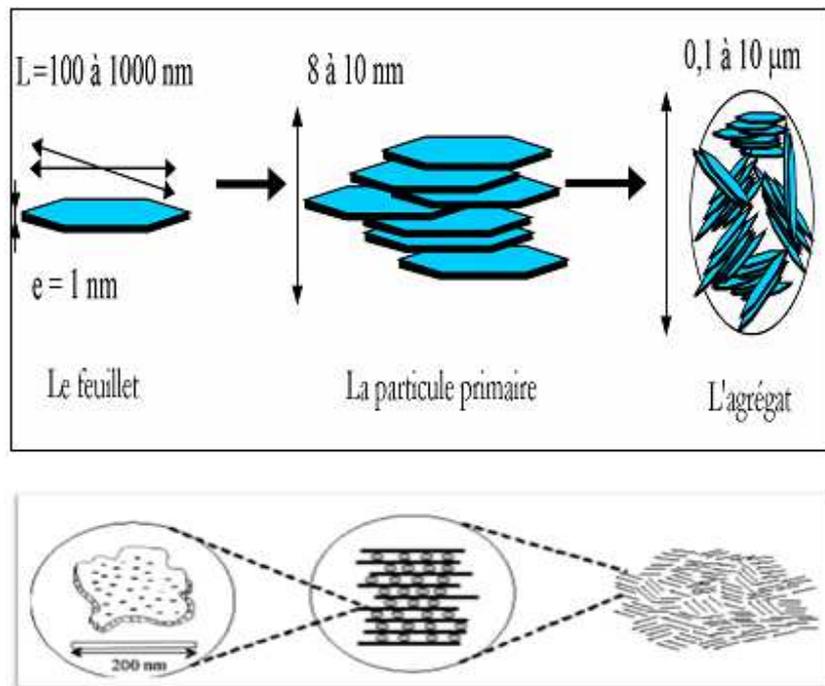


Figure I.5: Microstructure de la montmorillonite, selon Lepluart [1].

### a) Le feuillet

Le feuillet est l'empilement horizontalement successif 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 cent et mille nanomètres de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souple surtout en présence de l'eau, donc elles sont déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante: elle prouve l'existence de plusieurs familles de smectites. Dans la famille de ces dernières, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électron par maille, selon le taux d'occupation des couches octaédriques, et à partir de la localisation des substitutions.

Les cations qui compensent la montmorillonite sont en général des cations de calcium ou bien de sodium; les montmorillonites compensées par des cations de calcium sont appelées

des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations de sodium, elles sont appelées des montmorillonites sodiques.

### b) La particule primaire [15]

Elle se compose au maximum de dix feuillets empilés grâce à des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est d'environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est restée à peu près constante. Donc on peut constater que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté, à ce moment il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. L'arrangement global des feuillets d'une particule primaire de montmorillonite est turbostratique. Ils se présentent irrégulièrement sur le plan (X; Y) mais sont tous perpendiculaires à la direction Z comme l'indiquait le schéma précédant (figure I.5).

### c) L'agrégat [14]

Sa taille est environ de 0,1 à 10  $\mu$ ; comme le présente le schéma de la figure 5, l'agrégat est un groupement des particules primaires orientées dans toutes les directions. Grâce à l'agrégat, on peut voir différents niveaux de porosité à partir de formation ou d'empilement structurale multi-échelle de la montmorillonite ce qui explique leur aptitude au gonflement.

Donc l'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux, qui sont les suivants:

- hydratation des cations compensateurs.
- par capillarité au sein des galeries.

- porosités interparticulaires.
- porosités interagrégats.

## d) Composition chimique de quelques bentonites

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

**Tableau 1:** Composition chimique de quelques bentonites [16].

Proportions(%) Echantillons	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Σ(%)
Wyoming (USA)	54.55	20.12	2.23	0.21	1.48	0.95	1.99	0.01	2.48	0.31	16.04	100.37
Almeria (Espagne)	47.7	21.59	1.53	0.25	-	2.46	2.82	0.07	0.18	0.20	23.72	100.52
Maghnia (Algérie)	51.52	19.03	1.98	-	-	0.16	3.08	-	1.17	0.36	23.20	99.86

**Tableau 2:** Taux d'impuretés en (%) [16].

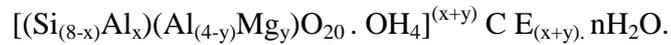
Nature Echantillons	Quartz	Kaolinite	Cristobalite	Fedspath	Illite	Total
Wyoming (USA)	8.5	2.0	-	8.4	-	18.9*
Almeria (Espagne)	2.0	5.0	-	5.0	-	12.0*
Maghnia (Algérie)	10.0	-	0.5	1.0	2.5	16**
Bearsted (UK)	4.0	-	-	0.2	-	4.2*

\* Données incomplètes (partielles).

\*\* Données totales.

## I-3/ Formule chimique de la montmorillonite :

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



- $[(\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x)(\text{Al}_{(4-y)}\text{Mg}_y)\text{O}_{20} \cdot \text{OH}_4]$ : Macroanion qui compose le feuillet.
- Y/8: Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.
- X/4: Proportion de Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.
- $\text{CE}_{(x,y)}$ : Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire [17].

## I-3-1/ Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite

### I-3-1-1/ Introduction

Les substitutions dans les feuillets, qu'elles se situent au niveau de la couche tétraédrique, octaédrique, ou qu'elles proviennent des deux types de couches, entraînent une charge globale négative [18]. Celle-ci est compensée par la présence à la surface des feuilles de cations alcalins ou alcalino-terreux. Une des méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique [1, 2] est celle basée sur l'électrode spécifique à l'ammoniac.

Elle peut être calculée à partir de la formule suivante:

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

- C: concentration en  $\text{NH}_3$  (mol/l).
- V: volume d'eau (ml).
- W: masse de l'échantillon (mg).
- F: facteur de conversion.
- C.E.C: capacité d'échange cationique.

L'ordre de grandeur des capacités d'échange cationique de certains minéraux argileux s'établit selon Abelouahab, [14]:

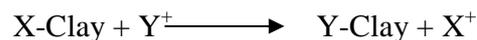
- Montmorillonite de 60 à 160 meq /100g.
- Illite de 20 à 40 meq /100g.
- Kaolinite de 3 à 15 meq /100g
- Attapulgite de 25 à 30 meq /100g

### I-3-1-2/ Caractéristiques physiques des montmorillonites :

Pour définir une smectite de façon très précise. Il faut passer par plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme: la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement et le rôle du cation compensateur.

### I-3-1-3/ Processus général d'échange cationique de la montmorillonite avec les différents électrophiles

La montmorillonite et sa capacité d'adsorber certains cations et de les maintenir dans un état d'échange, cela signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par le traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus communs sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ . En effet, si l'argile est placée dans une solution d'un électrolyte donné, un échange se produit entre les ions de l'argile ( $\text{X}^+$ ) et ceux de l'électrolyte ( $\text{Y}^+$ ).



### I-3-1-4/La surface spécifique

La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllosilicates. Pour cette raison les méthodes les plus utilisées qui déterminent la surface spécifique des phyllosilicates sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Pareillement on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllosilicate.

Le réactif sélectif est nécessaire, il peut se développer depuis l'interaction spécifique avec le phyllosilicate étudié jusqu'à couvrir toute sa surface.

L'éthylène glycol est utilisé dans ce cas; des liaisons hydrogènes sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface [19].

### I-3-1-5/ La densité de charge spécifique

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes, nous avons la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse.

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 provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur.

Enfin les montmorillonites ont des surfaces spécifiques très importantes couplées à une grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très importante. Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite

afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'attitude au gonflement des montmorillonites. C'est pour cette raison qu'on travaille souvent sur ces matériaux.

Nous allons maintenant exposer en détail ces propriétés et les facteurs qui peuvent les modifier.

### I-3-1-6/ Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur

Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 Angströms, sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques. Presque toute la surface interfoliaire est occupée par les anions, donc les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophilique; ce qui est évident car il existe des cations compensateurs dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement ne concernent que le greffage des cations inorganiques dans les galeries, ce qui n'est pas valable pour tous les phyllosilicates. Dans le cas des micas, dans la couche tétraédrique on localise un fort déficit de charges qui constituent des liaisons très fortes entre les ions compensateurs et les surfaces interfoliaires, ce qui provoque l'hydratation des cations. Dans les cas de Vermiculite di ou trioctaédrique, ils sont de très faibles forces déficitaires par rapport au mica, donc sa capacité de gonflement est très bonne en raison du changement des ions de compensateurs qui sont très facile à changer.

Les substitutions octaédriques sont meilleures que les tétraédriques au gonflement, car l'interaction des feuilles qui changent les cations compensateurs est très aisée [15]. C'est pour cette raison que nous pouvons dire que les montmorillonites sont les phyllosilicates ayant les meilleures propriétés de gonflement.

Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés [26]. Selon le type de cation compensateur suivant, on classe le gonflement des feuillets en décroissant:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$ . Le cas du potassium est spécifique parce que cet ion possède la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé à cause de leur structure. Il devient donc moins hydratatable et difficilement échangeable.

