



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par :

M^{elle} KISSI Ahlem Chaimaa

Sur le thème

Elaboration de matériaux hybrides organique-inorganique à base d'argile et de biopolymère

Soutenu publiquement le 11 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BEDJAOUIL	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme BENSMAIN.A	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr CHABANE SARI .S.M	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Remerciements

TOUT D'ABORD JE REMERCIE DIEU POUR LA BONNE SANTÉ ET LA PATIENCE QU'IL M'A DONNÉ POUR RÉALISER CE TRAVAIL.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire Toxicomed à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme SEKKAL Samira Professeure à l'université de Tlemcen d'avoir mis à ma disposition le matériel et tous les moyens du laboratoire pour mener à bien ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadrante de master Mme BENSMAIN Amal maitre de conférences à l'université de Tlemcen, pour sa permanente disponibilité, ses conseils, ses orientations judicieuses, sa patience, ses suggestions et critiques qui ont facilité ce travail.

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury Mme BEDJAOUI Lamia Professeure à l'université de Tlemcen en tant que présidente, Mr CHABANI SARI Sidi Mohammed Professeur à l'université de Tlemcen en tant qu'examinateur, pour avoir mobilisé leur temps pour examiner et juger ce travail.

Un grand merci à Mme SID LAKHDAR Esma Professeure à l'université de Tlemcen pour son aide dans la réalisation de ce mémoire.

Je remercie aussi la doctorante Mlle GHÉRAS Zhor pour son aide et Mr TALEB Zoheir ingénieur du laboratoire pour sa disponibilité et encouragement.

Je tiens à remercier également Mr le Professeur CHOUKCHOU BRAHAM Nourredine directeur de laboratoire Catalyse et Chimie fine à l'université de Tlemcen ainsi que les ingénieurs de son laboratoire MOKRI Fatima et OUMILOUD Soumia pour les caractérisations IR et DRX.

Un grand merci pour tous les enseignants de tout mon cursus.

Que mes remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Je dédie ce mémoire à

*Mes chers parents qui n'ont jamais cessé de me
témoigner leur affection et de m'apporter leurs
soutient depuis toujours.*

*Ma chère grand-mère pour son amour et ses
sacrifices*

*Mon frère pour sa complicité et sa présence a
mes côtés.*

*Mes chères petites sœurs ma plus grande
source de bonheur*

*A la fin je dédie ce mémoire à ma famille et
tous mes amis.*

Liste des figures

Figure I- 1: Principaux types de matériaux hybrides [14].....	4
Figure I- 2: Schéma de l'élaboration de nanocomposite par mélange en solution [16].....	5
Figure I- 3: Structure de nanocomposites polystyrène-argile polymérisation in-situ [19].	5
Figure I- 4: Schéma d'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [20].	6
Figure I- 5: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux de la kaolinite [38].	8
Figure I- 6: Microstructure de la montmorillonite [40]......	9
Figure I- 7: localisation de l'eau dans les particules argileuses [42].....	10
Figure I- 8: Illustration de l'augmentation de l'espace interfeuille suite à un processus d'échange cationique [50].	12
Figure I- 9: Schéma représentatif des différentes morphologies des nanocomposites [61].	14
Figure III- 1: Détermination du pH_{PCN} (a) Bentonite brute, (b) Bentonite traitée.....	25
Figure III- 2: Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de $MgSO_4$	26
Figure III- 3: Spectre infrarouge de la BT.....	28
Figure III- 4: Caractérisation de la BB par DRX.....	29
Figure III- 5: Diffractogrammes des bentonites BB et BT.....	30
Figure III- 6: Schéma représentant le principe de traitement organophile de la bentonite [5].	31
Figure III- 7: Structures des différents tensioactifs utilisés.....	31
Figure III- 8: Spectres IR de BT et des bentonites organophiles à base de CTAB.....	33
Figure III- 9: Spectres IR de la BT et organophiles à base de TBAB.....	34
Figure III- 10: Spectres IR de la BT et organophiles à base de DTAB.	35
Figure III- 11: Diffractogramme de la BT et de OBT à base de CTAB : KA1(24h), KA2(72h) et KA3(3h).	36
Figure III- 12: Diffractogrammes de la BT et d'organobentonite à base de DTAB 37	37
Figure III- 13: Diffractogrammes RX de la BT et d'organobentonite à base de TBAB.	38
Figure III- 14: Différentes structures adoptées par les chaînes hydrocarbonées dans l'espace entre les feuillets.	39
Figure III- 15: Effet du temps sur Δd pour les OBT à base de CTAB.	41
Figure III- 16: Effet de la chaîne des trois tensioactifs sur Δd	41
Figure III- 17: Structure du CMC.....	42
Figure III- 18: Spectre infrarouge du carboxyméthylcellulose.	43
Figure III- 19: Spectres infrarouge OBT à base de CTAB (KA1) et son composite KA8.	44
Figure III- 20: Spectres IR OBT à base de TBAB KA5 (3h) et son composite KA12.....	45
Figure III- 21: Spectres IR d'organobentonite à base de DTAB KA6 (72h) et son composite KA13.....	45
Figure III- 22: Diffractogrammes RX de la BT et du composite BTCTAB/CMC 46	46
Figure III- 23: Diffractogramme de la BT d'organobentonite et de composite a base de DTAB.	47
Figure III- 24: Diffractogrammes de la BT et d'organobentonite et de composite a base de TBAB a 72h.....	48

Liste des tableaux

Tableau I- 1: Quelques exemples des organoargiles et leurs applications.	13
Tableau II- 1: Caractéristiques des surfactants et polymère utilisés.....	20
Tableau II- 2: Produits chimiques utilisés.....	20
Tableau II- 3: Préparation des bentonites organophiles.....	22
Tableau II- 4: Les composites préparés.....	23
Tableau III- 1:pH_{PCN} de bentonite.	26
Tableau III- 2: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses.	27
Tableau III- 3: Caractérisation de la BB par DRX.	29
Tableau III- 4: organobentonites obtenues	32
Tableau III- 5: Distances interfoliaires de la BT et des organophiles synthétisés.	39
Tableau III- 6: Abréviations des composés réalisés.	42

Liste des abréviations.

CEC : Capacité d'échange cationique

BB: Bentonite brute

BT: Bentonite traitée

OBT: Organobentonite

TA : Tensioactif

HLB : Hydrophilic-Lipophilic Balance

pH_{PCN} : pH au point de charge nulle

CTAB : hexadecyltrimethylammonium bromure

DTAB : Dodecyltrimethylammonium bromure

TBAB : Tetra-n-butylammonium bromure

CMC : Carboxymethylcellulose

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	1
1. MATERIAUX HYBRIDES.....	3
1.1 DEFINITION DE MATERIAUX HYBRIDES	3
1.2 TYPE DE MATERIAUX HYBRIDES	3
1.3 CLASSIFICATION DE MATERIAUX HYBRIDES	4
1.4 METHODES D'ELABORATION	4
1.4.1 Intercalation de polymère (mélange en solution).....	4
1.4.2 La polymérisation in-situ	5
1.4.3 Mélange à l'état fondu	5
1.5 PROPRIETES ET APPLICATIONS DE MATERIAUX HYBRIDES.....	6
1.5.1 Propriétés	6
1.5.1.1 Propriétés mécaniques	6
1.5.1.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	6
1.5.2 Applications	7
1.6 MATERIAUX HYBRIDES A BASE D'ARGILE.....	8
1.6.1 GENERALITES SUR L'ARGILE.....	8
1.6.2 Propriétés physicochimiques de l'argile :	9
1.6.3 Bentonite	10
1.6.4 Modification de l'argile.....	11
1.7 NANOCOMPOSITE ARGILE/POLYMERE.....	13
1.7.1 MORPHOLOGIES DES NANOCOMPOSITES POLYMERE A RENFORT ARGILEUX	13
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	19
2.1. MATERIELS ET REACTIFS	19
2.1.1. Matériels utilisés.....	19
2.1.2. Produits chimiques.....	19
2.2 DETERMINATION DU PH AU POINT DE CHARGE NULLE	21
2.3 DETERMINATION DE LA CEC	21
2.4. MODE OPÉRATOIRE DES ORGANOBENTONITES	22
2.5. PREPARATION DES COMPOSITES	23
2.6 METHODES DE CARACTERISATION	23
2.6.1 Spectroscopie IR.....	23
2.6.2 Diffraction des rayons X.....	23
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	25
3.1 INTRODUCTION	25
3.2 PROPRIETES ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE.....	25

3.2.1 Propriétés	25
3.2.1.1 Détermination au pH du point de charge nulle	25
3.2.1.2 calcul de la Capacité d'échange cationique.....	26
3.2.2 Caractérisation de la bentonite.....	27
3.2.2.1 Caractérisation par FTIR.....	27
3.2.2.2 Caractérisation par DRX.....	28
3.3. PREPARATION DES BENTONITES ORGANOPHILES	30
3.3.1 Caractérisation des bentonites organophiles.....	32
3.3.1.1 Spectroscopie IR.....	32
3.3.1.2 Caractérisation par DRX.....	35
3.4 PREPARATION DES COMPOSITES ORGANOBENTONITE/POLYMERE.....	41
3.4.1 Caractérisation IR des composites organobentonite/CMC (OBT/CMC).....	42
3.4.2 DRX des composites OBT/CMC.....	46
CONCLUSION GENERALE	51

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des polymères biosourcés est encore limitée principalement à cause de leurs faibles propriétés thermiques et mécaniques ce qui nous mène à la recherche d'incorporation de nouveaux matériaux afin d'améliorer leurs propriétés. Les matériaux hybrides répondent en grande partie à ces besoins. En effet, un matériau hybride est un ensemble d'espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ses matériaux leur donne non seulement des propriétés intermédiaires entre la phase minérale et la phase organique mais également de nouveaux comportements [1].

De nombreuses recherches ont été effectuées sur les ressources naturelles renouvelables et non toxiques telles que les biopolymères et les minéraux argileux [2]. L'incorporation d'argile est l'une des voies qui permet d'améliorer ces limites. Ce minéral très répandu et bon marché, est doté d'une structure bidimensionnelle expansible et est aussi connu pour être un matériau hôte qui permet d'accueillir diverses molécules organiques notamment les molécules tensioactives ou les polymères. Ainsi, deux cas de figures sont intéressants dans la pénétration de ces derniers dans les couches interfoliaires de l'argile. Le premier est obtenu par intercalation en espaçant la distance interfoliaire de quelques angströms tout en conservant la cristallinité de l'unité structurale de l'argile. Le deuxième se produit par exfoliation des feuillets d'argile donnant ainsi une morphologie amorphe plus recherchée car elle permet une intercalation maximale, de la matrice polymère ou des molécules surfactants, avec des propriétés mécaniques et thermiques plus importantes [3].

Les matériaux hybrides résultants sont utilisés dans diverses applications par exemple ; l'industrie pharmaceutique, domaine médical ou cosmétique, bâtiment (brique, carrelage...) et le domaine de la dépollution de l'environnement. L'intérêt croissant pour ces nouveaux matériaux et les technologies innovantes résulte dans leur impact environnemental réduit.

L'objectif de ce travail est d'étudier dans un premier lieu, le comportement de trois types de tensioactifs cationiques de taille et géométrie différentes, après leur pénétration dans les feuillets argileux par les techniques de caractérisation telles que la spectroscopie IR, la diffraction aux rayons X et l'analyse thermogravimétrie. Les organoargiles obtenus seront utilisés par la suite pour réaliser des nanocomposites à différentes morphologies et propriétés. Parmi les polymères utilisés le choix est porté sur la carboxyméthylcellulose sodique (CMC) qui est une cellulose modifiée obtenue par sa carboxyméthylation. La CMC a une excellente capacité de formation de film, est biodégradable et a une faible toxicité. De plus, elle présente une forte hydrophilie et une structure de réseau interne stable.

Ce manuscrit est ainsi, constitué de trois chapitres :

Le premier sera consacré à un rappel bibliographique sur les matériaux hybrides, leurs méthodes de fabrication et leurs applications.

Le deuxième chapitre comportera le matériel et les protocoles de synthèse des composites ainsi que la méthode de détermination de la capacité d'échange cationique et le pH au point de charge nulle de l'argile utilisée dans ce travail.

Le troisième chapitre de ce manuscrit sera consacré à la présentation des matériaux réalisés, leurs caractérisations et une éventuelle discussion des résultats obtenus. A la fin de ce manuscrit une conclusion générale et une projection du travail effectué sera donnée.

INTRODUCTION GENERALE

Références

- [1] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, M. Sain, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, 2012.
- [2] G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Konnova, R. Fakhrullin, Y. Lvov, Composite films of natural clay nanotubes with cellulose and chitosan. *Green Materials*, 2(4), 232–242, 2014.
- [3] Y. Deng, X. Song, Z. Ma, X. Zhang, D. Shu, J. Nan, Al₂O₃/PVdF-HFP-CMC/PE separator prepared using aqueous slurry and post-hot-pressing method for polymer lithium-ion batteries with enhanced safety. *Electrochim. Acta*, 212, 416–425, 2016.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Chapitre I : Rappels bibliographiques

1. Matériaux hybrides

1.1 Définition de matériaux hybrides

Le mot « hybride » a souvent été utilisé en science des matériaux pour désigner un mélange de matériaux organique et inorganique [1]. Un matériau hybride est un mélange de deux matériaux ou plus, de nouvelles caractéristiques générées par de nouvelles orbitales électroniques formées entre chaque matériau, telles que la relation covalente entre le polymère et le silane moléculaire dans les hybrides inorganiques-organiques de Makishima [2] où un matériau hybride défini sous forme de mélanges de deux ou plusieurs matériaux avec des liaisons chimiques nouvellement formées. Makishima a classé les matériaux comme suit :

- a. Composite : mélange de matériaux composé d'une matrice et d'une dispersion de l'ordre du micron.
- b. Nano-composite : mélange d'ordre nanométrique de types similaires de matériaux
- c. Hybride : mélange d'ordre du micron de différents types de matériaux
- d. Nano-hybrides : mélange de différents matériaux au niveau atomique ou moléculaire liaisons chimiques entre différents matériaux.