Un premier effet est le gonflement qui se fait par l'organisation des feuillets de montmorillonite qui développe la surface spécifique et permettent une forte adsorption d'eau et leur flexibilité permet de créer des pores au sein des particules. Un deuxième effet consiste en une délamination par translation ou rotation sur le plan (x, y). Ces deux effets permettent de créer des pores au sein des particules primaires.

On distinguera donc l'eau liée aux feuillets, par l'hydratation des cations ou par des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène du cristal, de l'eau libre contenue dans les pores aux différentes échelles (eau interfoliaire, eau interparticulaire et eau interagrégat) Le gonflement d'une montmorillonite peut être séparé en deux groupes [20, 21].

**a) Le gonflement cristallin (interfoliaire):** Permet l'augmentation de la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Angströms. Ce gonflement est appelé gonflement en présence d'eau vapeur car quand on sèche la montmorillonite à 105 C°, le gonflement reste encore et sa distance est d'environ 12 Angströms. Ce gonflement prouve que l'existence de l'eau est liée à ses feuillets. L'étude de gonflement cristalline est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [20, 22].

b) **Le gonflement osmotique (libre)** : Appelé aussi le gonflement macroscopique ou le gonflement libre. Macroscopique par rapport à l'eau qui en prend une échelle macroscopique, libre parce que l'eau est libre sur les feuillets d'argile. Il disparaît facilement à la température presque de vaporisation de l'eau à 105°C°.

Il se produit donc lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets.

### I-3-1-7/ Différents types d'eaux existantes dans l'argile

Le caractère dipolaire de la molécule d'eau lui confère la propriété d'être attirée par l'intermédiaire de ses extrémités positives à la surface négative des minéraux argileux. Cette attraction modifie les propriétés hydrodynamiques de l'eau et cela dépend de la distance entre les molécules d'eau et la surface argileuse.

Nous pouvons distinguer trois types d'eaux existants dans la matrice argileuse:

- l'eau libre remplissant les macropores entre les particules: elle peut être éliminée par séchage à l'étuve à une température de 105°C°.
- l'eau liée qui occupe les espaces inter-feuillets par des interactions chimiques et électriques: elle a besoin d'une température élevée de 200°C°, sa quantité totale dépend de la surface spécifique, [23].
- l'eau cristalline se situe au niveau des feuillets argileux et a besoin d'une température de 550°C°.

### I-3/ Les différents types de bentonite

#### I-3-1/ Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- les **bentonites sodiques**, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- les **bentonites calciques**, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90°C, sont simplement broyées avant leur commercialisation.

### **I-3-2/ Bentonites activées**

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques.

Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

### **I-4/ Applications**

Du fait des propriétés présentées par les montmorillonites citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très varié:

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [24]:
  - La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans de nombreuses réactions telles que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.
  - Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple: les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notons aussi les montmorillonites 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 d'éthyle à partir de l'éthylène et l'acide acétique.
- Dans le forage comme un fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [25, 26].

Ce qui nous mène à l'une des principales applications: la rétention des gaz à effet de serre, en particulier le CO<sub>2</sub>.

### **I-4-1/ Présentation**

Aujourd'hui, le dioxyde de carbone est devenu un enjeu environnemental majeur, et un intérêt croissant a été porté sur les manières où ce gaz peut être piégé à ses alternatives sources.

Beaucoup de travaux et d'applications ont été rapportés sur l'utilisation des matériaux adsorbants (argile intercalée) sur la rétention de ce gaz.

- les argiles pontées par les amines liquides (Birbara et Nalette, 1992; Gary et al, 2004; Sirdwardane, 2005; Chaffee et al, 2007)
- les argiles anioniques minérales (Young et Rodrigues, 2002; Soares et al, 2004; Santos-Costa et al., 2004)

Néanmoins, la nécessité de la régénération thermique provoque des lacunes importantes telles que: la décomposition des adsorbants, et la consommation d'énergie. Alors une nouvelle approche devrait consister à la préparation de matériaux régénérables à faible basicité, afin d'avoir un maintien simultané de grandes quantités de CO<sub>2</sub> avec un démoulage facile après un léger réchauffement.

- les argiles minérales cationiques (Thomas et Bohor, 1969; Aylmore, 1974; Azzouz, 1994; Rodlert et al, 2004; Lingaiah et al, 2005; Liu, 2007)

Plus particulièrement la montmorillonite (Rodlert et al, 2004a, b; Lingaiah et al, 2005): ce matériau semble le plus approprié pour notre étude grâce à sa basicité légère (Azzouz et al., 2006).

- Les argiles intercalées par les dendrimères tels que les polyols (Gupta et al, 1973; Massoudi et King, 1973; Aylmore, 1974; Saharay et Balasubramanian, 2006), où il a été établi que le dioxyde de carbone s'adsorbe efficacement sur des surfaces composites montmorillonite-polyols (Azzouz et al., 2009).

### **I-4-2/ Rétention des métaux lourds**

Certains métaux et plus particulièrement ceux que l'on regroupe parmi les métaux lourds constituent une préoccupation majeure dans le domaine de l'environnement.

Les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire (Benguella et Benaïssa, 2002).

Les argiles intercalées jouent aussi un rôle très important dans la rétention des métaux lourds. Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'adsorption des métaux tels que le plomb, l'arsenic, le fer, l'aluminium, le cadmium, le cuivre, le zinc et le mercure par les argiles intercalées.

On a travaillé sur l'adsorption d'un de ces métaux qui est le mercure (Hg) par notre montmorillonite intercalée.

### **I-4-2-1/ Revue sur le mercure**

Le mercure est un élément chimique de symbole Hg et de numéro atomique 80. C'est un métal argenté brillant dont la particularité est de se présenter sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression, conditions dans lesquelles il se vaporise toutefois assez aisément.

Son symbole Hg provient du latin, lui-même emprunté au grec, hydragyrum qui signifie (argent liquide), très dangereux, car il est un puissant neurotoxique et reprotoxique sous ses formes organométalliques (monométhylmercure et diméthylmercure), de sels (calomel, cinabre, etc...) et sous forme liquide en elle-même. Il cause une maladie dite (hydragisme) et est soupçonné d'être une des causes de la maladie d'Alzheimer, syndrome de fatigue chronique, fibromyalgie et autres maladies chroniques. De nombreuses méthodes ont été utilisées pour éliminer le mercure comme la précipitation chimique, la coagulation, l'osmose inverse, l'échange ionique, et l'adsorption qui fait l'objet de notre travail.

### I-5/ L'extraction liquide-solide

L'extraction liquide-solide est la séparation d'un ou plusieurs constituants d'une phase liquide vers une phase solide.

La phase solide est appelée extractant et la phase liquide qui est généralement aqueuse contient les constituants (corps) qui changent de phase.

L'extraction liquide-solide englobe plusieurs phénomènes: la précipitation, l'adsorption et l'échange d'ion.

#### I-5-1/ Extraction par adsorption

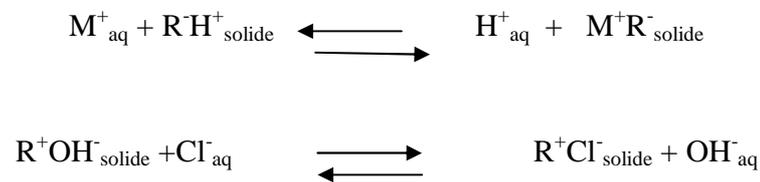
L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance, ce qui revient à dire qu'ils se concentrent à l'interface (surface de séparation de deux phases). L'adsorption par un solide est donc un phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide.

Tout phénomène d'adsorption entraîne une diminution de l'énergie libre du système et est exothermique. Lorsque cette énergie est faible, on a une adsorption physique et dans le cas où la variation de l'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques, on a affaire au phénomène d'adsorption chimique.

#### I-5-2/ Adsorption par échange d'ion

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente

d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.



L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50 % de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation, à l'intérieur de l'échangeur.

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales: substitution, séparation et élimination.

### Conclusion

De la revue bibliographique que nous avons effectuée, nous pouvons conclure que cette étude montre le grand intérêt que présente l'argile (montmorillonite) à cause de ses propriétés intrinsèques, ce qui a encouragé un grand nombre de chercheurs, ces dernières années à entamer des études approfondies sur le sujet.

La disponibilité de la documentation en question, nous a permis de nous familiariser avec les travaux de certains chercheurs en matière de protocoles expérimentaux.