1.2 Type de matériaux hybrides

De nombreuses études se focalisent actuellement sur les mélanges hybrides, car ils permettent de développer de nouvelles applications en alliant les propriétés des deux composantes (organiques et inorganiques), voici à titre d'exemple quelques études de matériaux hybrides déjà réalisés.

- Une étude approfondie impliquant les réactions sol-gel in situ des alcoxydes de silicium, de titane, d'aluminium, de zirconium et d'organoalcoxysilanes, ainsi que leurs mélanges et réactions en deux étapes impliquant ces monomères [3].
- Des membranes hybrides électrolytes contenant des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) et le nafion, ont été élaborées par technique sol-gel, conférant à la membrane hybride une meilleure stabilité dans des conditions de fonctionnement sévères des piles à combustible [4].
- Des matériaux hybrides à base de poly (méthacrylate de méthyle) lié à un réseau de silice, des films SiO_2 -PMMA ont été élaborés pour déterminer le module d'indentation et la dureté des couches hybrides de manière reproductible [5].
- La modification d'argile de type montmorillonite par de nouveaux surfactants polymérisables communément connus sous le nom de surfmers, et l'utilisation des organoargiles obtenus comme additifs pour préparer des nanocomposites à base de polystyrène. Les analyses faites ont montré que la majorité des composites obtenus ont une morphologie exfoliée et l'inverse des structures classiques qui donnent des structures intercalées [6].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

1.3 Classification de matériaux hybrides

La classification la plus largement utilisée des matériaux hybrides est basée sur la nature d'interaction entre les composants organiques et inorganiques, qui peut être divisée en deux types :

- **1^{ère} classe** : comprend tous les systèmes caractérisés par des interactions non covalentes entre phases organiques et inorganiques (liaison hydrogène, Van Der Waals et forces électrostatiques, interactions π - π). Exemples typiques : mélanges de polymères, réseaux interpénétrant, ionogels, polymères conducteurs, argiles inorganiques organiquement intercalées, en couches hydroxydes [7-10].

- **2^{ème} classe** : Le matériau contenant la liaison covalente ce qui donne collage de composants organiques et inorganiques. Par conséquent, le réseau hybride est formé comme le résultat de réactions chimiques spécifiques entre des polymères organiques et des unités structurales inorganiques fonctionnalisées et entre deux polymères contenant des groupes réactifs. Le plus célèbre est le matériau hybride synthétisé sur la base de la méthode sol-gel de l'organosiloxane et de l'hydroxyde minéral en couches fonctionnalisées organique [7-13]. Les différents types de matériaux hybrides sont illustrés sur la figure I-1.

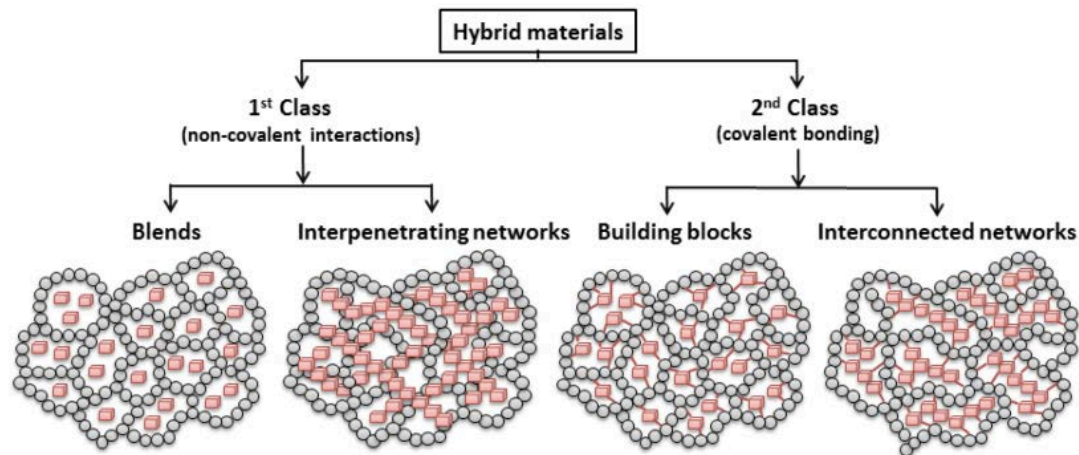


Figure I- 1: Principaux types de matériaux hybrides [14].

1.4 Méthodes d'élaboration

Pour disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le premier problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules dans la matrice. Nous distinguons trois modèles d'élaboration.

1.4.1 Intercalation de polymère (mélange en solution)

Dans cette méthode, l'argile est mélangée avec un polymère liquide ou dissout dans un solvant [15], les chaînes des polymères ont une perte considérable d'entropie de conformation.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

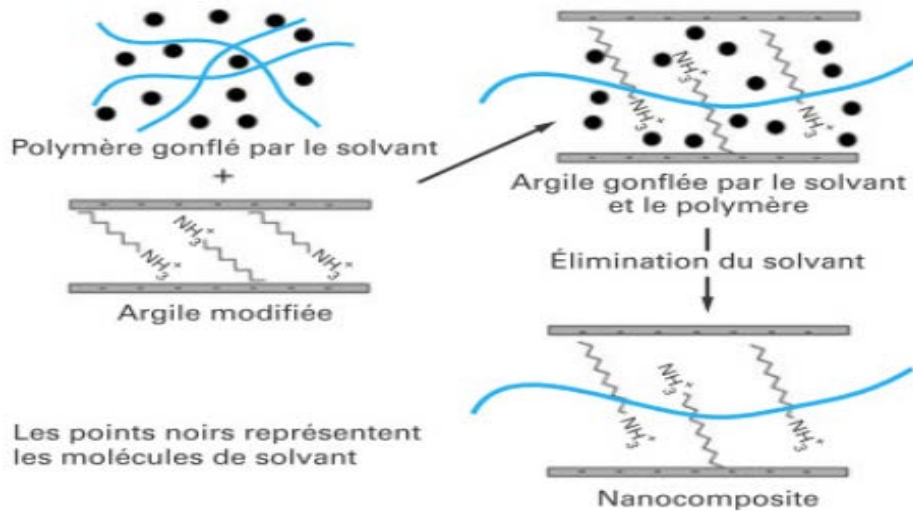


Figure I- 2: Schéma de l'élaboration de nanocomposite par mélange en solution [16].

1.4.2 La polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des hybrides polymère-argile à base de polyamide [17]. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode se base sur deux étapes, la première étape consiste à intercaler le monomère dans l'interfeuille d'argile puis leur polymérisation est activée thermiquement, chimiquement ou même par excitation par des rayonnements UV [18] (figure I.3).

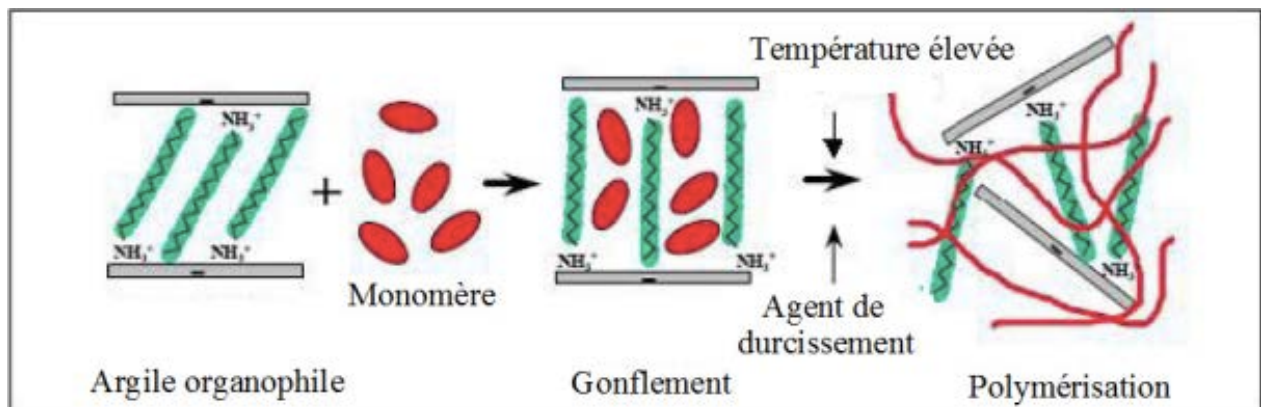


Figure I- 3: Structure de nanocomposites polystyrène-argile polymérisation in-situ [19].

1.4.3 Mélange à l'état fondu

Le mélange à l'état fondu [17] est la méthode la plus utilisée par l'industrie, elle repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec l'argile modifiée ou non. Si la compatibilité entre la matrice polymère et la surface des feuillets d'argile est bonne, les

Chapitre I : Rappels bibliographiques

chaînes de polymères peuvent pénétrer dans l'espace interfoliaire et former un nanocomposite intercalé ou exfolié comme la montre (figure I.4).

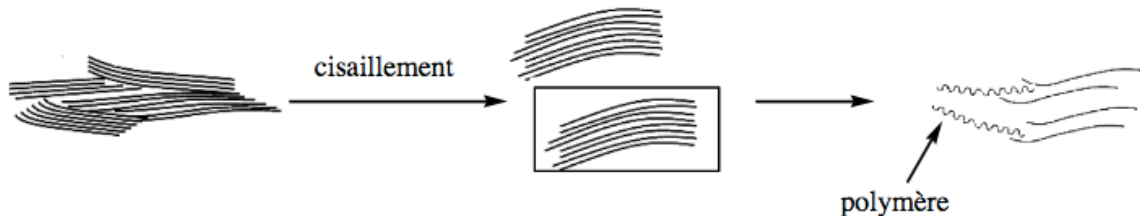


Figure I- 4: Schéma d'élaboration de nanocomposites par mélange à l'état fondu [20].

1.5 Propriétés et applications de matériaux hybrides

1.5.1 Propriétés

1.5.1.1 Propriétés mécaniques

Il existe de nombreux travaux dans la littérature sur les propriétés mécaniques des matériaux hybrides. Ils sont le plus souvent liés à des matériaux sous forme de revêtements, et la caractérisation s'arrête généralement sur la mesure de la dureté et du module d'élasticité.

Plusieurs études réalisées sur des systèmes à base de particules de silice (SiO_2) dans une matrice de PMMA ont été rapportées par Mammeri [21]. Ces études traitent de l'influence de l'interface hybride sur la réponse mécanique. Les propriétés mécaniques (module élastique et dureté) des nanocomposites dépendent non seulement de la composition des couches mais aussi de la nature et de l'état de l'interface de l'hybride.

1.5.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du matériau déterminent les performances des produits finis associés. L'amélioration de ces performances est l'objectif majeur de la communauté scientifique du domaine des matériaux en générale.

Les deux propriétés les plus attirantes sont principalement la stabilité thermique et la perméabilité.

➤ Perméabilité

Au cours des deux dernières décennies, la majorité des recherches ont été consacrées à des analyses physico-chimiques des dépôts hybrides barrière et en particulier la caractérisation de leur perméabilité apparente à l'oxygène et à la vapeur d'eau [22].

Les revêtements oxydes ou hybrides minces sur des substrats thermoplastiques constituent une alternative aux polymères métallisés pour protéger les produits pharmaceutiques [23] et les produits alimentaires [24-25] de l'oxygène de l'air [26]. Ces systèmes ont prouvé également leur efficacité en tant que barrière contre l'humidité.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

L'étude menée notamment par Chatham [26] a montré qu'un revêtement d'oxyde SiO_2 d'épaisseur de l'ordre de 10 à 100 nm permet une diminution de la perméabilité à l'oxygène du film polymère par deux ordres de grandeur.

➤ Stabilité thermique

La stabilité thermique est essentiellement conditionnée par la synergie entre la partie organique et la partie inorganique. En effet toute séparation des deux parties peut entraîner une dégradation au cours de l'utilisation du matériau hybride en tant que produit final [27]. De nombreuses études dans la littérature portant notamment sur la stabilité thermique du matériau hybride à base de silice, ont été conduites en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG) [28].

1.5.2 Applications

De nos jours, en termes d'application, certains matériaux hybrides minéraux organiques sont en phase de développement de prototype, tandis que d'autres sont déjà sur le marché.

Dans le domaine de l'automobile, des nano-composites hybrides de types silicates par exemple sont incorporés dans les pneus verts (résistance au roulement réduite), dans les systèmes de protection, les renforts et les structures allégées, ce qui permet d'optimiser les performances énergétiques des véhicules et donc diminuer leur consommation [29].

Une autre catégorie des hybrides qui sont utilisés dans le domaine de l'énergie sous forme de composants pour batteries flexibles, cellules photovoltaïque hybrides, membranes pour des piles à combustibles. Les sciences environnementales, de leurs parts aussi, ont déjà été influencées par les matériaux hybrides à travers des domaines comme ceux concernant les capteurs et biocapteurs à titre d'exemple la combinaison du graphène (un nanomatériau à base de carbone) qui présente des propriétés électroniques exceptionnelles avec l'ADN (une biomolécule nanostructurée), ayant des propriétés de reconnaissance extraordinaires, démontre un nouveau type de matériau hybride nanobio [30], la catalyse et biocatalyse enzyme-mésocristaux à nanofils [31]. Dans le domaine des applications médicales et de la cosmétique, les hybrides sont développés sous la forme d'implants et de ciments dentaires comme la combinaison entre le SiO_2 /PCL (poly (ϵ -caprolactone) [32].

Par ailleurs, la plupart des matériaux hybrides sont non-toxiques et peuvent servir de particules d'encapsulation pour le transport de composés médicamenteux dans un organisme vivant [33]. Ces derniers offrent notamment de belles perspectives pour des applications médicales. Des brevets ont aussi été déposés dans d'autres domaines comme les cosmétiques ou l'imagerie médicale [34-35].