## Références

- [1] Lepluard L., Nanocomposites epoxy/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse matériaux, INSA de Lyon, p. 252, (2002).
- [2] Messersmith P.B., Giannelis E.P. **1995**. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047.
- [3] S. Caillere, S. Henin, Minéralogie des argiles, Masson, Paris, **1963**.
- [4] W.C.Knight, Engin. **1898**. Miner. Jour. 66, 491.
- [5] D. Damour, S. Salevetat, **1978**. Anal. Phys. Chim 21, 3781, 847.
- [6] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, **1933**. Zeolit. Krist. 861, 340.
- [7] U. Hofmann, **1937**. Zeolit. Krist. 98A, 299.
- [8] E. Marshall, **1937**. Zéolit. Krist. 91A, 443.
- [9] B. Hendtiks, **1942**. J. Geol. 50, 276.
- [10] H. Edlmann, **1940**. L. Favejee, Zéolit. Crist. 102A, 417,
- [11] G. Berger, **1941**. J. Chem. 38, 42.
- [12] A. Benedjama, thèse de Magister « Etude des bentonites Algériennes..» ENP, Alger. **1982**
- [14] Mering J, **1946**. Trans. Faraday Soc, 42B, 205.
- [15] Mathieu-Sicaud, A.Mering, J.Perrin-Bonneti, **1951**. Soc.Miner. Cristal, 74, 439.
- [16] R. C. Mackenzi, B. M. Blsnul **1957**, The Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen. 276-286.
- [17] M. Boutehala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée Application à la condition ionique, Thèse de magister, Université de Sétif, Alger, **1992**, p175.
- [18] T. Cséri, Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports dans des réactions organiques, Thèse de doctorat, Lyon, France, **1995**, p130.
- [19] Gherardib, organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique: université d'Orléans **1998**, 160 p
- [20] Norrish K, **1954**. Faraday Sci, 18, 120.
- [21] Didier G., Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision. Thèse sci. : Université Claude Bernard, Lyon, **1972**, 109 p.
- [22] Sposito G, Grasso, **1999**. D.Surfactant Science Series, 85, 207.
- [23] H. Zhao, S.V. Malhotra, R.G. Luo, **2003**. Phys. Chem. Liquids. 41, 487- 492.
- [24] H.H. Murray, « Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», Chapter 6, Elsevier. Edition **2007**.
- [25] Y.H. Shen, **2002**. Water Research. 36, 1107.
- [26] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki, **2002**. Chemosphère. 47, 711.

## Références

- [1] Lepluard L., Nanocomposites epoxy/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse matériaux, INSA de Lyon, p. 252, (2002).
- [2] Messersmith P.B., Giannelis E.P. **1995**. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047.
- [3] S. Caillere, S. Henin, Minéralogie des argiles, Masson, Paris, **1963**.
- [4] W.C.Knight, Engin. **1898**. Miner. Jour. 66, 491.
- [5] D. Damour, S. Salevetat, Anal. Phys. Chim 21, 3781, 847.
- [6] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, **1933**. Zeolit. Krist. 861, 340.
- [7] U. Hofmann, **1937**. Zeolit. Krist. 98A, 299.
- [8] E. Marshall, **1937**. Zéolit. Krist. 91A, 443.
- [9] B. Hendtiks, **1942**. J. Geol. 50, 276.
- [10] H. Edlmann, **1940**. L. Favejee, Zéolit. Crist. 102A, 417,
- [11] G. Berger, **1941**. J. Chem. 38, 42.
- [12] A. Benedjama, thèse de Magister « Etude des bentonites Algériennes..» ENP, Alger. **1982**
- [14] Mering J, **1946**. Trans. Faraday Soc, 42B, 205.
- [15] Mathieu-Sicaud, A.Mering, J.Perrin-Bonneti, **1951**. Soc.Miner. Cristal, 74, 439.
- [16] R. C. Mackenzi, B. M. Blsnul **1957**, The Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen. 276-286.
- [17] M. Boutehala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée Application à la condition ionique, Thèse de magister, Université de Sétif, Alger, **1992**, p175.
- [18] T. Cséri, Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports dans des réactions organiques, Thèse de doctorat, Lyon, France, **1995**, p130.
- [19] Gherardib, organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse chimie-physique: université d'Orléans **1998**, 160 p
- [20] Norrish K, **1954**. Faraday Sci, 18, 120.
- [21] Didier G., Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision. Thèse sci. : Université Claude Bernard, Lyon, **1972**, 109 p.
- [22] Sposito G, Grasso, **1999**. D.Surfactant Science Series, 85, 207.
- [23] H. Zhao, S.V. Malhotra, R.G. Luo, **2003**. Phys. Chem. Liquids. 41.
- [24] H.H. Murray, « Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», Chapter 6, Elsevier. Edition **2007**.
- [25] Y.H. Shen, **2002**. Water Research. 36, 1107.
- [26] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki, **2002**. Chemosphère. 47, 711.

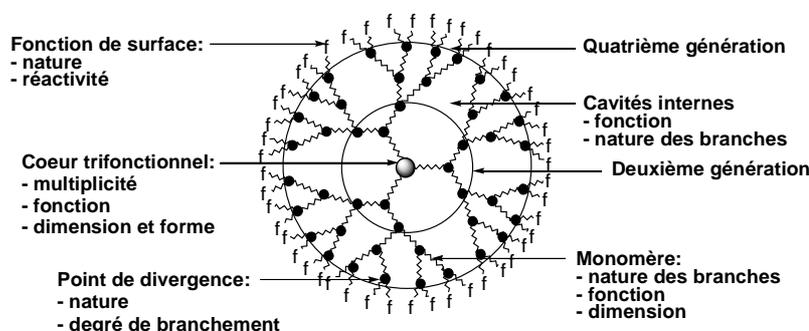
*CHAPITRE II :*

*LES DENDRIMÈRES*

## Chapitre II : Les dendrimères

### Introduction

Ce sont des Polymères tridimensionnels hautement ramifiés et de forme sphérique, les dendrimères possèdent un grand nombre de cavités et à leur surface, de nombreuses fonctions réactives, ouvrent des perspectives particulièrement intéressantes pour le transport et la protection de molécules d'intérêt.



**Figure II.1** : architecture dendritique

### II-1/ Historique

C'est à la fin des années soixante-dix que Fogtle de l'Université de Bonn eu l'idée d'édifier des structures macromoléculaires sur le modèle d'un arbre. Baptisés dendrimères, du grec *dendro* (arbre) et *meros* (partie), ce qui traduit leur caractère hautement ramifié, ces polymères de taille microscopique - de l'ordre de la dizaine de nanomètres - sont construits par assemblages successifs de sous-unités selon un mode tridimensionnel, ce qui leur confère une forme sphérique.

Leur architecture particulière est parfaitement contrôlée: ils comportent toujours un noyau central, des branches de longueur identique reliant des points de ramification, et des groupes fonctionnels terminaux (voir figure 1). Sphères comparables à de petites protéines de par leur taille, les dendrimères renferment des cavités au niveau des nœuds de ramification et portent de nombreux groupes fonctionnels sur leur pourtour. Leur synthèse se fait en présence d'un solvant organique via des réactions de condensation sélectives qui donnent lieu à des ramifications successives, elles-mêmes organisées selon une symétrie radiale.

### II-2/Une croissance arborescente

La construction d'un dendrimère peut débuter par le cœur. Elle progresse alors vers la périphérie par assemblages successifs de sous-unités identiques. Ces dernières portent des fonctions réactives qui permettent de passer à l'étape - ou génération - suivante. A chaque étape, la molécule nouvellement formée possède davantage de fonctions réactives que la molécule précurseur dont elle est issue. La croissance maximale est déterminée par l'encombrement extérieur qui limite le nombre de générations. Le cœur du dendrimère est lui-même porteur de plusieurs fonctions sur lesquelles viennent se greffer les branches de la première génération. Ce mode de synthèse, appelé divergent, sert de base aux pionniers des dendrimères [1, 2, 3].

Inversement, la synthèse d'un dendrimère peut se faire par croissance convergente: des structures dendritiques intermédiaires - les dendrons - sont élaborées puis condensées sur un noyau central multifonctionnel susceptible d'en accueillir deux ou

plusieurs [4]. C'est ainsi que S.C. Zimmerman (Université de l'Illinois) a obtenu récemment un dendrimère se formant spontanément à partir de dendrons sur lesquels il avait préalablement greffé une entité porteuse de deux groupes isophtalate [5]. Il a ainsi judicieusement tiré parti de la faculté des molécules dotées de fonctions acide isophtalique de s'auto-assembler en hexamères par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Comme le fait remarquer Yves Gnanou (laboratoire de chimie des polymères organiques, université Bordeaux I), ce mécanisme de reconnaissance moléculaire est extrêmement intéressant: alors que jusqu'à présent les dendrimères étaient constitués sur la base de liaisons covalentes fortes, les liaisons hydrogènes sont faibles et le processus est donc totalement réversible.

### **II-3/Des industriels à L'affût**

Plusieurs groupes industriels ont très vite pressenti l'intérêt de ces minuscules sphères creuses. Ainsi, la société Néerlandaise DSM, qui travaille en collaboration avec EW Meijer (Laboratoire de chimie organique, Université de technologie d'Eindhoven), peut produire aujourd'hui à grande échelle des dendrimères de poly (propylenimine ou -amine) présentant jusqu'à 5 générations, et sont dotés de 64 groupes fonctionnels. Ces dendrimères ne sont aujourd'hui produits qu'à des fins de recherche et ne sont pas encore commercialisés. De son côté, la société américaine Dendritech s'est associée à D. Tomalia (Michigan Molecular Institute, États- Unis), l'un des pionniers des dendrimères, qui a réussi notamment, dès 1986, à construire un poly (amidoamine) de 9 générations par synthèse divergente [2].