Parmi les matériaux utilisés dans ce domaine nous nous sommes intéressés aux matériaux hybrides à base d'argile locale et de polymère bio dérivé de cellulose.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

1.6 Matériaux hybrides à base d'argile

1.6.1 Généralités sur l'argile

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire, dans notre cas nous avons choisi la roche du gisement de Boughrara situant à Maghnia à l'ouest de l'Algérie.

Le terme argile recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent l'argile comme tous les minéraux ayant de très petite taille (2 à 4 μm). Les argiles utilisées pour la synthèse des nano-composites sont des minéraux naturels ou synthétiques qui consistent en des couches très fines liées entre elles par contre-ions [36].

Leur principale caractéristique est leur structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique [37], leur bloc de construction de base consiste en couches tétraédriques dans lesquelles le silicium est entouré par quatre atomes d'oxygène et des couches octaédriques dans lesquelles un métal comme l'aluminium est entouré par huit atomes d'oxygène. Il est ainsi possible de classer les argiles en trois différents types selon le rapport de ses deux couches.

a. Type 1:1 (T-O)

Un feuillet octaédrique d'aluminium et un feuillet tétraédrique de silicium sont condensés dans un rapport 1 :1 de telle manière que les atomes d'oxygène soient partagés. Les couches sont maintenues ensemble par liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles des feuillets octaédriques et l'oxygène des feuillets tétraédriques. L'espace entre les couches est occupé par des molécules d'eau. Nous pouvons citer à titre d'exemple, la kaolinite, la perlite, l'halloysite, etc. L'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å.

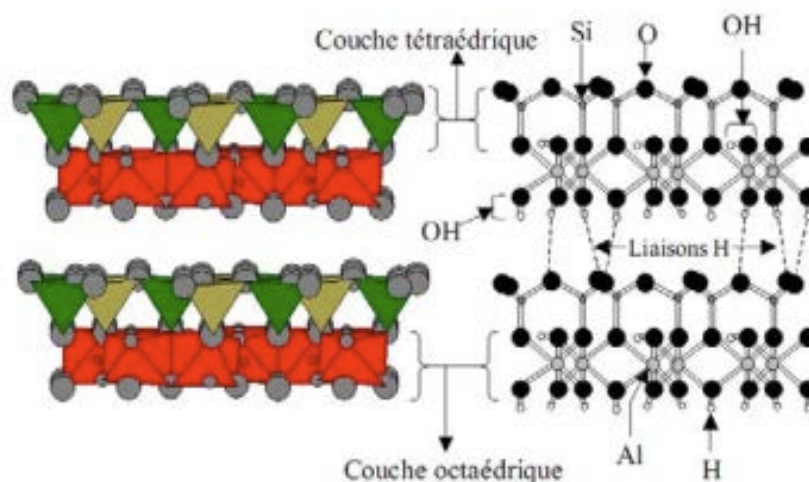


Figure I- 5: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux de la kaolinite [38].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

b. Type 2 : 1

Dans ce type de réseau cristallin, le feuillet octaédrique d'aluminium est pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques de silicium. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 1nm et les dimensions latérales peuvent varier de 300Å° à plusieurs microns ou plus encore selon les particules de silicates. Parmi les argiles appartenant à cette catégorie nous pouvons citer la montmorillonite. Elle est de loin la plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposites et ceci surtout depuis le succès des travaux des chercheurs de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite [39], ce sont des minéraux à 10 Å.

C'est une argile très répandue qui se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique, ce sont des grains formés par agrégation de particules élémentaires (fig I-6).

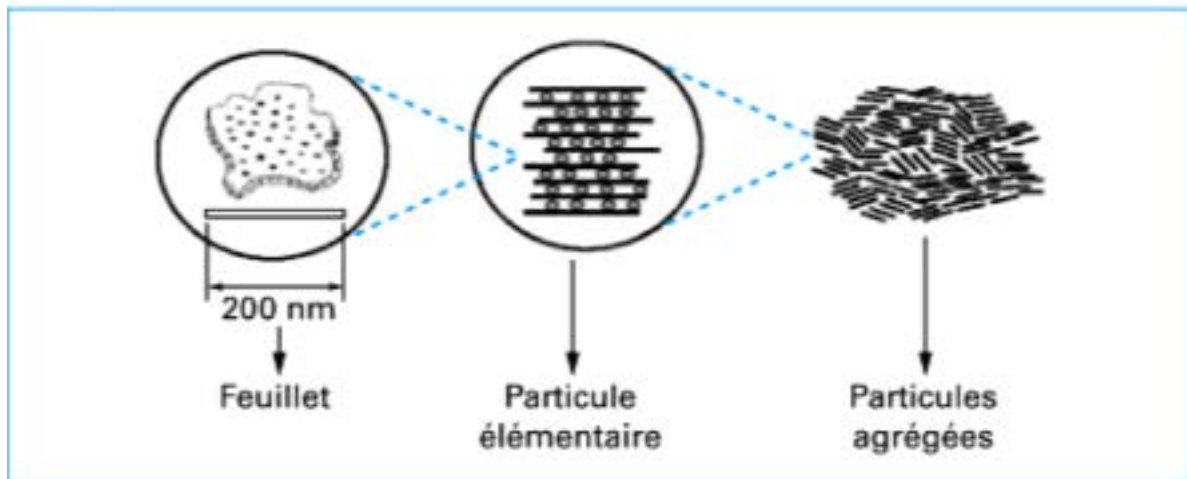


Figure I- 6: Microstructure de la montmorillonite [40].

c. Type 2 :2

C'est une structure Tetramorphique de quatre feuilles d'argile, elle est formée par la condensation alternée de couches de silicium tétraédriques et de couches octaédriques d'aluminium ou de magnésium c'est le cas du chlorite. La distance entre deux feuillets consécutifs est de 14 Å.

1.6.2 Propriétés physicochimiques de l'argile :

Les propriétés donnant aux argiles des spécificités bien définies sont nombreuses, elles peuvent être physiques et chimiques.

▪ Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux portent une charge électrique nette pouvant être compensée par l'adsorption d'ions de signe opposé venant de la solution. Selon son origine, cette charge est soit permanente, c'est à dire indépendante de la physico-chimie du milieu, soit variable selon la composition de la solution et son pH [41].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

▪ La surface spécifique

Par définition, la surface spécifique (SS) appelée aussi « aire massique » représente la surface totale (AS) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g [42].

$$S_s = \frac{A_s}{M} (\text{m}^2/\text{g})$$

▪ Hydratation et gonflement :

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

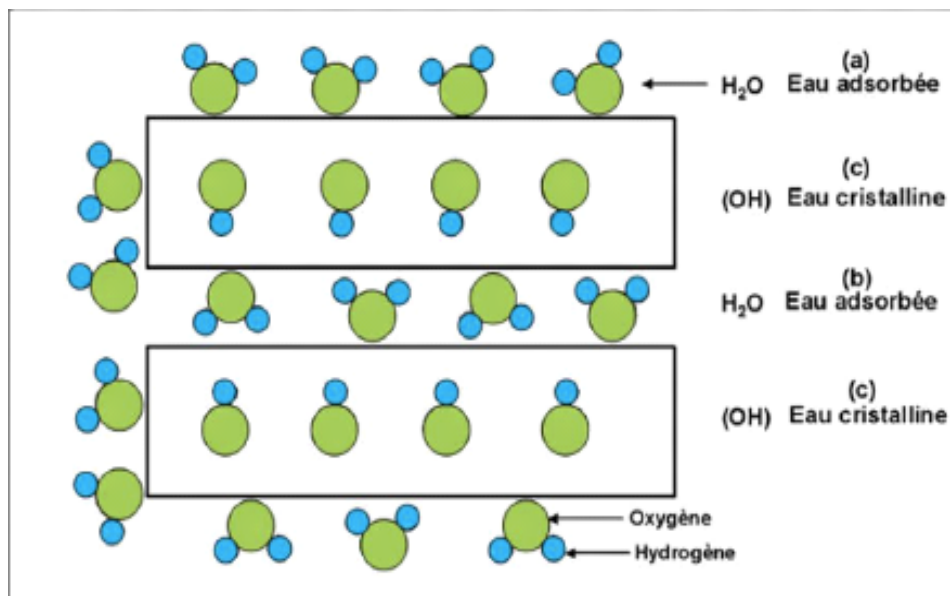


Figure I- 7: localisation de l'eau dans les particules argileuses [42]

- (a) Molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) Molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) Eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par deshydroxylation forme des molécules d'eau.

1.6.3 Bentonite

La bentonite est une argile, qui fut découverte, en 1888 à fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Son principal constituant est la montmorillonite (plus de 82%) [43]. La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes :

Chapitre I : Rappels bibliographiques

➤ **Capacité d'échange cationique**

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 [44].

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 [45].

➤ **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'adsorption de l'eau s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres [46].

Les argiles restent toutefois, de loin les plus utilisées pour accéder à des nouveaux matériaux hybrides le traitement d'argile permet d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques, thermiques, pour les meilleures applications.

1.6.4 Modification de l'argile

Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles et les minéraux argileux. On peut citer l'adsorption, l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, la liaison des anions organiques et inorganiques (principalement sur les bords), le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la polymérisation, la calcination ...etc [47].

➤ **L'activation des argiles**

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique [48] en utilisant en général le carbonate de sodium ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique.

➤ **Pontage des argiles**

En raison de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques se sont intéressés aux argiles pontées. Le pontage des argiles consiste dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [49].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Grace à sa structure bidimensionnelle expansible, l'argile est aussi connue pour être un matériau hôte de choix qui permet d'accueillir diverses molécules organiques notamment les molécules tensioactives cationiques.

➤ Argile organophile

Les argiles sont des minéraux hydrophiles, leur incorporation dans des milieux organiques provoque une mauvaise dispersion à cause de l'incompatibilité entre les particules d'argile (hydrophile) et les matrices organiques (hydrophobe ou lipophile) [15].

Afin d'augmenter la miscibilité de ces phyllosilicates avec les matrices organiques, il est nécessaire de les rendre plus organophiles. Cette modification se fait par le remplacement du cation échangeable inorganique par un surfactant cationique organique, tels que les ammoniums ou des phosphonium.

Les surfactants les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles sont les sels d'alkylammoniums [43].

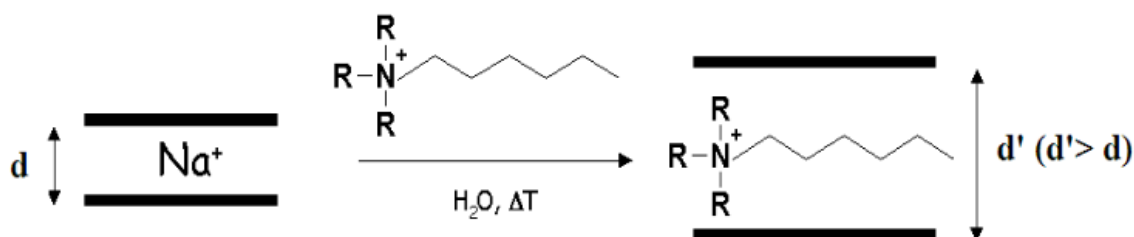


Figure I- 8: Illustration de l'augmentation de l'espace interfeuillelet suite à un processus d'échange cationique [50].

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, ils se composent de deux parties d'affinité opposée. En revanche ils possèdent une partie hydrophile, la tête polaire soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une partie hydrophobe composée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées insoluble dans l'eau. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile.

Les tensioactifs peuvent être classés de différentes manières selon leur importance économique, solubilité dans l'eau ou propriétés et application. Mais le classement le plus usuel à l'heure actuelle est fondé sur leur caractère ionique, c'est-à-dire la nature de leur tête polaire. Ils sont répartis en quatre classes.

- Tensioactifs anioniques.
- Tensioactifs cationiques.
- Tensioactifs amphotère ou (zwitterioniques).
- Tensioactifs non ionique.

Dans le travail actuel nous nous sommes intéressés à trois tensioactifs cationiques :

Hexadecyltriméthylammonium bromure $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB).

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Dodecyltriméthylammonium bromide $C_{15}H_{34}BrN$. (DTAB).

Tétra-n-butylammonium bromide $C_{16}H_{36}BrN$ (TBAB).

Tableau I- 1: Quelques exemples des organoargiles et leurs applications.

Auteurs	Matériaux	Applications
Z.Bouberka et al.[51]	Bentonite modifiée par le tensioactif CTAB	Amélioration de l'adsorption directe du colorant Benzopurpurin 4B
C.Zhou et al. [52]	Préparation de composites à base de l'acétate de cellulose et la montmorillonite modifiée par CTAB	L'élimination des colorants anioniques dans l'eau
F.Sekrane [53]	Préparation des organophiles (bentonite modifiée par le DTAB)	L'adsorption du toluène
C.Tcheka et al. [54]	Modification de l'argile par TBAB	L'adsorption du colorant cristal violet à partir d'une solution aqueuse.

1.7 Nanocomposite argile/polymère

La préparation des nanocomposites polymère/argile a été réalisée pour la première fois en 1961 lorsque Blumstein a réussi à polymériser des monomères vinyliques intercalés dans une argile de type montmorillonite [55]. Ensuite, des nanocomposites de type nylon 6-argile ont été obtenus par polymérisation du caprolactame entre les feuillets d'une argile montmorillonite organophile [56,57]. Le résultat fût une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques du matériau initial. La première application industrielle a été réalisée par le groupe Toyota en 1988 [58]. Il existe plusieurs méthodes pour préparer des nanocomposites à base de polymère-argile, principalement comme cité ci-dessus (paragraphe I.4), la polymérisation in-situ, le mélange en solution, le mélange à l'état fondu. L'inconvénient des deux premières méthodes est la co-intercalation du solvant dans le cas où la réaction est en solution ce qui ralentit le transport des adsorbats dans l'espace intercalaire.