En France, Rhone-Poulenc et le laboratoire de Y Gnanou travaillent en collaboration [6]: leurs dendrimères sont des macromolécules géantes dont les sous-unités sont elles-mêmes des chaînes de polymères. Il en résulte des structures très souples avec des cavités de grande taille dont la facilité d'accès laisse augurer, dans un très proche avenir, qu'elles formeront le réceptacle de produits d'intérêt thérapeutique.

### **II-4/ Vers des dendrimères sur mesure**

Les dendrimères qui, hier encore, n'étaient que des curiosités de laboratoires, pourraient bientôt devenir des produits classiques de l'ingénierie des macromolécules. Véritables jeux de construction moléculaires, ils devraient conduire à toute une série de composés diversifiés. On peut ainsi envisager que, d'ici peu, chaque industriel aura la possibilité d'avoir à sa disposition le dendrimère adapté à ses besoins.

### **II-5/ Des molécules adaptées au Transport**

Les dendrimères présentent une grande diversité, liée aux différentes combinaisons noyau/sous-unités, aux types des liaisons chimiques, à l'angle que forment entre elles les sous-unités et au nombre de générations.

Certaines de leurs propriétés tiennent spécifiquement à leur architecture - densité et stabilité élevées, faible viscosité associée à la forme globulaire - d'autres reflètent des caractéristiques chimiques particulières. Ainsi en est-il de la solubilité, déterminée par les fonctions externes: la fonction amine rendra hydrophile un dendrimère possédant des

fonctions internes hydrophobes, alors que ce sera l'inverse avec la fonction nitrile. La présence, à la surface des dendrimères, d'un grand nombre de sites réactifs sur lesquels on peut fixer des molécules spécifiques constitue d'ailleurs l'une des caractéristiques remarquables de ces polymères.

Le domaine médical pourrait constituer un champ d'applications privilégié.

Porteurs d'anticorps ou d'antigènes fixés sur les sites périphériques, les dendrimères pourraient permettre de cibler des cellules spécifiques. Ils pourraient également intervenir comme transporteurs non immunogènes de fragments d'ADN qui s'enrouleraient sur eux comme sur des histones [ 2 ].

Cette fonction de véhicule est également envisageable dans le domaine des cosmétiques

- où les sites actifs pourraient recevoir simultanément le filtre ultraviolet, élément traitant, colorant ou de l'agrochimie ou pesticides, engrais et herbicides seraient ainsi répandus en une seule opération.

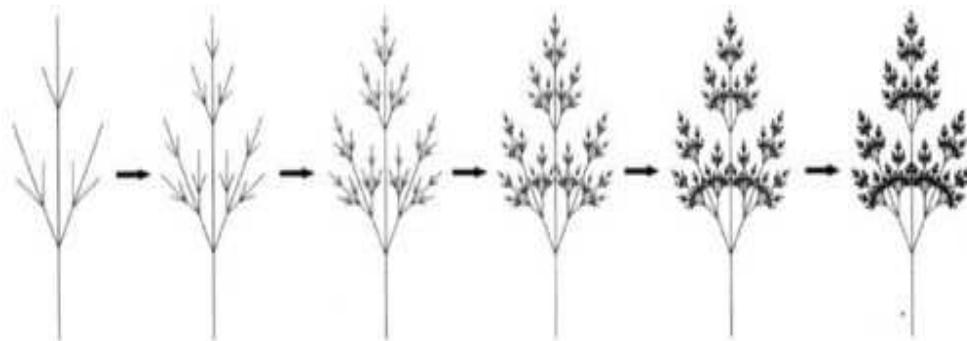
On peut enfin imaginer la participation des dendrimères à des réactions chimiques en tant que support de catalyseurs, ce qui permettrait de récupérer et de réemployer de tels catalyseurs, voire de conduire simultanément plusieurs réactions.

Une autre caractéristique remarquable des dendrimères est la présence de nombreuses cavités internes qui constituent autant de cages potentielles. Tels les liposomes, ils pourraient abriter des substances fragiles (médicaments, parfums...), qui seraient ensuite relâchées petit à petit. C'est dans ce contexte de « transport sous escorte » que les macromolécules réversibles de S.C. Zimmerman sont particulièrement

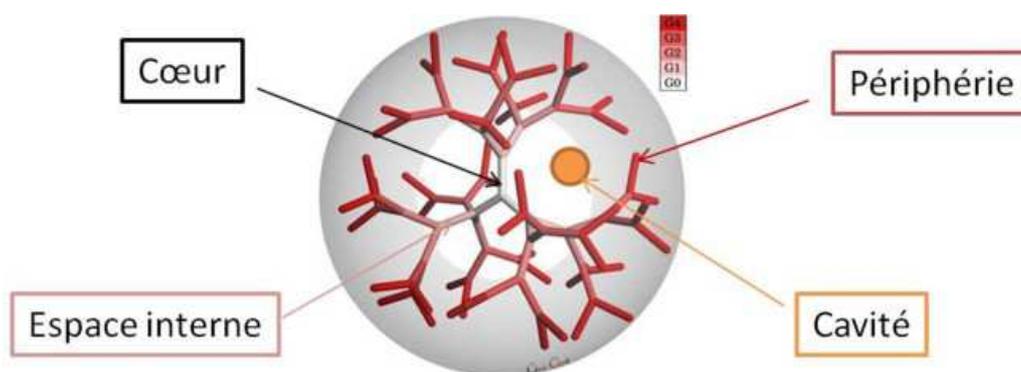
ingénieuses car les dendrimères (classiques) formés de liaisons covalentes ont un pourtour d'une telle densité que la molécule piégée ne ressort plus !

Encore faut-il que ces transporteurs puissent traverser les membranes biologiques, qu'ils soient biocompatibles, voire biodégradables. Des travaux en ce sens sont en cours. Des expériences de transfert de matériel génétique ont déjà été réalisées avec succès sur des cultures cellulaires.

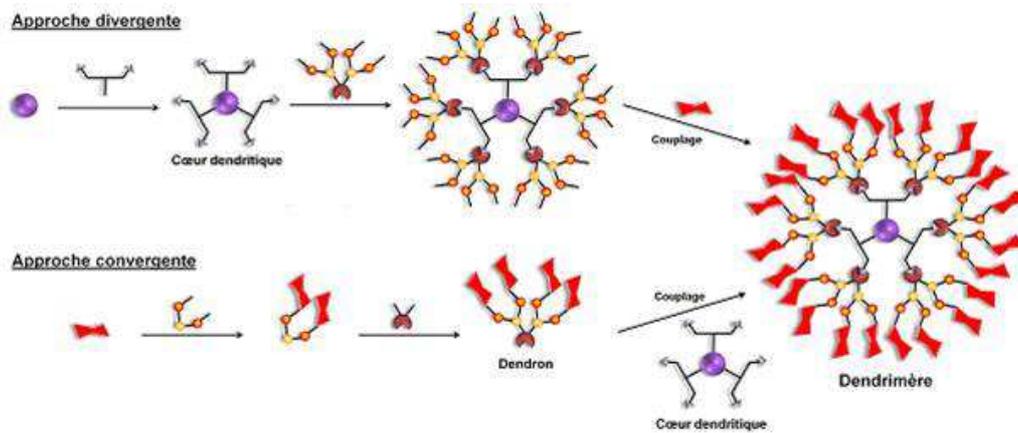
### II-6/ Schémas pour mieux comprendre ce que c'est un dendrimère



**Figure II.2 :** L'arbre, un exemple de structure dendritique.



**Figure II.3:** Représentation schématique d'un dendrimère.



**Figure II.4:** Approches divergente et convergente pour la synthèse de dendrimères.

### II-7/Les dendrimères utilisés

Dans les travaux qui suivent on a utilisé cinq différents dendrimères :

- Le polyvinyle alcool
- D(+) Tréhalose
- D-Mannitol
- Dipentaerythritol
- Tris (hydroxymethyl) Aminométhane

C'est dans la partie expérimentale qu'on va mieux se rapprocher de ses composés en présentant leurs caractéristiques.

### **Conclusion**

Les dendrimères sont des macromolécules hyperramifiées multifonctionnelles. Différentes familles de dendrimères ont été synthétisées depuis ces trente dernières années et ont trouvé des applications dans de nombreux domaines divers et variés tels que les matériaux, la catalyse ou encore la biotechnologie et la nanomédecine.

### *Références*

- [1] E Buhleier, W. Wehner, F. Vbgtle (1978) *Synthesis*. 155.
- [2] Donald A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith (1986) *Macromolecules*. 19, 2466.
- [3] Gp Newkome , C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, Unimolekulare Micel (1991) *Angew Chem Int Ed Engl* 30, 1178.
- [4] J Frbchet (1994) *Science* 263, 1710.
- [5] SC Zimmerman, Fanwen Zeng, David E, C Reichert, Sergei V, Kolotuchin (1996) *Science* 271, 1095.
- [6] JL Six and Y Gnanou (1995) *Macromol Symp* 95, 137. Brevet FR N<sup>0</sup> 9408277.