1.7.1 Morphologies des nanocomposites polymère à renfort argileux

Il existe plusieurs morphologies qui peuvent être générées après l'introduction de charge lamellaire dans une matrice polymérique.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

- **Microcomposite** : c'est lorsque la distance entre les feuillets d'argile n'augmente pas, les feuillets ne sont donc pas gonflés par le polymère (composite conventionnel).
- **Structure intercalée** : c'est lorsque la distance entre feuillets augmente de quelques angströms, c'est lorsque quelques chaînes de polymère ou des extrémités de chaînes ont particulièrement pénétré dans l'espace interfoliaire sans toutefois séparer les particules.
- **Structure exfoliée** : cette morphologie est la plus demandée car elle permet d'avoir une intercalation maximale entre les feuillets d'argiles et la matrice polymère.

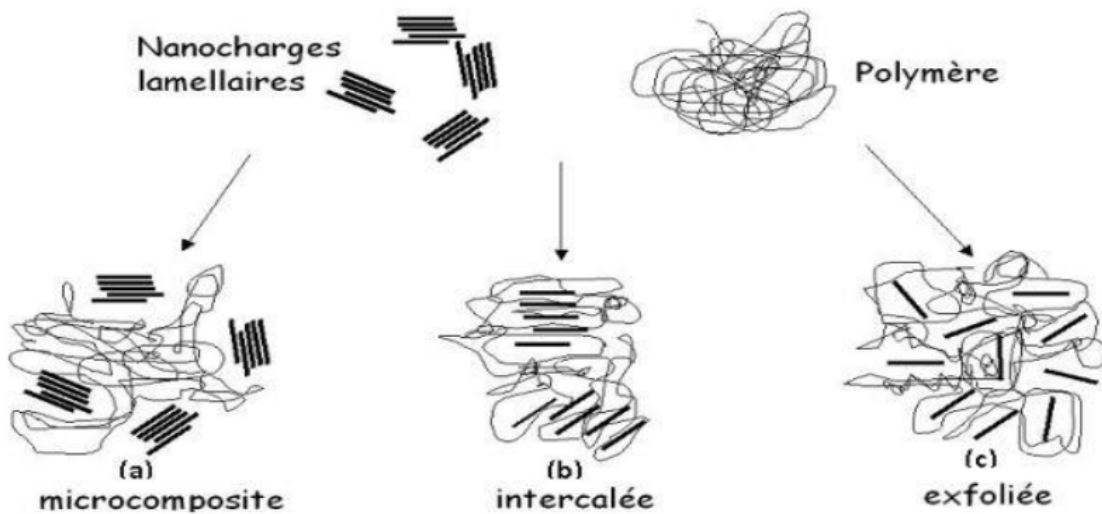


Figure I- 9: Schéma représentatif des différentes morphologies des nanocomposites [59].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Références

- [1] K.Yamamoto, Y.Sakata, Y.Nohara, Y.Takahashi, T.Tatsumi. Organic-Inorganic Hybrid Zeolites Containing Organic Frameworks, *Science*, 300, 470-472 (2003).
- [2] A.Makisima,, ;Possibility of Hybrids Materials;, *Ceramic Japan*, 39, 90-91 (2004).
- [3] Kenneth A. Mauritz, « Organic-inorganic hybrid materials: perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides » *Materials Science and Engineering* ,6, 121-133, (1998).
- [4] R. Hammami,, Z. Ahamed, K. Charradi, Z. Beji, I. Ben Assaker,J. Ben Naceur, B. Auvity, G. Squadrito, R. Chtourou, Elaboration and characterization of hybrid polymere ectrolytes Nafion-TiO2 for PEMFCs; *hydrogen energy*,38,11538-11590,(2013)
- [5] F.Mammeri, E.Le Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin filmsPart I: Determination of the mechanical properties of thin filmsprepared by in situ polymerisation of tetraethoxysilanein poly(methyl methacrylate), the *European Ceramic Society*,26,p 259-266, (2004).
- [6] C.Benbayer,S.Saidi-Besbes, E.Taffin de Givenchy, S.Amigoni, F.Guittard, A.Derdour, Synergistic effect of organoclay fillers based on fluorinated surfmners for preparation of polystyrene nanocomposites, *applied polymer science*,2015
- [7] M.F.Ashby, Y. J. M Brechet, *Designing Hybrid Materials*, *Acta Mater.*, 51, 5801-5821 (2003).
- [8] M.Otsuka, K.Tokumitsu, Y.Matsuda, Solid Dosage form Preparations from Oily Medicines and Their Drug Release. Effect of Degree of Surface-Modification of Silica Gel on the Drug Release from Phytonadione-Loaded Silica Gels, *J. Control. Rel.*, 67(2-3), 369-384 (2000)
- [9] D. Chow, M.L.Nunalee, D.W.Lim, A.J.Simnick, A.Chilkoti, Peptide-based Biopolymers in Biomedicine and Biotechnology, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 62(4), 125-155 (2008).
- [10]N. Agoudjil, V.Sicard, Jaouen, C.Gamier, E.Bonnin, N.Steunou, T.Coradin , Design and Properties of Biopolymer-Silica Hybrid Materials: The Example of Pectinbased Biodegradable Hydrogels, *PureAppl. Chem.*, 84(12), 2521-2529 (2012).
- [11] E.M.Antos, S.Radin., P.Ducheyne, Sol-Gel Derived Carrier for the Controlled Release of Proteins, *Biomaterials* 20(18), 1695-1700 (1999).
- [12] Y.A.Shchipunov, T.Y.Karpenko, Hybrid Polysaccharide-Silica Nanocomposites Prepared by the Sol-Gel Technique, *Langmiir* 20(10), 3882-3887 (2004).
- [13] A.Walcarius, Electrochemical Applications of Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Chem. Mater.*, 13, 3351-3372 (2001)
- [14] thesis HYBRID MATERIALS WITH IMPROVED THERMOMECHANICAL PROPERTIES,2017.
- [15]M. zenasni, thèse doctorat, Synthèse et caractérisation des nanocomposites

Chapitre I : Rappels bibliographiques

biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue), université de Lorraine, p81, (2015).

- [16] F.GUITTARD, S.SAIDI, « NANOCOMPOSITES A BASE D'ARGILE ET DE SURFACTANTS POLYMERISABLES (SURFMERS) SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS », université de Nice, 2014.
- [17] A.Okada, M.Kawasumi, A.Usuki, Y.Kojima, T.Kurauchi, O.Kamigaito, Materials Research Society Pro. 171, p45, (1990) .
- [18] M.W .LERTWIMOLNUN , TD(2006).
- [19] Q. H. Zeng, D. Z. Wang, A. B. Yu, G. Q. Lu. Nanotechnology 13 2002 549–553
- [20] D.LARARI ZINAI, Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de poly(méthacrylate de méthyle), USTHB, P25, (2011).
- [21] F. Mammeri, E.Le Bourhis, L.Rozes, C.Sanchez, Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials, journal of materials chemistry, 15, 3787-3811, (2005).
- [22] Introduction to Barrier Polymer Performance, No. 190-333-1084, The Dow Chemical Co, Midland, MI (1984).
- [23] C. Sanchez et M. In, J. Non Cryst. Solids 147 (1992) 1.
- [24] Ryder LB. Oxygen-barrier containers: their design and cost. Plast Eng 1994.
- [25] P.Seserko , Transparent barrier coatings by electron beam evaporation—an update. Proc. 41st Society of Vacuum Coaters Annual Conference, Boston , (1998).
- [26] Chatham H. Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates. Surf Coat Technol (1996).
- [27] Y.S. Lipatov, Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 1721–1801
- [28] F. Wang, J. Liu, Z. Luo, Q. Zhang, P. Wang, X. Liang, C. Li, J. Chen, J. Non-Crystal. Solids 353 (2007) 321–326
- [29] Mori et al., Organic Light-Emitting Materials and Devices III, Proc. SPIE Vol. 3797, p. 367-374
- [30] T.Premkumar, Graphene–DNA hybrid materials: Assembly, applications, and prospects, progress in polymer science 2011
- [31] Li.Galong Enzyme–Nanowire Mesocrystal Hybrid Materials with an Extremely High Biocatalytic Activity, American Chemical Society, 2018
- [32] M.Catauro , Sol–gel synthesis and characterization of SiO₂/PCL hybrid materials containing quercetin as new materials for antioxidant implants, materials science and engineering :c, 2015.
- [33] Langer, R., Control J. Release 1999, 62, 7–11; (b) Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., Yamamuro, T. J., Biomed. Mater. Res. 1990, 24, 721–734.
- [34] Organic/inorganic hybrid nanoparticles made from iron carboxylates,
- [35] <http://www.sumobrain.com/patents/wipo/Hybrid-nanoparticulates-made-from-iron/WO2009077670.html>
- [36] J. C. Miranda-Trevino, C. A. Coles. Applied Clay Science 23 2003 133–139.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

- [37] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence. N2615 2007.
- [38] Deng, Y. White, G.N. Dixon, J.B. "Effect of structural stress on the intercalation
- [39] A. Di Giann et all, Journal of Colloid and Interface Science,2009.
- [40] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence,2007.
- [41] F. Hubert. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère. Implications minéralogique et pédologique. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, p223, (2008).
- [42] B. Velde. Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment" Ed Springer, (1995), 8 - 41p.
- [43] B Nabil., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, (2007).
- [44] Ruellan, A., Deletang, J. Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans lessols, Orstorm, Paris (1997).
- [45] Mering, J. gonflement, dispersion et hydratation des argiles, Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles. 14 (1978) 115
- [46] EI-Batouti, M et all, Colloid and Interface Science. (2003).
- [47] BERGAYA et LAGALY, « Surface Modification of Clay Minerals». Volume 19, Issues 1–6, Pages 1-178. Krakov, Poland, July 2001
- [48] Z. Dali et all, Élimination des composés organiques par des argiles locales, C. R. Chimie 9 (2006)
- [49] Véronique Lenoble, Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse doctorat, université de Limoges (2003).
- [50] Alexandre M, Dubois P. Mater Sci Eng.R. 2000, 28, 1-63.
- [51] Z.Bouberka,A.Khenifi, F.Sekrane, N.Bettahar, Z.Derriche, Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide,journal of chemical engineering , 136,p 295-305, (2008).
- [52] Chun-Hui Zhou , Di Zhang, Dong-Shen Tong, Lin-Mei Wu, Wei-Hua Yu, Suryadi Ismadji, Paper-like composites of cellulose acetate–organo-montmorillonite for removal of hazardous anionic dye in water ,journal of homepage, 209, p 223-234, 2012
- [53] F.Sekrane, Z.Bouberka, A. Benabbou, M. Rabillier-Baudry, Z.deriche ,198, p1093-1110,(2011).
- [54] C. Tcheka1, Raluca PleşaChicinaş, Andrada Măicăneanu, Patrick Nkuigue Fotsing, Hamou Moussout, Richard Domga, Tetra-n -butylammonium Bromide (TBAB) Modified Cameroonian Local Clay Material for Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution, 2, p5-16,2018.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

- [55] A. Blumstein, Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex, *Journal of Polymer Science*, 70, 1965.
- [56] A. Usuki, M.Kawasum, Y.Kojima, A.Okada, Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam, *Journal of Materials Research*, 8, p1174-1178, 1993.
- [57] A. Usuki, M.Kawasum, Y.Kojima, A.Okada, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *Journal of Materials Research*, 1993.
- [58] Y. Fukushima, S. Inagaki, Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, *Journal of Inclusion Phenomena*, 5, p 473-482, 1987.
- [59] Fisher H. *Mater Sci Eng C*. 2003, 23, 763-72.

Chapitre II : Partie expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

Dans cette partie nous allons présenter les différentes étapes utilisées pour la réalisation de ce travail.

- Purification de l'argile
- Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PCN}).
- Détermination de la CEC.
- Elaboration de l'argile organophile :
 - *Argile échangée avec l'hexadecyltriméthylammonium bromure
 - *Argile échangée avec le tétra-n-butylammonium bromure.
 - *Argile échangée avec le dodecyltriméthylammonium bromure.
- Elaboration de composite Argile-cellulose.
- Les techniques expérimentales de caractérisation : FTIR et DRX.

2.1 Matériels et réactifs

2.1.1 Matériels utilisés

- **Balance analytique** : toutes les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique de marque OHAUS de précision 10^{-4} g.
- **pH-mètre** : le pH des solutions aqueuses est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique ou la base Hydroxyde de sodium à l'aide d'un pH-mètre de marque OHAUS Starter₃₀₀₀, auquel est raccordé à une électrode combinée en verre.
- **Conductimètre** : de marque PI DDSJ-308A.
- **Centrifugeuse** : la séparation du mélange a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque SIGMA 3-18K la vitesse de centrifugation a été fixée à 4700 .tr/sec.
- **Sonificateur** : de marque ISO LAB.

2.1.2 Produits chimiques

- ❖ Les caractéristiques des surfactants utilisés ainsi que le dérivé de cellulose sont données dans le tableau II.1.
- ❖ Les produits chimiques utilisés sont répertoriés dans le tableau II.2.

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II- 1: Caractéristiques des surfactants et polymère utilisés.

Produits	Nom chimique	Formule brute	Caractéristiques
CMC	Carboxyméthylcellulose	-	Soluble dans l'eau
CTAB	hexadecyltriméthylammonium bromure	C ₁₉ H ₄₂ BrN	M=364,45 g/mol Tf=230°C Solubilité=13 g/L
TBAB	Tetra-n-butylammonium bromure	C ₁₆ H ₃₆ BrN	M=322.368 g/mol Tf=103°C Solubilité = 600 g/L
DTAB	Dodecyltriméthylammonium bromure	C ₁₅ H ₃₄ BrN	M=308,34 g/mol Tf=217°C Solubilité >954 g/L

Tableau II- 2: Produits chimiques utilisés.