## ***Références***

- [1] E Buhleier, W. Wehner, F. Vbgtle (1978) *Synthesis*. 155.
- [2] Donald A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith (1986) *Macromolecules*. 19, 2466.
- [3] Gp Newkome , C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, Unimolekulare Micel (1991) *Angew Chem Int Ed Engl* 30, 1178.
- [4] J Frbchet (1994) *Science* 263, 1710.
- [5] SC Zimmerman, Fanwen Zeng, David E, C Reichert, Sergei V, Kolotuchin (1996) *Science* 271, 1095.
- [6] JL Six and Y Gnanou (1995) *Macromol Symp* 95, 137. Brevet FR N<sup>0</sup> 9408277.

*CHAPITRE III :*

*PARTIE*

*EXPÉRIMENTALE*

### **Chapitre III : Partie expérimentale**

Notre étude expérimentale a porté sur:

1. Réactifs et matériels utilisés
2. La préparation de la bentonite
3. La purification de la bentonite
4. La sodification de la bentonite
5. L'intercalation par différents dendrimères.
6. La cinétique d'échange entre le sodium et les dendrimères
7. L'adsorption du mercure par les bentonites modifiées.

#### **III-1/ Réactifs et matériels utilisés:**

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont:

- Le citrate de sodium, le bicarbonate de sodium, chlorure de sodium, thiosulfate de sodium, l'eau oxygénée, l'éthanol, l'acétone et le Chlorure de mercure sont de marque (Fluka). HCl provient de Stinnes Chemicals – Deutschland.

Les dendrimères utilisés sont:

- Polyvinyl alcool; cas: 9002-89-5 (Merck). D-Mannitol; cas: 69-65-8, D(+) Tréhalose; cas: 6138-23-4 et Tris(hydroxyméthyl)aminométhane; cas: 77-86-1 de Fluka). Dipentaérythritol cas: 126-58-9 fourni par Aldrich.

Les propriétés des dendrimères sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Propriétés des dendrimères

	<b>Polyvinyl alcool</b>	<b>D- Mannitol</b>	<b>D(+) Tréhalose</b>	<b>Dipentaérythritol</b>	<b>Tris(hydroxyméthyl) aminométhane</b>
<b>Formule</b>	$(C_2H_4O)_n$	$C_6H_{14}O_6$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_{10}H_{22}O_7$	$C_4H_{11}NO_3$
<b>Poids Moléculaire (g/mole)</b>	44,052	182,2	342,296	254,28	121,14
<b>Point de fusion (°C)</b>	240	168	99	216	171
<b>densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,3	-	1,76	1,155	-

Les matériels utilisés sont:

- La verrerie, tamiseur (ORTO ALRESA; Mod Vibro), UV visible (Specord 210 \ plus), photomètre à flamme (JENWAY), Un FTIR à transformé de Fourier de marque Varian, un agitateur mécanique (Minor) et un pH mètre de marque ADWA avec électrode combinée, un agitateur magnétique avec chauffage a multi postes (Kika)

### III-2/ Préparation de notre bentonite

Nous avons travaillé sur une bentonite qui provient des gisements bentonitiques de Hammam Boughrara. Avant calcination, c'est une roche blanche sur laquelle tout notre travail porte jusqu'à la fin de notre projet.

Pour commencer, on doit avoir une poudre fine de cette bentonite. Pour cela, on lui fait subir les opérations unitaires suivantes:

- Concassage de la roche bentonitique en morceaux en utilisant un mortier,
- Le broyage de petites parties concassées jusqu'à obtention de poudre blanche très fine,
- Tamisage de la poudre de bentonite à l'aide de 4 tamis de différents diamètres (400 $\mu$ m, 250 $\mu$ m, 200 $\mu$ m, et 63 $\mu$ m).

### III-3/ Purification de notre bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....) que de la matière organique. Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivant:

100g de bentonite sont dispersés dans 1,25 l d'eau distillé. L'agitation est maintenue pendant 30mn. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium, chlorure de sodium, bicarbonate de sodium) telle que le pH du milieu soit de 8,1.

Le mélange est chauffé sous agitation mécanique à une température de 75<sup>0</sup>C pendant 20mn. On ajoute ensuite lentement 12,5g de thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Après 15mn d'agitation, la même masse de 12,5g de thiosulfate de sodium est ajoutée à nouveau.

Le mélange est refroidi puis centrifugé à 4000 tours\mn pendant 20mn. Le culot de bentonite est lavé par 1,25l d'une solution d'acide chloridrique (HCl 1M) pendant 4 heures sous agitation mécanique. Après centrifugation on disperse à nouveau la bentonite dans 2,08 l d'eau oxygéné (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 volumes) pendant 1 nuit à l'aide d'une agitation mécanique. Puis on chauffe à 70<sup>0</sup>C pendant 30mn (afin d'éliminer la matière organique).

A la fin de ces divers traitements notre montmorillonite est purifiée.

### III-4/ Sodification de la bentonite

Cette opération a pour but de traiter la bentonite purifiée par homoionisation sodique (sodification) qui permet de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Ceci permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 microns ( $\leq 2\mu\text{m}$ ) et qui correspond à la montmorillonite homoionique sodique. Le protocole opératoire suivant a été adopté:

- La bentonite déjà purifiée est redispersée dans 1,5 l de NaCl (1M) sous agitation mécanique pendant 4h à la température ambiante. Après décantation, on centrifuge le culot puis on lave avec de l'eau distillée pendant 3h (afin d'éliminer les Cl<sup>-</sup> gênants).
- La fraction de bentonite est recueillie par sédimentation au bout d'une nuit, on centrifuge ensuite le culot.

- Enfin, la bentonite sodique (bentonite- $\text{Na}^+$ ) recueillie est séchée à  $60^{\circ}\text{C}$  dans une étuve pendant 2 jours, puis broyée en fine poudre et stockée.
- Ainsi on obtient une montmorillonite sodique prête à l'utilisation.

### **III-5/ Intercalations de la bentonite sodique**

On arrive à l'intercalation de la bentonite sodique par différents dendrimères de différents rapports. Pour cela on suit le protocole suivant:

- 1) On pèse 3 masses identiques, (3g de chaque) d'argile sèche purifiée et échangée au sodium auparavant ( $\text{NaMt}$ ) et on les met à gonfler dans de l'eau distillée pendant 24 heures.
- 2) Pendant ce temps pour chaque dendrimère précédemment cité on doit faire au moins 3 intercalations en préparant: 1%, 2%, et 5% en dendrimère par rapport à l'argile.

Faire dissoudre chaque dendrimère dans une solution d'eau distillée et d'éthanol (50/50% en vol.). Dans notre cas on dissout 100mg de chaque dendrimère dans une solution (25ml eau distillée + 25 ml éthanol), si la dissolution n'est pas complète, il faut l'aider avec quelques gouttes d'acétone.

- 3) Après décantation de l'argile, on élimine toute l'eau si elle est claire et limpide en évitant de perdre l'argile, on centrifuge ensuite le culot et on sèche à l'étuve sous température de  $40^{\circ}\text{C}$ .

4) Ensuite on verse la solution de dendrimère (l'opération est faite pour chaque dendrimère et chaque pourcentage) sur les 3g d'argile sous agitation magnétique et chauffage à 60°C pendant 4 à 5 heures.

5) Enfin on laisse sécher le tout à l'étuve sous une température de 45°C jusqu'à évaporation totale du liquide.

On obtient alors des bentonites intercalées par différents dendrimères à différents rapports, prêts à l'emploi.

### **III-6/ Étude cinétique**

Le but de l'étude cinétique est de déterminer le temps maximal d'agitation correspondant à un échange maximale.

- Pour le D-mannitol on a étudié la cinétique d'échange avec le cation Na<sup>+</sup> présent dans la bentonite lors de l'intercalation pour les pourcentages (2% et 5%).

Au cours de l'intercalation de la bentonite avec le D-mannitol, on arrête l'agitation à différents temps qui sont 20, 40, 60, 100, 130 et 240 minutes. On laisse décanter puis on prélève quelques millilitres de la solution claire et limpide qui est en haut dans des petits tubes avec étiquette indiquant le temps et le pourcentage de l'intercalation.

- Pour le D(+)-tréhalose et le dipentaérythritol on a prélevé l'échantillon juste pour le rapport 2% par rapport à la bentonite et au temps final qui est de 240 minutes.

- Pour Tris(hydroxyméthyl)aminométhane l'échantillon a été prélevé pour le rapport 5% par rapport à l'argile et au temps final de 240 minutes.

### Dosage spectrophotométrique

A l'aide d'un photomètre à flamme de modèle PFP7\C on peut lire directement les concentrations de  $\text{Na}^+$ , ainsi on en déduit le pourcentage d'échange entre le sodium et le dendrimère utilisé pour l'intercalation. Au préalable on doit faire une courbe de calibration :

- On prépare 4 solutions standards diluées de sodium à partir d'une solution mère de concentration 1000 ppm, les concentrations sont 100, 300, 500 et 800 ppm.
- On passe les solutions dans le spectromètre à flamme et on note la valeur donnée.
- On trace ensuite en courbe de calibrage qui relie la valeur lue sur l'appareil en fonction de la concentration de nos solutions standard.

Une fois la courbe de calibration obtenue, on fait passer nos échantillons à analyser.

Chaque valeur pour nos échantillons est lue sur la courbe de calibration pour avoir une concentration exacte de Na.

La courbe est obtenue pour des mesures en ppm, il est plus aisé d'utiliser l'unité  $\text{mmol}\backslash\text{l}$ .