Réactifs	Point d'ébullition (°C)	Masse molaire (g/mol)
NaOH	1390	40
HCl	-85	36,5
BaCl ₂	1,56	208
MgSO ₄	-	120
AgNO ₃	444	170
Triéthanolamine	335,4	149

❖ La bentonite

C'est une bentonite brute (BB) riche en montmorillonite, elle nous a été fournie par l'entreprise ENOF de Maghnia, Algérie. La purification de cette argile a été réalisée au laboratoire par la doctorante Gherras Zhor en suivant le protocole suivant ;

- 100 g de bentonite sont mis dans un bécher avec 1L d'eau distillée sous agitation pendant 24h. Après décantation de 30 min la phase supérieure est séparée puis lavée 4 fois à l'eau distillée avant d'ajouter une quantité d'eau oxygénée.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 H puis chauffé à 60°C pendant 30 min avant d'être lavés à l'eau distillée.

La quantité obtenue est mise dans une solution de NaCl 1M et agitée pendant 24 H afin de remplacer les cations compensateurs (Mg²⁺, Ca²⁺, ...) par (Na⁺), le mélange est lavé plusieurs

Chapitre II : Partie expérimentale

fois jusqu'à un test négatif d'AgNO₃. A la fin le produit est séché à 100°C pendant 24h, puis broyé et tamisé, il est noté bentonite traitée « BT ».

2.2 Détermination du pH au point de charge nulle

Des solutions de NaOH 0,5 M et de HCl 0,01 M sont préparées afin de varier le pH entre 1 et 10 pour solutions de BT. Les solutions d'argile à différents pH_i initial sont mises sous agitation pendant 24 h à température ambiante.

Après 24 h le pH_f final de chaque solution argile est mesuré et comparé avec le pH_i initial afin de tracer la courbe (pH_f – pH_i) en fonction de pH_i et déterminer le pH_{PCN}.

2.3 Détermination de la CEC

1g d'argile est dispersée dans 100 mL d'eau distillée pendant 2 h avant d'ajouter 150 mL de solution BaCl₂ 1 M préalablement préparée. Le mélange est tamponné à pH 8,2 par ajout de triéthanolamine ensuite le mélange est mis sous agitation pendant 4 h à T= 90°C. L'opération est répétée 3 fois puis l'argile est lavée plusieurs fois jusqu'à test négatif avec une solution de nitrate d'argent 1M. Le produit obtenu est séché à 60°C pendant deux jours.

Le dosage des ions Ba²⁺ par une solution MgSO₄ 0,02 M est réalisé par conductimétrie en plaçant dans un bécher 0,5 g d'argile traitée au BaCl₂ avec 50 mL d'eau distillée. Pour chaque addition de 0,5 ml de solution titrante MgSO₄, on note la valeur de la conductivité après stabilisation et on trace le graphe conductance en fonction du volume de la solution titrante afin de déterminer le volume équivalent.

Suivante

➤ Calcul de la CEC

Le calcul de la CEC est effectué à partir de la relation : $CEC = [MgSO_4] * Z * V_{eq}$

Avec

[MgSO₄] : concentration de MgSO₄

Z : nombre de charge

V_{eq} : volume équivalent du MgSO₂

Calcul pour la bentonite brute (BB)

$$CEC = 0,02 * 2 * 11,26 * 10^{-3} = 4,5 * 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{pour 0,5 g d'argile}$$

$$CEC = 4,5 * 10^{-4} * 2 = 9 * 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{pour 1g d'argile}$$

$$CEC = 0,09 \text{ mol}/100\text{g}$$

$$CEC = 90 \text{ mmol}/100\text{g}$$

$$\Rightarrow CEC = 90 \text{ meq}/100\text{g}$$

Calcul pour la bentonite traitée (BT) :

$$CEC = 0,02 * 2 * 14,06 * 10^{-3} = 5,624 * 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{pour 0,5 g d'argile}$$

$$CEC = 5,62 * 10^{-4} * 2 = 1,12 * 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{pour 1g d'argile}$$

Chapitre II : Partie expérimentale

$$\text{CEC} = 0,112 \text{ mol}/100\text{g}$$

$$\text{CEC} = 112 \text{ mmol}/100\text{g}$$

$$\Rightarrow \text{CEC} = 112 \text{ meq}/100\text{g}$$

2.4 Mode opératoire des organobentonites

➤ Bentonite échangée au CTAB

A une suspension argileuse de 2 g de BT dans 60 mL d'eau distillée sont ajoutés 1,632 g de tensioactif CTAB (rapport molaire TA/CEC = 2). Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 24 h à température ambiante (23°C). Ensuite, la suspension est centrifugée. L'échantillon solide est récupéré et lavé plusieurs fois jusqu'à obtention de test négatif avec la solution AgNO₃. Le produit obtenu noté BCTAB₍₂₄₎ est séché pendant 72 h à 60°C avant d'être broyé et pesé.

Le même mode opératoire est réalisé pour des temps différents de 3 h et de 72 h à T= 30°C pour obtenir les produits notés BCTAB₍₃₎ et BCTAB₍₇₂₎ respectivement.

➤ Bentonite échangée au TBAB et DTAB :

Le même mode opératoire que précédemment a été refait en remplaçant le tensioactif CTAB par les quantités adéquates en DTAB et en TBAB.

Tous les organophiles bentonites (OBT) préparés sont répertoriés dans le tableau II.3.

Tableau II- 3: Préparation des bentonites organophiles.

Expériences	Type organobentonites	Bentonite (g)	Nombre de mole de tensioactif (mmol)	Volume d'eau (mL)	Masse finale (g)
KA1	BTCTAB ₍₂₄₎	1	2,24	30	1,091
KA2	BTCTAB ₍₇₂₎	2	4,48	60	2,730
KA3	BTCTAB ₍₃₎	2	4,48	60	2,720
KA4	BTTBAB ₍₇₂₎	2	4,48	60	1,530
KA5	BTTBAB ₍₃₎	2	4,48	60	1,633
KA6	BTDTAB ₍₇₂₎	2	4,48	60	1,88
KA7	BTDTAB ₍₇₂₎	2	4,48	60	1,900

Chapitre II : Partie expérimentale

2.5 Préparation des composites

0,9 g de polymère CMC et 45 mL d'eau distillée sont mis dans un bécher sous agitation modérée pendant 24h. Dans un autre bécher 0,5 g d'organobentonite et 16,6 mL d'eau distillée sont mis sous agitation modérée pendant 24h.

Après 24h, la solution de polymère est versée goutte à goutte sur la suspension d'organobentonite. Ensuite le mélange obtenu est mis dans un sonificateur pendant 2 h, puis laissé sous agitation pendant 24 h à température $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le mélange obtenu est centrifugé pendant 12 min après l'avoir lavé 2 fois à l'eau distillée puis séché à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h avant d'être broyé et tamisé.

Les composites préparés sont répertoriés dans le tableau 4.

Tableau II- 4: Les composites préparés.

Expérience	Type de composite	Masse finale du composite (g)
KA8	BTCTAB ₍₂₄₎ /CMC	0,293
KA10	BTCTAB ₍₃₎ /CMC	0,225
KA11	BTTBAB ₍₇₂₎ /CMC	0,305
KA12	BTTBAB ₍₃₎ /CMC	0,301
KA13	BTDTAB ₍₇₂₎ /CMC	0,399
KA14	BTDTAB ₍₃₎ /CMC	0,283

2.6 Méthodes de caractérisation

2.6.1 Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique rapide, économique, facile et très utilisée dans le domaine de la physico-chimie.

C'est une technique courante de caractérisation pour les argiles, elle permet entre autres de déterminer leurs structures à partir des vibrations des différentes liaisons entre les atomes de la molécule. Elle est très sensible aux modifications de la structure d'argile résultant d'un traitement chimique ou physique.

2.6.2 Diffraction des rayons X

Chapitre II : Partie expérimentale

La diffraction des rayons X (DRX) consiste en la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X sur les agencements périodiques de plans cristallographiques. L'intensité des rayons diffractés est collectée en fonction de l'angle de déviation ($2 \sin \theta$) du faisceau.

Ainsi, la relation de Bragg permet d'associer l'angle mesuré à la distance réticulaire entre deux plans, comme suit :

$$2d_{(hkl)} \cdot (\sin \theta)_{(hkl)} = n \cdot \lambda$$

D'où :

- $d_{(hkl)}$: la distance réticulaire entre deux plans (hkl).
- $\theta_{(hkl)}$: le demi-angle de déviation du faisceau
- n : l'ordre de réflexion, généralement égal à 1 comme c'est le cas de nos mesures.
- λ : la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident ($\lambda = 1,54 \text{ nm}$)

La diffraction de rayon X permet d'identifier les phases cristallines, à partir de la position des pics obtenus par rapport aux références rapportées de la littérature. Les phases amorphes, quant à elles, sont caractérisées par une bande large de diffusion.

Dans le cas des argiles, la valeur de la distance inter-réticulaire (d_{001}) permet de déterminer l'espacement interfoliaire, et de suivre ainsi l'intercalation d'espèces organiques ou minérales entre les feuillets ainsi que l'hydratation de l'espacement interfoliaire.

Chapitre III : Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

3.1 Introduction

La réalisation des matériaux escomptés nécessite la préparation en premier lieu de la bentonite locale fournie par l'ENOF de Tlemcen. Ainsi un traitement sodique de la bentonite brute a été réalisé afin d'enrichir la bentonite en sodium qui est plus favorable aux échanges cationiques par la suite. Mais, avant l'utilisation de la bentonite obtenue notée BT, quelques propriétés essentielles telles que la capacité d'échange cationique et le pH au point de charge nulle ont été également déterminés et seront présentés dans ce chapitre.

En deuxième partie une série de bentonite organophile a été réalisée avec trois tensioactifs cationiques de type sels d'ammonium.

Les produits obtenus seront ensuite utilisés en troisième partie pour la réalisation de nanocomposites en utilisant la carboxyméthylcellulose, un biopolymère, dérivé de la cellulose.

3.2 Propriétés et caractérisation de la bentonite

3.2.1 Propriétés

3.2.1.1 Détermination au pH du point de charge nulle

Le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) est un paramètre important pour caractériser la surface d'adsorbant. Il est le point pour lequel l'adsorbant possède un potentiel de charge nulle sur sa surface, la présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer ce potentiel. Ce dernier sera déterminé en mesurant le pH après 24 h de solution allant de pH 1 à pH 10 ce qui permettra de tracer la courbe $(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$ et l'intersection de ce cette variation de pH avec l'axe des x correspond à pH_{PCN} de la bentonite (Figure III- 1).

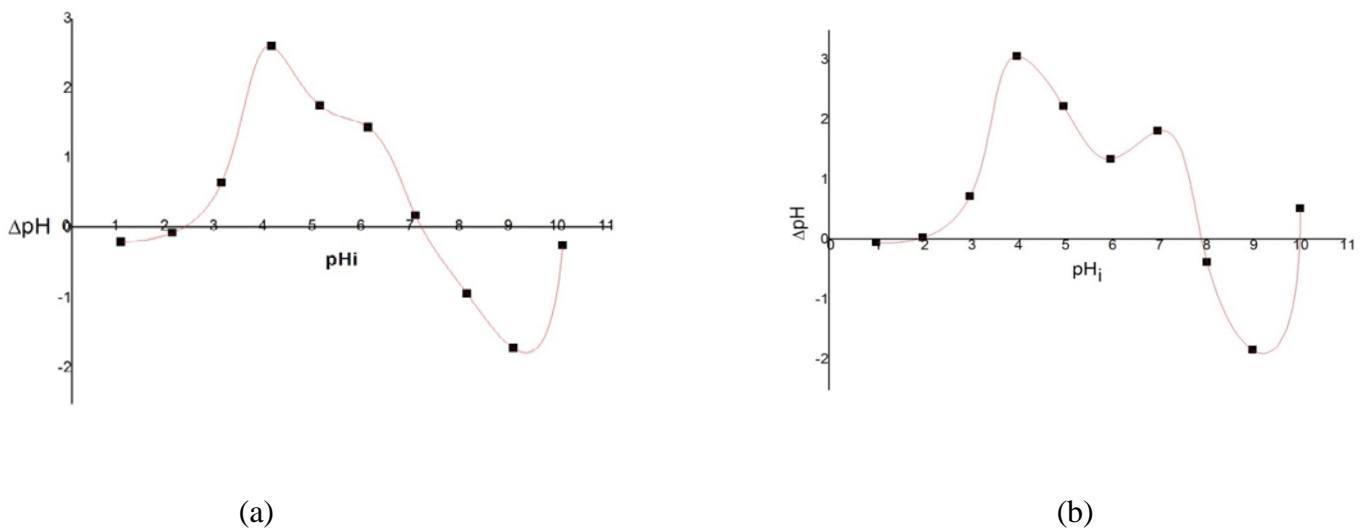


Figure III- 2: Détermination du pH_{PCN} (a) Bentonite brute, (b) Bentonite traitée.

Chapitre III : Résultats et discussion

- Si le $\text{pH}_f > \text{pH}_i$ (le milieu est acide) : les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , et la surface acquiert une charge positive.
- Si le $\text{pH}_f = \text{pH}_i$: les proportions en groupe X-OH^+ et en groupe X-O^- sont équivalentes. C'est le pH_{PCN} , et la surface est électriquement neutre.
- Si le $\text{pH}_f < \text{pH}_i$ (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, et la surface porte la charge négative.

Les pH_{PCN} de la bentonite brute et traitée sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III- 1: pH_{PCN} des bentonites.

Bentonite	pH_{PCN}
BB	7,2
BT	7,9

3.2.1.2 calcul de la Capacité d'échange cationique

Le calcul de la CEC peut être réalisé par bleu de méthylène, par un complexe de cobalt ou par conductimétrie. Cette dernière méthode a été utilisée dans cette partie.

Afin de calculer la capacité d'échange cationique des deux bentonites BT et BB, nous avons procédé en premier lieu par l'échange cationique par des ions Ba^{2+} selon le protocole expérimental détaillé dans le chapitre II.

Le dosage conductimétrique des solutions argile échangée au BaCl_2 permet de tracer les courbes de la conductance en fonction du volume de la solution titrante comme le montre la figure III-2.

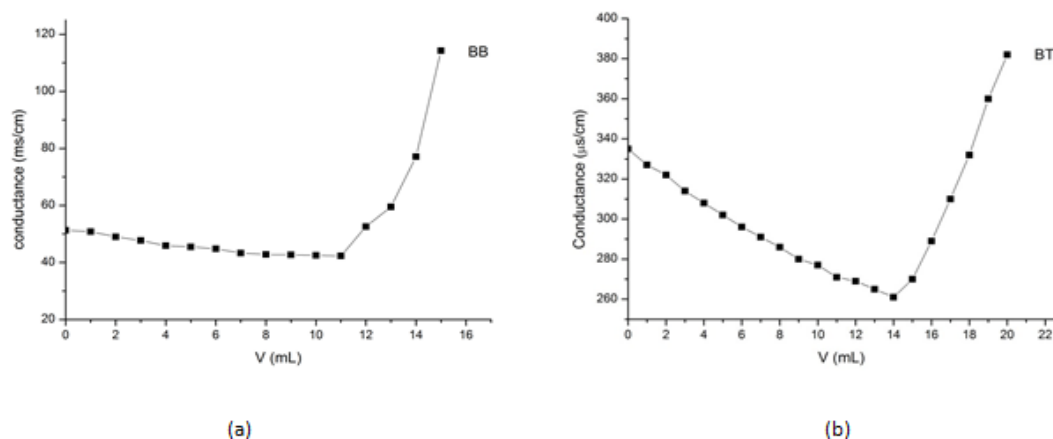


Figure III- 2: Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de MgSO_4 : (a) BB, (b) BT.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III- 2: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [1].

Matériaux argileux	CEC (meq/100g)
Smectites	80-150
Vermiculites	120-200
Illites	10-40
Kaolinite	1-10
Chlorite	< 10

La CEC calculée grâce aux des volumes équivalents donnés par les courbes du dosage est égale à 92 meq/100g pour la bentonite brute et 112 meq/100g pour la bentonite traitée. Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses données dans le tableau III-2 permettent de voir que les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs de CEC d'une argile de type smectite.

3.2.2 Caractérisation de la bentonite

3.2.2.1 Caractérisation par FTIR

La figure III-3 représente le spectre IR de la bentonite traitée, elle permet de voir les bandes d'adsorption caractéristiques de la phase argileuse [2]. A savoir, les qui apparaissent à 1036,1640 et 3445 et 996 cm^{-1} .

Liaison OH

Le spectre montre 2 bandes d'adsorption situées entre 3000 et 3700 cm^{-1} et entre 1600 et 1700 cm^{-1}

- Les bandes qui s'étalent entre 3300 et 3700 cm^{-1} caractérisent la bentonite et correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.
- La bande située à 1640 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau piégée entre les feuillets.

Liaison Si-O

- Une bande intense entre 900 et 1100 cm^{-1} (vers 1036 cm^{-1}) correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

Liaison Al-O

- Une bande peu intense caractéristique des vibrations de déformation de la liaison Al-OH qui apparaît à 915 cm^{-1} .

Chapitre III : Résultats et discussion

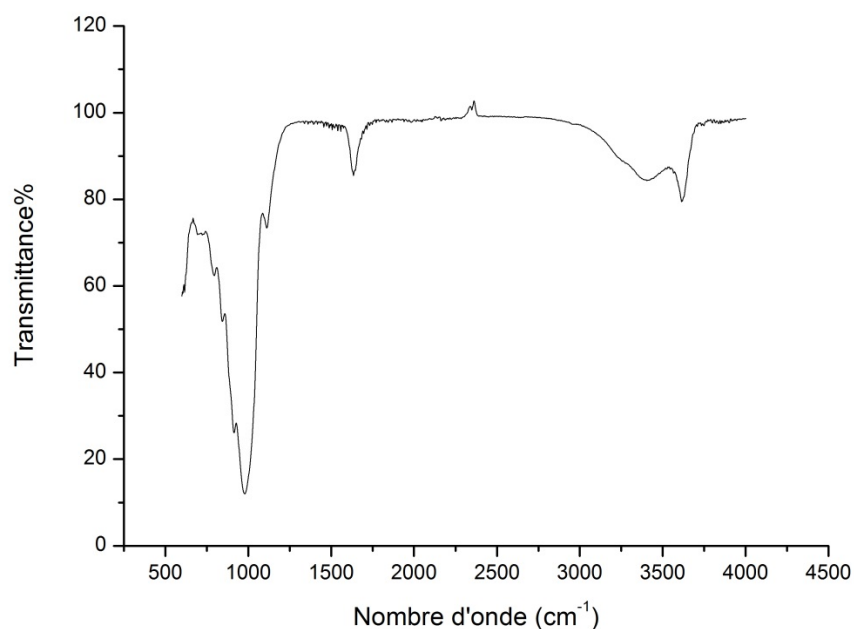


Figure III- 3: Spectre infrarouge de la BT.

3.2.2.2 Caractérisation par DRX

L'étude par diffraction des rayons X a été réalisée pour les bentonites brute et traitée. Cette étude permet de contrôler la qualité du traitement de la bentonite et de suivre la variation de la distance interfoliaire de la bentonite avant et après modification.

Le diffractogramme de l'argile brute montre que celle-ci est un mélange de montmorillonite et d'impuretés en particulier le quartz, le carbonate de calcium et le feldspath. Ces résultats sont en accord avec la littérature [3] qui indique que le composé principal de l'argile locale de Tlemcen est la montmorillonite. L'attribution des différentes phases cristallines et les principales raies de cette bentonite sont représentées dans le tableau III-3.

Sur le diffractogramme de la figure III-4, la valeur $2\theta = 5,7^\circ$ correspond au $d_{001}=15,49 \text{ \AA}$. Cette valeur est en accord avec des valeurs observées dans la littérature pour des montmorillonites possédant deux couches de molécules d'eau autour de l'ion Na^+ , situé dans l'espace interfoliaire [14].

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III- 3: Caractérisation de la BB par DRX.

2 θ (°)	d (Å°)	Plan hkl	Phases
5,70	15,49	(001)	Montmorillonite
19,97	4,44	(110), (020)	Montmorillonite
26,73	3,33		Cristobalite
27,86	3,19		Quartz
29,37	3,03		Quartz
35,21	2,54	(130),(200)	Montmorillonite
40,46	2,22	(131)	Illite
54,20	1,69	(210)	Montmorillonite

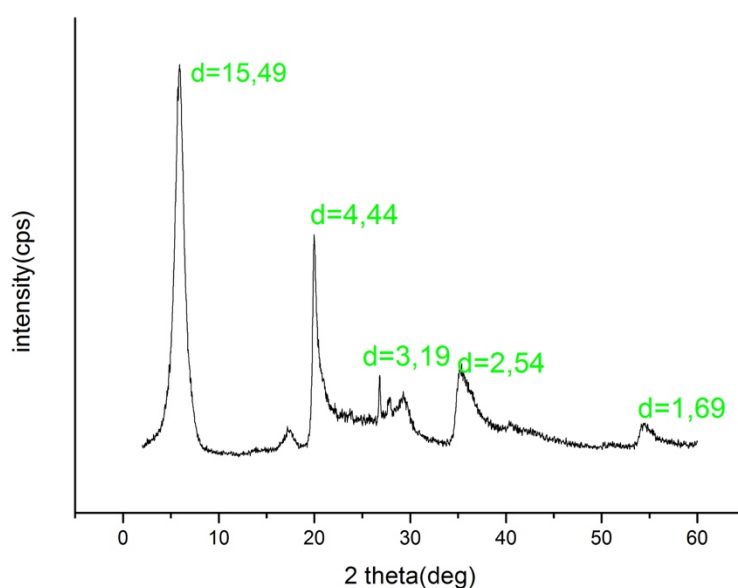


Figure III- 4: Diffractogramme de la bentonite brute.

L'examen du spectre de la BT (figure III-5) montre une diminution de la distance interfoliaire qui passe de 15,49 Å dans la BB à 12,86 Å dans la BT. Ce changement est probablement dû au remplacement des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ par les ions Na^+ de rayon atomique plus petit d'où le resserrement de l'espace basal d_{001} de la BT.

Chapitre III : Résultats et discussion

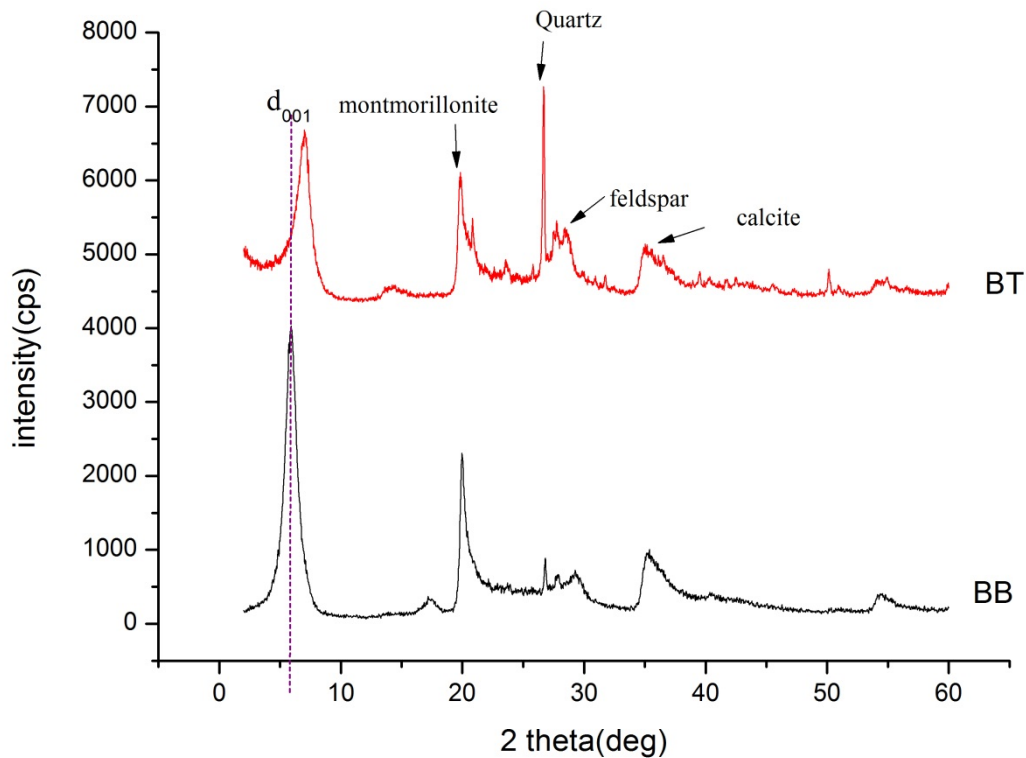


Figure III- 5: Diffractogrammes des bentonites BB et BT.

3.3 Préparation des bentonites organophiles

L'organophilisation est un échange cationique entre la bentonite traitée et les tensioactifs, les cations échangeables inorganiques de l'espace interfoliaire sont remplacés par des tensioactifs organiques. Ces tensioactifs possèdent une tête hydrophile et une chaîne aliphatique hydrophobe, et diffèrent grâce à leurs tailles et leurs valeurs de l'équilibre hydrophile lipophile (HLB). En effet, plus la valeur HLB est élevée plus le tensioactif est hydrophobe donc la tête s'accroche à la surface en laissant la queue organique plus ou moins libre (Figure III-6).

Chapitre III : Résultats et discussion

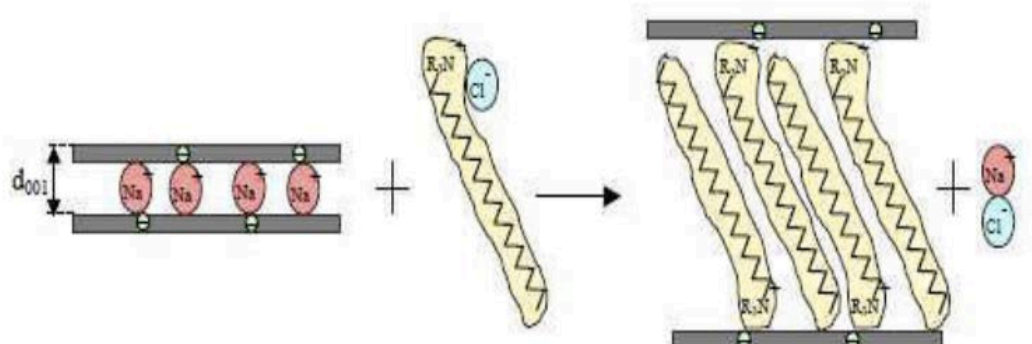


Figure III- 6: Schéma représentant le principe de traitement organophile de la bentonite [5].

Les structures des sels d'ammonium (CTAB, DTAB et TBAB) utilisés dans cette étude sont données dans la figure III-7. Ces tensioactifs sont cationiques mais de structure différente, on note que les deux surfactants CTAB et DTAB comportent une chaîne aliphatique linéaire de 16 carbones et 12 carbones respectivement. Cependant, la tête polaire est la même, portant donc trois méthyles en plus de la chaîne aliphatique. En revanche, le TBAB est composé de quatre chaînes butyle liées chacune d'elle à la tête polaire, ce qui rend cette dernière plus encombrée à comparer avec des deux autres surfactants. En plus, le CTAB avec la valeur HLB = 11 est plus hydrophobe que le DTAB dont la valeur HLB est égale à 8.