La relation entre ces deux unités est définie comme:

- Pour le sodium Na  $1\text{ppm}=0,0435\text{mmol}\backslash\text{l}$  ; soit  $1\text{mmol}\backslash\text{l}=23\text{ppm}$ .

### **III-7/ L'adsorption du mercure par les différentes bentonites :**

Nous avons choisi la solution de mercure à la concentration 0,01mole/l préparée à partir de HgCl<sub>2</sub> à l'état solide, pour l'étude de l'adsorption.

Pour les adsorbants on a choisi:

- 1) la bentonite sodique
- 2) la bentonite intercalée par le D-mannitol
- 3) la bentonite intercalée par le D(+)tréhalose

On a pesé trois masses identiques de 1g pour chaque bentonite utilisée, mettre dans un petit erlens et ajouter 5ml de notre solution de mercure.

Ensuite on met les 3 mélanges (mercure-bentonite) correspondants aux 3 bentonites intercalées sous agitation pendant 2heures et 30minutes.

On centrifuge chaque mélange afin de récupérer une solution claire prête à l'analyse UV pour déterminer le taux de mercure restant dans la solution ainsi le taux de mercure adsorbé par chaque bentonite, et avoir des rendements a comparer.

#### **Dosage:**

Pour l'analyse du visible de nos échantillons, il faut tout d'abord:

#### **L'auto 0 ;**

1. Mettre de l'eau distillée dans les 2 cuves de l'UV correspondant à la référence et l'échantillon, puis analyser afin d'éliminer les pics d'H<sub>2</sub>O
2. Garder l'eau distillée comme référence, et introduire: 100µl d'eau distillée+700µl de la solution tampon+ 200µl de pan (qui est un complexant

de mercure), puis faire l'analyse afin d'éliminer les pics de l'eau, la solution tampon et le pan

3. Ensuite dans les deux cuves introduire les mêmes quantités qui sont: 100µl d'eau distillée+700µl de la solution tampon+200µl de pan, faire l'analyse.
4. Enfin on peut analyser nos échantillons, pour la référence on garde les volumes de : 100µl d'eau distillée+700µl de la solution tampon+200µl de pan, faire l'analyse, dans l'autre cuves on introduit: 100µl d'échantillon à analyser +700µl de la solution tampon+200µl de pan.

On a 4 solutions à analyser qui sont :

- le mercure sans traitement
- la solution du mélange (bentonite sodique\mercure)
- la solution du mélange (bentonite intercalée par le D-mannitol\mercure)
- la solution du mélange (bentonite intercalée par le D(+)\tréhaloses\mercure)

On note les absorbances du mercure et on calcule le rendement par la relation :

$$R\% = \frac{(Abs)_I - (Abs)_F}{(Abs)_I - A}$$

A: la valeur à l'origine

**REMARQUE:** Les résultats et discussions seront présentés dans la partie qui suit.

### INTRODUCTION

Après purification et échange avec  $\text{Na}^+$ , la bentonite sodique a la composition chimique suivante :  $\text{SiO}_2$  (59,90%);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17,0%);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,93%);  $\text{MgO}$  (4,2%);  $\text{CaO}$  (0,59%);  $\text{Na}_2\text{O}$  (1.85%);  $\text{K}_2\text{O}$  (1,19%);  $\text{MnO}$  (0,05%);  $\text{TiO}_2$  (0,21%);  $\text{H}_2\text{O}$  (13,09%).

#### I- La cinétique d'échange

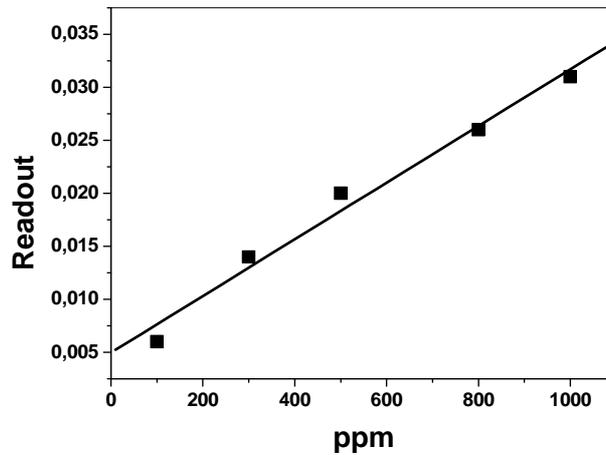
Le but de l'étude cinétique est de déterminer le temps maximal d'agitation correspondant à un échange maximale.

##### I-1 La calibration du photomètre à flamme

Le tableau 1 nous donne la concentration des solutions standards préparées et la valeur donnée par le photomètre à flamme lors de leurs analyses afin d'avoir une courbe de calibration.

**Tableau 1 : Valeurs d'étalonnage**

Concentration (ppm)	100	300	500	800	1000
Valeur	0,006	0,014	0,003	0,026	0,031



**Figure 1: Courbe de calibration**

L'équation de la droite est de la forme:

$$Y=0,00497 + 2,67293 \cdot 10^{-5} X \text{ avec } R= 0,99078$$

Les tableaux qui suivent représentent les temps d'intercalation de la bentonite avec les différents dendrimères et la valeur donnée par le photomètre à flamme lors de l'analyse (valeur qui permet de calculer la concentration de Na donc le rapport de dendrimère échangé)

Pour le 2% de D-Mannitol:

**Tableau2: cinétique d'échange pour le 2% de D-Mannitol**

<b>t (mn)</b>	20	40	60	240
<b>Valeur lue</b>	0,01	0,076	0,080	0,046
<b>Concentration (ppm)</b>	188,18	2657,38	2807,03	1535,01
<b>Concentration (mol/l)</b>	0,0081	0,1155	0,1221	0,0667

## Résultats et discussions

Exemple : pour 60 minutes,

On a l'équation de la courbe de calibration:  $Y=0,00497 + 2,67293 \cdot 10^{-5} X$

La valeur lue sur l'appareil correspond à la valeur de Y

La concentration en ppm correspond à la valeur de X

$$X = \frac{Y - 0,00497}{2,67293 \cdot 10^{-5}}$$

$$X = \frac{0,080 - 0,004977}{2,67293 \cdot 10^{-5}}$$

$$X = 2807,03 \text{ ppm}$$

Pour avoir une concentration en mol/l

On a:  $1 \text{ ppm} = 0,0435 \text{ mmol/l}$  ; soit  $1 \text{ mmol/l} = 23 \text{ ppm}$ .

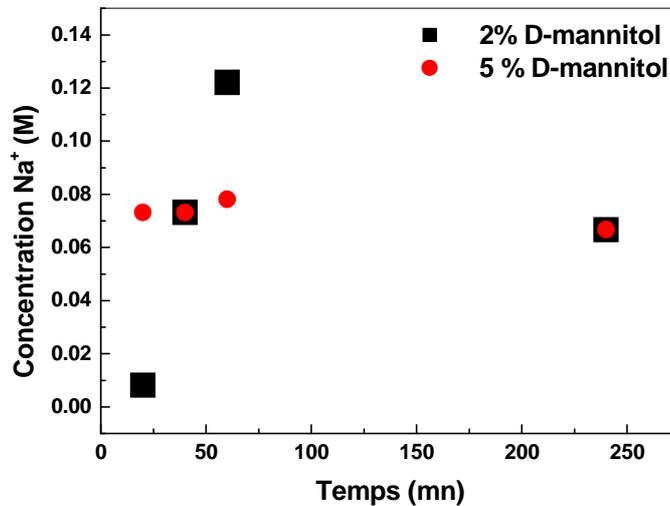
$$\text{Donc: } X = 2807,03 \cdot 0,0435 \cdot 10^{-3}$$

$$X = 0,1221$$

Pour le 5% de D-mannitol :

**Tableau 3: cinétique d'échange pour le 5% de D-mannitol**

<b>t (mn)</b>	20	40	60	100	130	240
<b>Valeur</b>	0,050	0,050	0,053	0,048	0,042	0,046
<b>Concentration (ppm)</b>	1684,66	1644,66	1796,90	1609,84	1385,37	1535,01
<b>Concentration (mol/l)</b>	0,0732	0,0732	0,0781	0,070	0,0602	0,0667



**Figure2: cinétiques d'intercalation**

Le temps d'équilibre pour 2% D-mannitol et 5% D-mannitol sera pris à 60 minutes. Avec le 2% D-mannitol la quantité échangée est légèrement supérieure à celle du 5% D-mannitol. Au-delà de ce temps on observe un relargage du D-mannitol. Ce phénomène est observé aussi bien pour le 2% D-mannitol que pour 5% D-mannitol, même quantité pour les deux à 240 minutes.

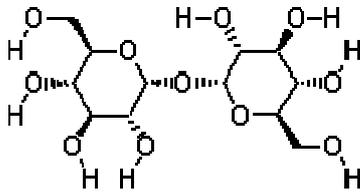
### Structure des dendrimères

Les structures des dendrimères présentent toutes la fonction -OH:

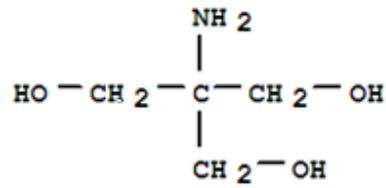
Le D(+) Tréhalose possède huit fonctions OH.

Le Tris(hydroxyméthyl)aminométhane possède 3 fonctions OH.

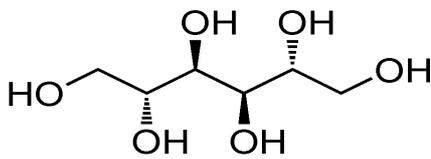
Le D-mannitol et dipentaerythrytol possèdent 6 fonctions OH mais ils sont géométriquement différents.



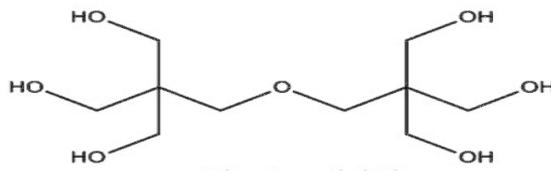
**D(+)** Tréhalose



**Tris(hydroxyméthyl)aminométhane**



**D-mannitol**

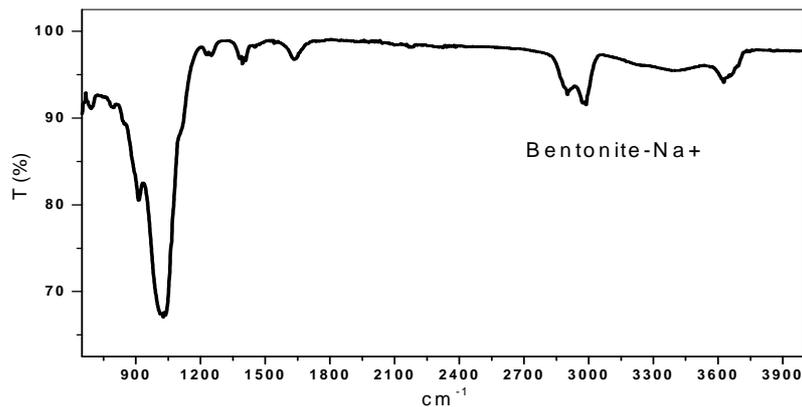


**dipentaerythritol**

### Infra rouge

Pour la bentonite sodique, les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite sont :

$\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): OH, 3626 /  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): Si-O, 1027 /  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\text{Al}^{\text{VI}}$ -OH, 913.



**Figure 3:** Spectre IR de la bentonite sodique

### - Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

#### **Liaisons O-H**

Le spectre de la bentonite sodique présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3500-3700 et 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ . La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement), de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située à 3600  $\text{cm}^{-1}$  est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620-3640  $\text{cm}^{-1}$ , le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnée soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640  $\text{cm}^{-1}$ ), soit à deux atomes d'aluminium (3620  $\text{cm}^{-1}$ ). Les pics à 2901 et 2988  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

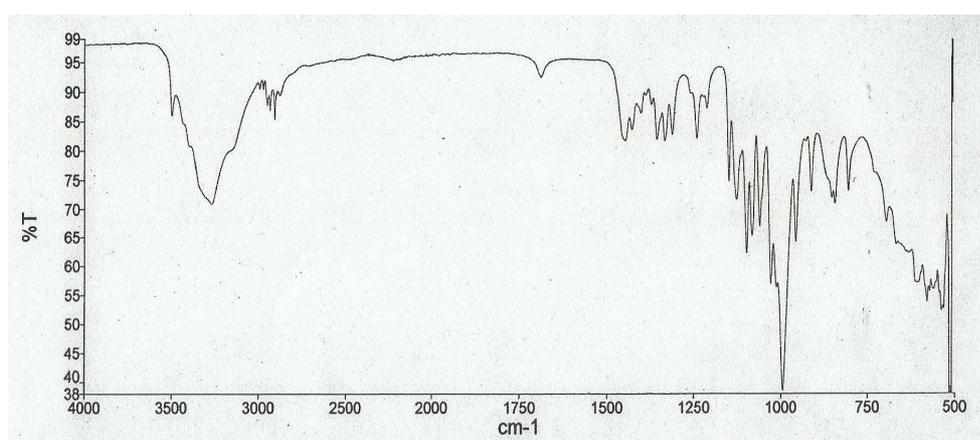
#### **Liaisons Si-O**

Le spectre enregistré de la bentonite présente une bande d'absorption intense entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est centrée vers 1050  $\text{cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O.

#### **Liaisons $\text{M}^{\text{VI}}$ -OH ( $\text{M}^{\text{VI}}$ = Al, Mg, et Fe)**

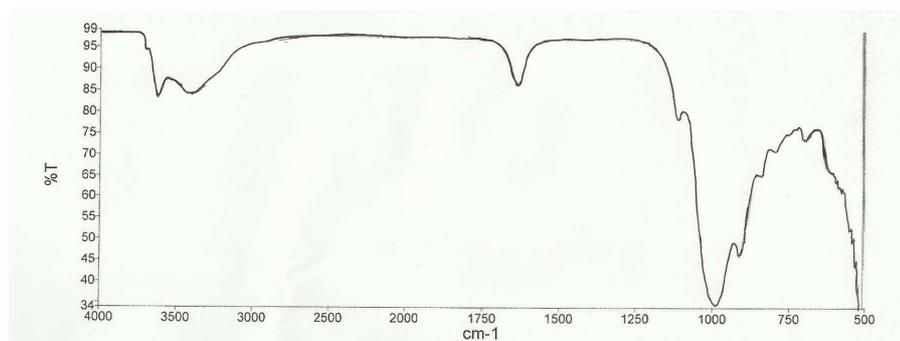
Dans les montmorillonites, les vibrations  $\text{Al}^{\text{VI}}$ -OH se manifestent à 920  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour le dendrimère : D-Mannitol



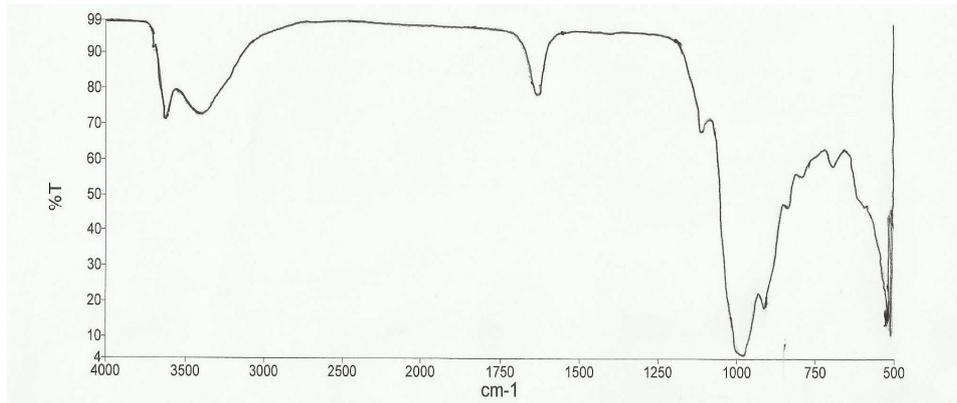
**Figure 4:** Spectre IR de la D-mannitol

Entre 1500 à 750 cm<sup>-1</sup> les bandes sont caractéristiques aux vibrations de valence OH des sucres, le D-mannitol étant un sucre.



**Figure 5:** Spectre IR de la bentonite sodique intercallée avec 2%D-mannitol

Pour la bentonite intercalée par le 5% D-Mannitol



**Figure 5:** Spectre IR de la bentonite sodique avec 5% D-Mannitol

Pour la bentonite intercalée par le 2% D-Mannitol avec le 5% D-Mannitol on observe une différence entre leurs spectres et ceux de la bentonite sodique. Ceci permet de conclure que le sucre est bien présent dans la bentonite. Mais le sucre peut soit être intercalé par échange avec  $\text{Na}^+$ , soit adsorbé à la surface, soit les deux à la fois. C'est on s'est proposé de faire une étude par mesure sur spectrophotomètre à flamme, si l'échange a bien eu lieu ou non.