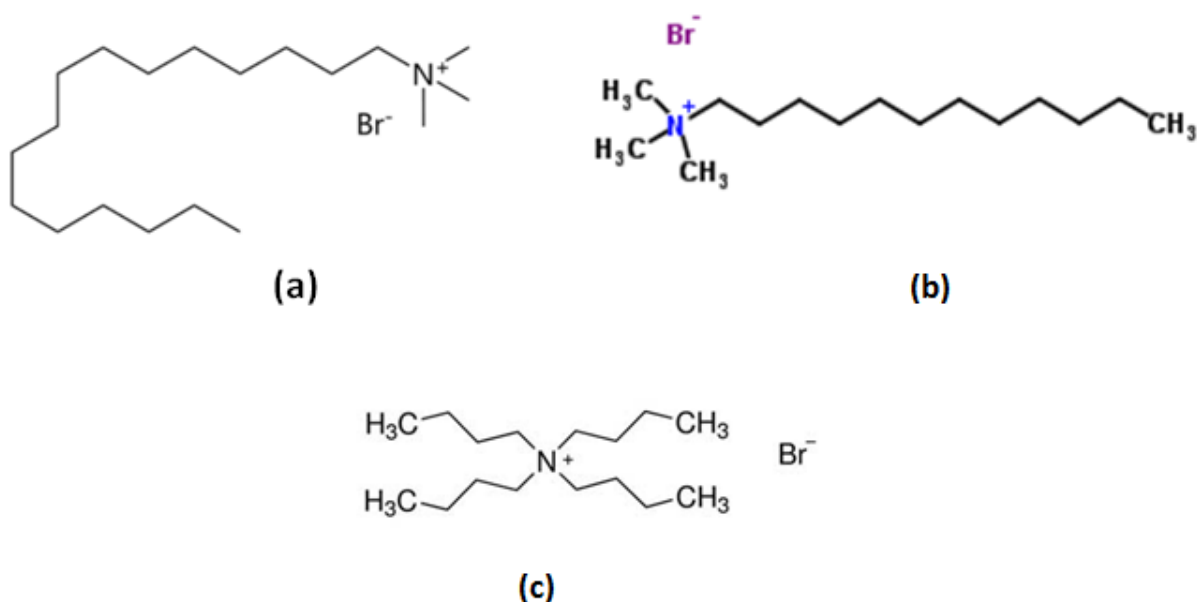


Figure III- 7: Structures des différents tensioactifs utilisés.

(a) CTAB, (b) DTAB, (c) TBAB

Chapitre III : Résultats et discussion

La préparation des bentonites organophiles (OBT) a été basée sur le changement du temps de réaction et en fixant le rapport molaire entre de tensioactif et la CEC de BT égal à 2. Les expériences qui ont pu être effectuées ont permis d'obtenir les produits qui sont répertoriés dans le tableau III-4.

Tableau III- 4: Organobentonites obtenues

Expériences	Type organobentonites	Temps de réaction (H)
KA1(24H)	BTCTAB ₍₂₄₎	24
KA2(72H)	BTCTAB ₍₇₂₎	72
KA3(3H)	BTCTAB ₍₃₎	3
KA4(72H)	BTTBAB ₍₇₂₎	72
KA5(3H)	BTTBAB ₍₃₎	3
KA6(72H)	BDTAB ₍₇₂₎	72

3.3.1 Caractérisation des bentonites organophiles

3.3.1.1 Spectroscopie IR

La superposition du spectre IR de BT avec ceux des organophiles à base de CTAB est donnée dans la figure III-8 Cette comparaison permet de mettre en évidence la modification qu'a subie la BT en présence du tensioactif CTAB. Une réduction de la bande située à 1653 cm^{-1} laisse suggérer le nouveau caractère hydrophobe des argiles modifiées et une diminution de la teneur en eau suite au remplacement de molécules H_2O par les molécules CTAB [6].

L'apparition de nouvelles bandes d'adsorption indiquent la présence des molécules organiques dans les échantillons KA1, KA2 et KA3 ce qui confirme la pénétration du

Chapitre III : Résultats et discussion

tensioactif CTAB dans la BT. En effet, il y a apparition de la bande située vers 2850 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence des liaisons -CH asymétrique et les vibrations de valences des liaisons -C-H symétrique localisées à 2928 cm^{-1} et les bandes situées à 1482 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des groupes -CH_3 confirment également la présence de la chaîne hydrocarbonée du CTAB.

Les bandes caractéristiques de la liaison C-N- se situent entre 910 et 1012 cm^{-1} , elles sont très intenses pour les composés de types $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$ mais elles sont difficiles à mettre en évidence car elles coïncident avec la bande Si-OH de la BT.

Nous pouvons noter également que ces bandes caractéristiques de la présence du CTAB dans la BT sont observées pour les trois produits K1(24H), K2(72H) et K3(3H) ce qui permet de déduire que l'intercalation des molécules CTAB a lieu à température ambiante à partir de 3h de réaction.

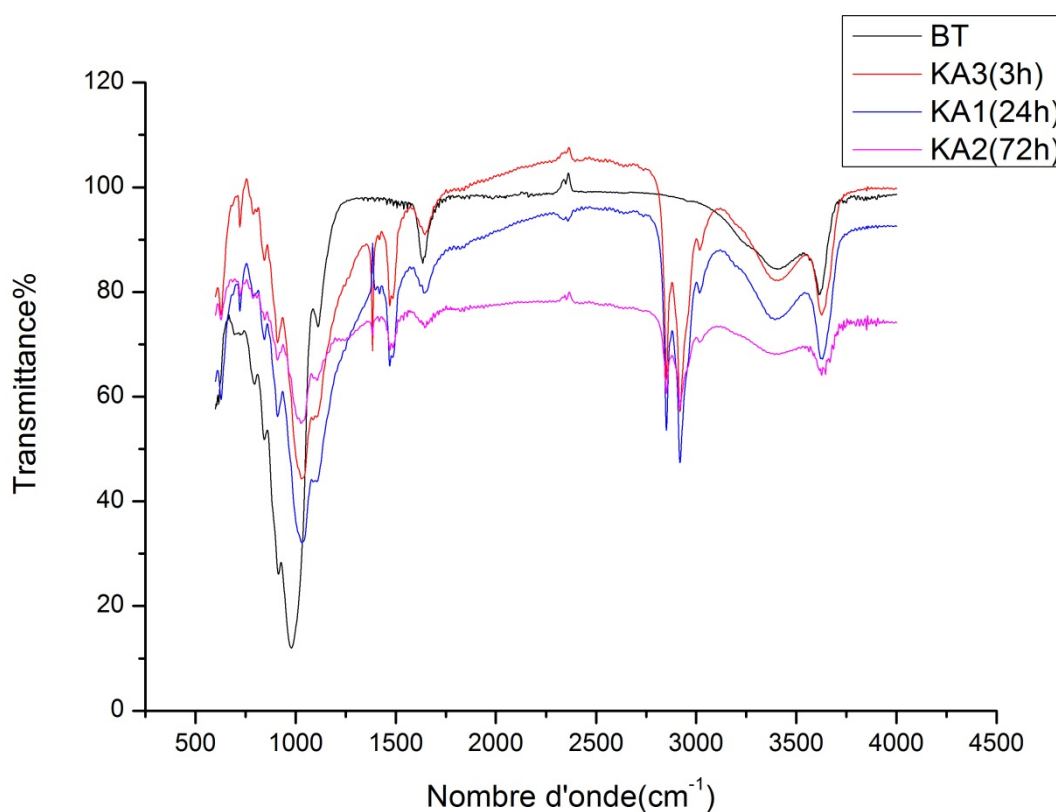


Figure III- 8: Spectres IR de BT et les organophiles à base de CTAB.

Les figures III-9 et III-10 montrent les spectres des organophiles à base des tensioactifs DTAB et TBAB respectivement. L'apparition des bandes entre 2850 cm^{-1} et 2928 cm^{-1} ainsi

Chapitre III : Résultats et discussion

que les bandes à 1482 cm^{-1} sur les spectres KA4, KA5, KA6 et KA7 permettent de déduire que la BT a été bien modifiée par les tensioactifs DTAB et TBAB. En plus, l'intensité de la bande caractéristique du groupement OH à 1653 cm^{-1} de la BT diminue fortement dans le cas KA5 Fig.III-9 et KA7 Fig.III-10. Ces deux produits correspondent à un temps de réaction de 72 h avec les tensioactifs DTAB et TBAB respectivement. Ces résultats peuvent s'expliquer par un échange cationique plus important entre les molécules H_2O incrustées dans l'espace interfoliaire de la BT et les tensioactifs. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés pour les OBT CTAB.

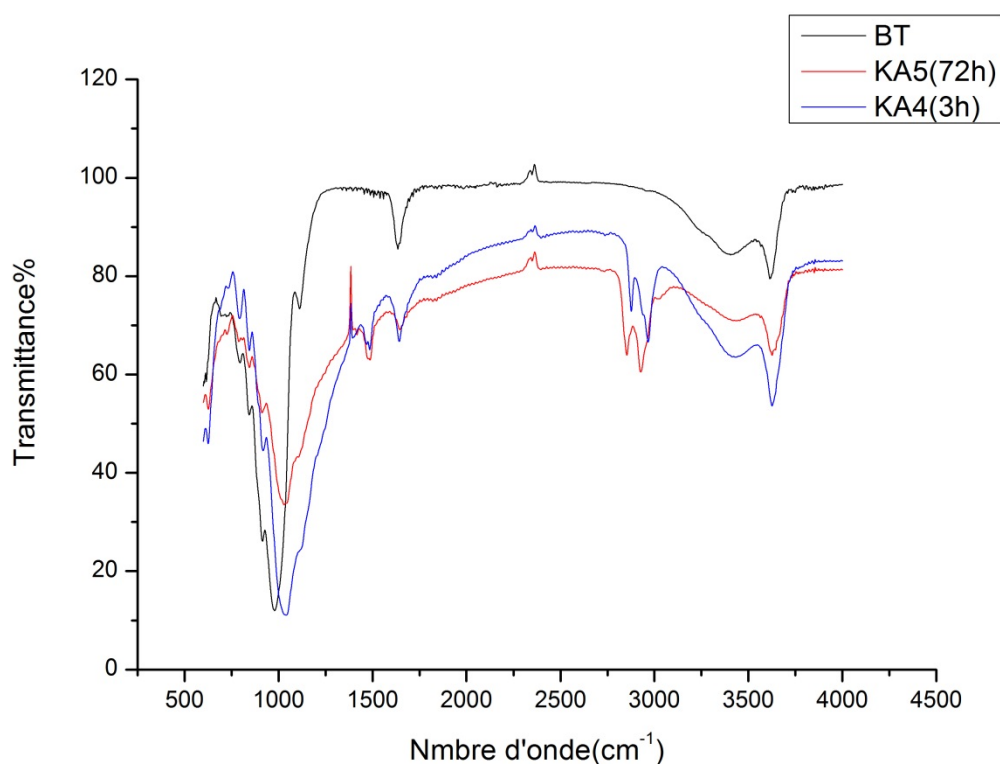


Figure III- 9: Spectres IR de la BT et les organophiles à base de TBAB.

Chapitre III : Résultats et discussion

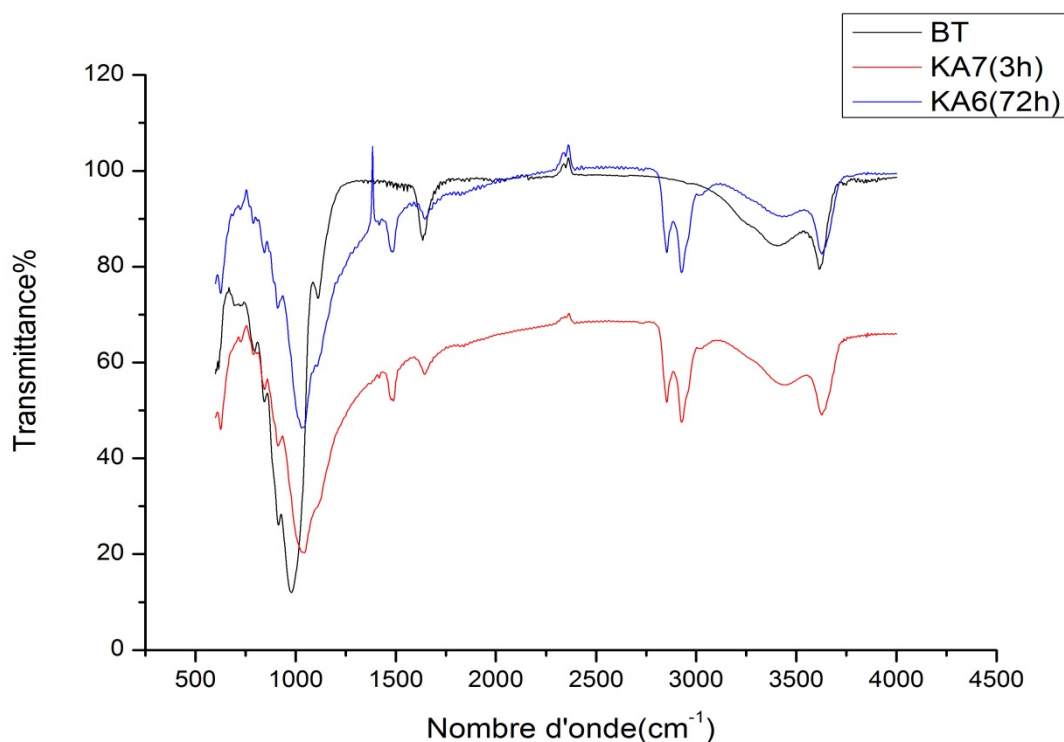


Figure III- 10: Spectres IR de la BT et les organophiles à base de DTAB.

3.3.1.2 Caractérisation par DRX

L'analyse DRX a été couramment utilisée pour observer l'agencement du tensioactif adsorbé dans l'espace interfoliaire de l'argile [7].

Les diffractogrammes des échantillons BT modifiés par CTAB, TBAB et DTAB sont représentés dans les figures (III-11, III-12 et III-13) respectivement.