### Echange entre $\text{Na}^+$ et les dendrimères

Pour le 2% D(+) Tréhalose:

**Tableau 4**

<b>t (mn)</b>	240
<b>Valeur lue</b>	0,057
<b>Concentration (ppm)</b>	1946,55
<b>Concentration (mol/l)</b>	0,0846

Pour le 2% Dipentaérythritol:

**Tableau 5**

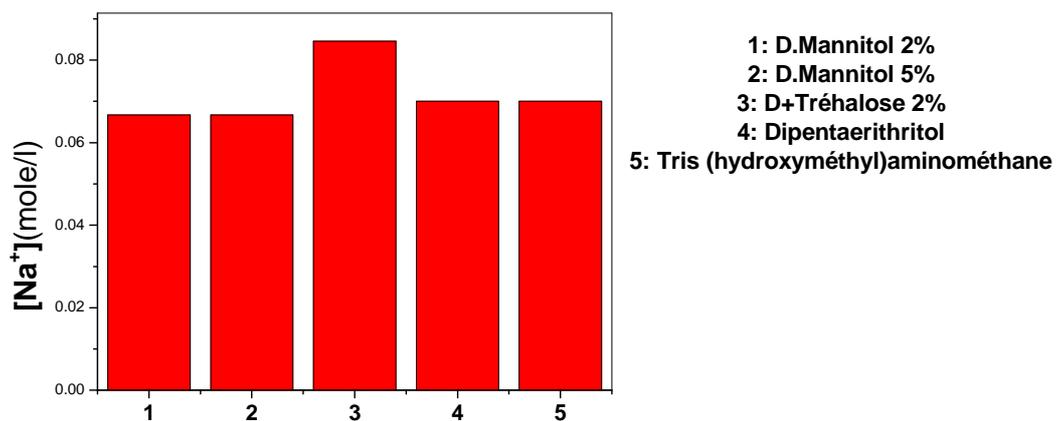
<b>t (min)</b>	240
<b>Valeur</b>	0,048
<b>Concentration (ppm)</b>	1069,84
<b>Concentration (mol/l)</b>	0,070

Pour le Tris(hydroxyméthyl)aminométhane:

**Tableau 6**

<b>t (min)</b>	240
<b>Valeur</b>	0,048
<b>Concentration (ppm)</b>	1069,84
<b>Concentration (mol/l)</b>	0,070

Les valeurs des tableaux sont représentées dans la figure 6.



**Figure 6: Bentonite échangée durant 240 minutes pour 3/4/5 et 60 minutes pour 1/2.**

Par rapport à l'échange de  $\text{Na}^+$  par chacun des dendrimères, on en déduit:

Au temps final qui est de 60 mn on observe que la même quantité soit pour le 2% de D-Mannitol ou le 5% de D-Mannitol est introduite dans la bentonite sodique. Il est alors nécessaire pour ne pas consommer davantage de D-Mannitol, qu'il faut optimiser la quantité nécessaire de D-Mannitol à échanger.

Le D(+) tréhalose est le dendrimère qui rentre le plus (qui s'intercale le mieux) dans la bentonite sodique par rapport aux autres dendrimères.

Pour le Tris(hydroxyméthyl)aminométhane ou le 2% Dipentaérythritol une quantité légèrement supérieur à celle que pour les 2 pourcentages du D-mannitol qui a été introduite dans la bentonite sodique.

Pour avoir le rapport d'échange entre le  $\text{Na}^+$  et les dendrimères, on doit tout d'abord connaître la concentration initiale de chaque dendrimère utilisé et la concentration du sodium dans la solution déjà calculé auparavant en utilisant le dosage spectrophotométrique à flamme.

Les résultats sont regroupés dans le tableau qui suit:

## Résultats et discussions

**Tableau 7: rapport d'échange**

	Concentration Na <sup>+</sup> (mol/l)	Concentration initiale du dendrimère	Rapport d'échange (%)
<b>2% de D-Mannitol</b>	0,1221	0,5489	22,24
<b>5% de D-mannitol</b>	0,0781	0,8234	8,72
<b>2% D(+) Tréhalose</b>	0,0846	0,2921	28,96
<b>2% Dipentaérythritol</b>	0,070	0,3932	17,80
<b>Tris(hydroxyméthyl)aminom éthane</b>	0,070	1,2382	5,65

Exemple pour le calcul de la concentration 2% D(+) Tréhalose:

$$M = 182,17$$

$$n = m/M \quad n = 0,1/182,17 = 0,00054 \text{ mol}$$

$$C = n.V = 0,00054 * 30$$

$$C = 0,0164 \text{ mol} \quad \longrightarrow \quad 0,031$$

$$? \quad \longrightarrow \quad 11$$

$$C = 0,5489 \text{ mol/l}$$

Exemple pour le calcul de rapport d'échange 2% D(+) Tréhalose:

$$\text{Rapport d'échange} = 0,0846/0,5489 * 100$$

$$\text{Rapport} = 28,96\%$$

## Résultats et discussions

---

Les rapports d'échanges varient pour les différents dendrimères, entre 5,65% et 28,96%.

Le 5% du D-mannitol et le tris(hydroxyméthyl)aminométhane ont les plus faibles rendements d'échanges soit de 8,72% et 5,65% respectivement.

Le 2% Dipentaérythritol donne un rendement un peu plus élevé de 17,80%.

Pour les deux dendrimères le 2% de D-Mannitol et 2% D(+) Tréhalose, les rendements d'échange sont élevés par rapport aux autres dendrimères, leurs valeurs respectivement sont de: 22,24% et 28,96%.

### **Interprétation**

Le 2% D(+) Tréhalose donne le plus grand rendement qui est de 28,96% au temps de 240 mn, on observe qu'il est porteur du plus grand nombre de fonctions OH, huit fonctions OH,

Après vient le 2% D- mannitol avec un pourcentage d'échange de 22,24% au temps d'équilibre qui est de 60mn, ce dendrimère est porteur de six fonctions OH.

Le 2% Dipentaérythrytol vient tout juste après le 2% D- mannitol avec 17,80% de rendement d'échange sachant que lui aussi est porteur de six fonctions OH mais de structure différente.

Le 5% D- mannitol au temps d'équilibre et le Tris(hydroxyméthyl)aminométhane occupent la dernière place avec des rendements d'échange faible qui sont respectivement de 8,72% et 5,65%.

## Résultats et discussions

---

Comme ces dendrimères sont des sucres, pour échanger avec  $\text{Na}^+$  ils doivent avoir un caractère de charge partielle positive. Cette charge partielle positive permet aussi à ces dendrimères de d'adsorber à la surface car la surface de la bentonite est chargée négativement.

### II- Extraction du mercure

Le but de cette étude consiste à tester le pouvoir extractant de la bentonite non modifiée sodique et les bentonites modifiées dans l'extraction liquide-solide de mercure (II).

Le rapport massique (extractant / ion métallique) "Q" et le pH sont les deux paramètres dont les effets sur le pouvoir extractant sont importants. Toutefois, on s'est limité à un teste en fixant le temps à 150 minutes,  $Q = 74.0$  et le  $\text{pH} = 5.6$ .

On a préparé une solution du mercure  $10^{-3}$  M à partir du  $\text{HgCl}_2$  solide.

Pour les calculs:

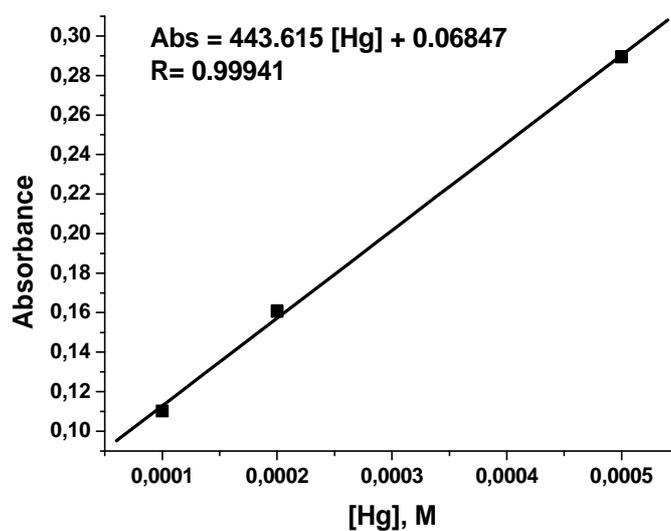
On a  $M_{\text{HgCl}_2} = 271,5 \text{g/mol}$

$C = m/M \cdot V \Rightarrow m = C \cdot M \cdot V$

$m = 10^{-3} * 271,5 * 50 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ .

La masse du  $\text{HgCl}_2$  est de 0,0135g, dissoute dans 50ml d'eau distillée chaude.

On dilue la solution initiale afin de réaliser une droite d'étalonnage, dont l'équation sera utilisée dans la suite de nos calculs. La droite d'étalonnage est donnée dans la figure 7.



**Figure 7: courbe d'étalonnage du mercure (II)**

Le tableau 8 donne les absorbances et les rendements d'extraction pour chaque mélange (mercure/bentonite modifiée et non modifiée).

**Tableau 8: Rendements d'extraction**

	Absorbance	Rendement (%)
<b>Hg seul</b>	0,2386	-
<b>Hg/bentonite sodique</b>	0,2165	12,99
<b>Hg/bentonite intercalée par le 2%D-mannitol</b>	0,2211	10,28
<b>Hg/bentonite intercalée par le D(+) tréhalose</b>	0,2282	6,11

Exemple pour le calcul du rendement:

$$R (\%) = (Abs)_i - (Abs)_f / (Abs)_i - 0,06847$$

Le cas du mercure / bentonite sodique

$$R = 0,2386 - 0,2165 / 0,2386 - 0,06847$$

$$R = 0,1299 = 12,99\%$$

Entre le Hg/bentonite intercalée par le D(+) tréhalose et Hg/bentonite sodique, on remarque que les rendements d'extraction du mercure passe du simple au double. Cela signifie que l'échange de  $Hg^{2+}$  avec  $Na^+$  se fait mieux qu'avec le D(+) tréhalose, et la surface. Comme la bentonite intercalée par le D(+) tréhalose contient une quantité importante de  $Na^+$ ; et que le rendement est de moitié moins important, cela signifie que le D(+) tréhalose empêche l'échange avec  $Hg^{2+}$ .