- **Organophiles à base de CTAB**

La superposition des trois diffractogrammes des organophiles KA1, KA2, et KA3 (Figure III-11) avec celui de la BT montre un déplacement du pic $2\theta = 6^\circ$ correspondant à $d_{001} = 12,86 \text{ \AA}$ vers les petits angles $2\theta = 3,02^\circ$ avec $d_{001} = 29,19 \text{ \AA}$ pour le K1(24 h) et $2\theta = 3,22^\circ$ avec $d_{001} = 27,4$ pour KA3(3h). Nous remarquons également l'apparition d'un deuxième pic $2\theta = 5,03^\circ$ correspondant à $d_{001} = 17,57 \text{ \AA}$ pour le KA1 (24h) et un deuxième pic pour KA3 (3h) à $2\theta = 5,25^\circ$ correspondant à $d_{001} = 16,82 \text{ \AA}$. En revanche, l'organophile KA2 (72h) montre seulement un pic vers $2\theta = 5,15^\circ$ correspondant à $d_{001} = 17,15 \text{ \AA}$.

Chapitre III : Résultats et discussion

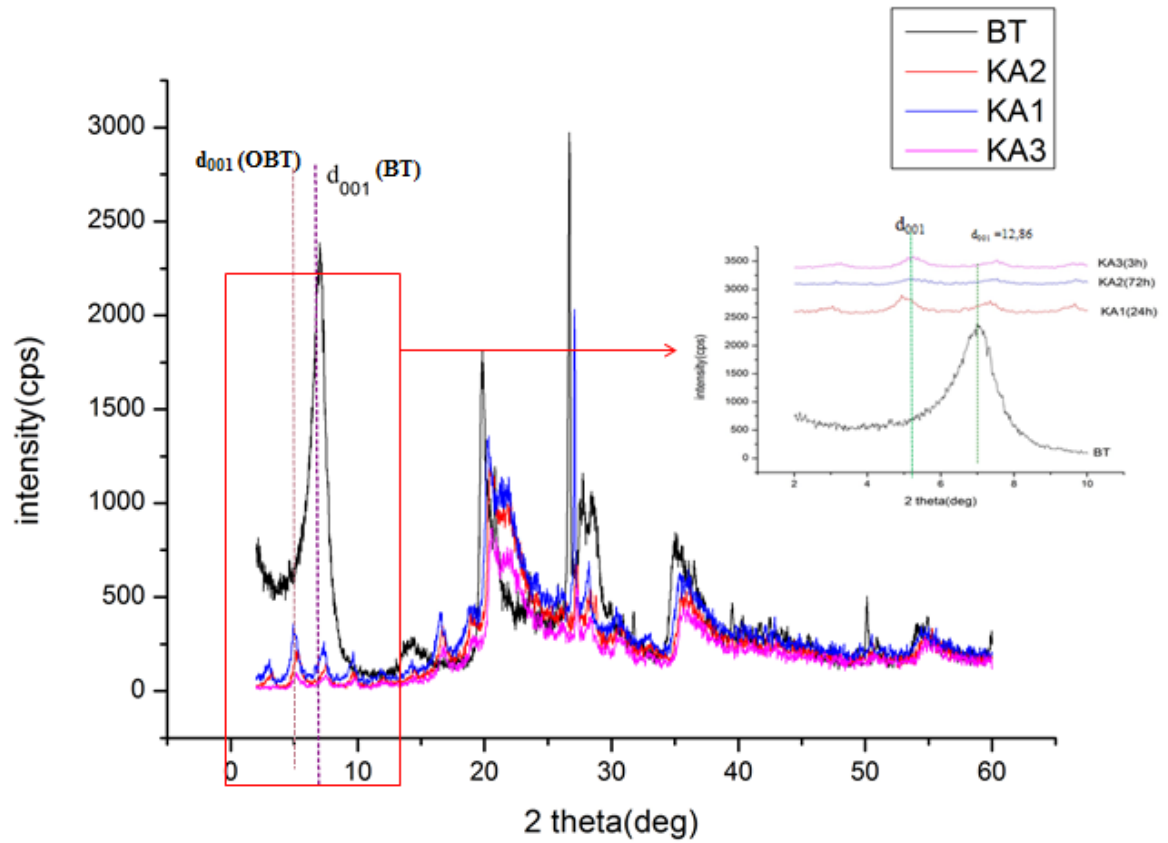


Figure III-11: Diffractogramme de la BT et de OBT à base de CTAB : KA1(24h), KA2(72h) et KA3(3h).

Chapitre III : Résultats et discussion

- **Organophiles à base de DTAB**

La figure III-12 montre les diffractogrammes de l'organophile KA6 (72h) et celui de la BT. Nous remarquons l'augmentation de la distance basal d_{001} de 12,86 Å à 17,14 Å ce qui est comparable avec les valeurs obtenues dans la littérature [5].

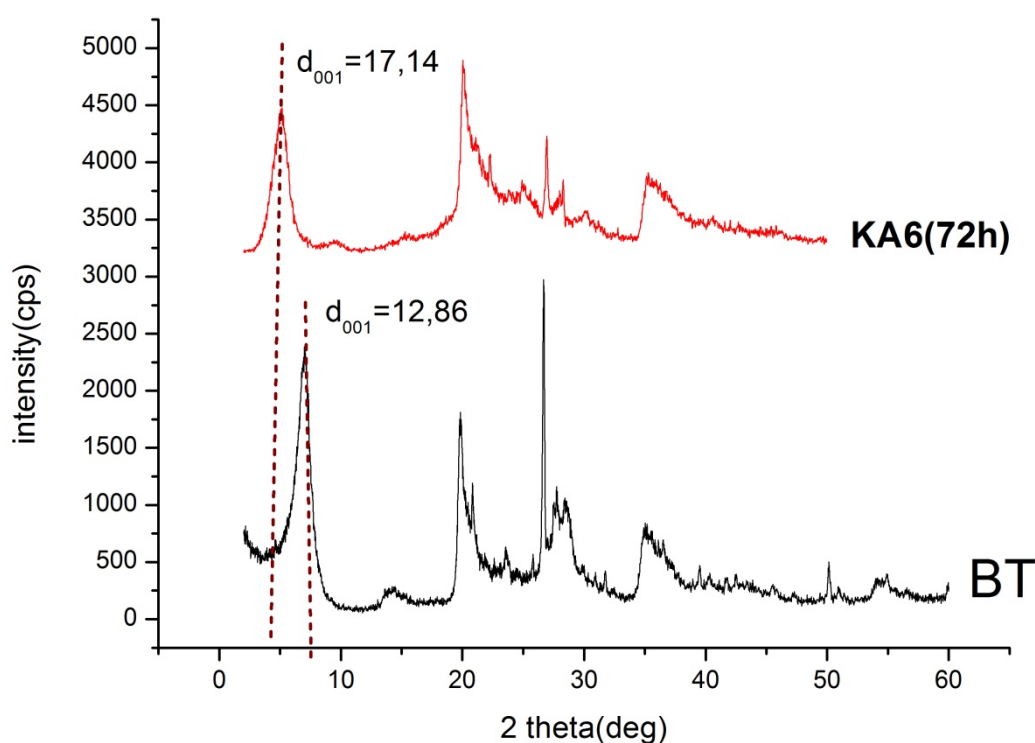


Figure III- 12: Diffractogrammes de la BT et d'organbentonite à base de DTAB.

- **Organophiles à base de TBAB**

La caractérisation par DRX de l'organophile à base de TBAB KA4 (72h) montre l'augmentation de l'espace basal d_{001} de 12,86 Å à 15,9 Å. Les autres échantillons KA5 (3h) et KA7 (3h) caractérisés par IR n'ont pas été malheureusement caractérisés par DRX pour confirmer l'intercalation des tensioactifs TBAB et DTAB et voir l'effet du temps.

Chapitre III : Résultats et discussion

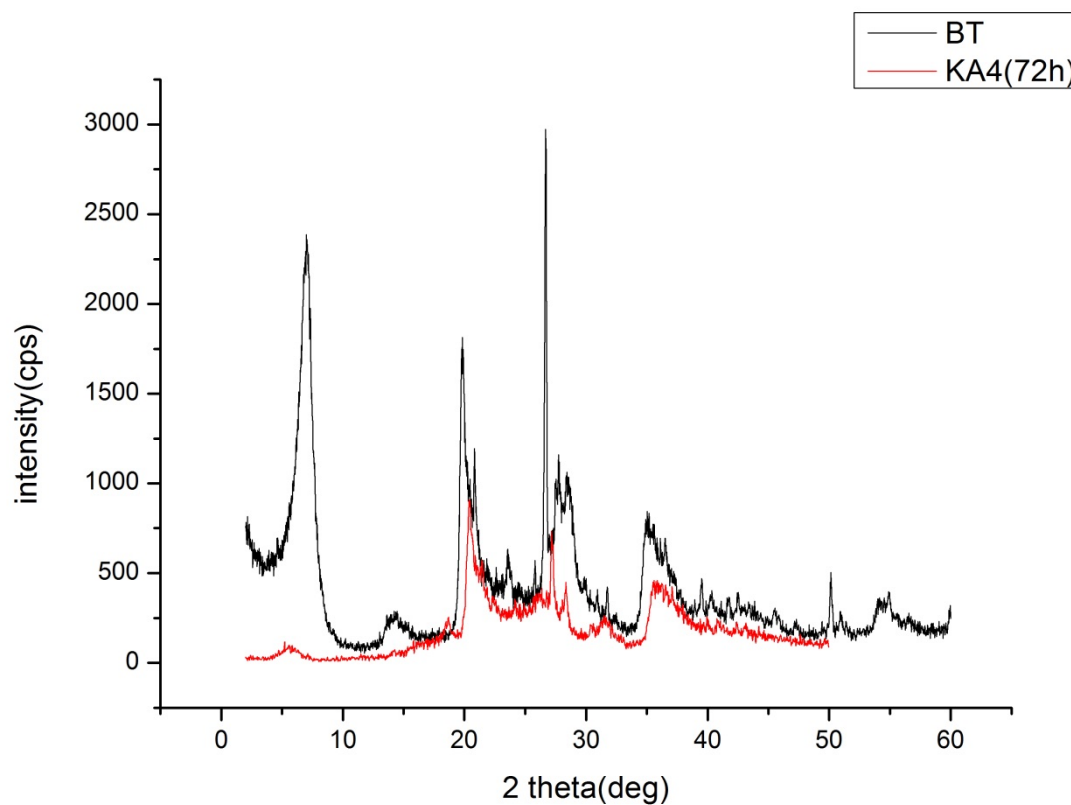


Figure III-13: Diffractogrammes RX de la BT et d'organobentonite à base de TBAB.

➤ Discussion des résultats

Le tableau III-5 résume les résultats obtenus par DRX ce qui nous permet de constater que l'organisation des chaînes alkyles dans l'espace interfoliaire dépend de plusieurs facteurs tels que : la longueur de sa chaîne, la densité des cations interfoliaire, la quantité mise par rapport à la CEC et le temps de réaction.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III- 5: Distances interfoliaires de la BT et des organophiles synthétisés.

Echantillons		Premier pic (phase1) 2 θ (°)	Premier pic (phase1) d (Å)	Deuxième pic (phase2) 2 θ (°)	Deuxième pic (phase2) d (Å)
BT		6,86	12,86	-	-
CTAB	KA1 (24H)	3,02	29,19	5,03	17,57
	KA3 (3 H)	3,22	27,4	5,25	16,82
	KA2 (72H)	5,15	17,15	-	-
DTAB	KA6 (72H)	5,15	17,14	-	-
TBAB	KA4 (72H)	5,54	15,9	-	-

En effet, d'après la littérature [8], il existe différents arrangements des surfactants dans l'espace interfoliaire des argiles comme le montre la figure III-14. Ces auteurs ont pu estimer également la distance interfoliaire dans chaque arrangement ;

- Arrangement en monocouche avec $d_{001}=13,6 \text{ \AA}$,
- Arrangement en bicouche avec $d_{001}=17,6 \text{ \AA}$
- Arrangement pseudotrimoléculaire avec $d_{001}=22 \text{ \AA}$
- Arrangement paraffinique avec $d_{001}>22 \text{ \AA}$

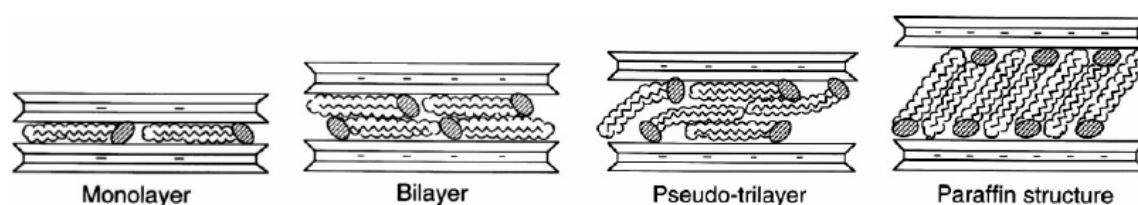


Figure III- 14: Différentes structures adoptées par les chaînes hydrocarbonées dans l'espace entre les feuillets. [9]

Le rapport molaire entre le tensioactif et la CEC joue un rôle dans l'arrangement des tensioactifs. Ainsi, lorsque la concentration est supérieure à la CEC de l'argile (1,5x CEC) un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation paraffinique qui donne une structure plus espacée et les distances interfoliaires augmentent jusqu'à 20 \AA [10].

Lorsque ce rapport molaire est égale ou supérieur à 2, une distribution bimodale des distances interfoliaires d'une valeur variante entre 20 jusqu'à 35 \AA a été observée [10].

Dans notre cas le rapport molaire entre tensioactif et CEC a été fixé à 2 pour les trois tensioactifs.

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans le cas des OBT à base de CTAB (KA1 et KA3) les distances interfoliaires obtenues 29,19 Å et 27,4 Å suggèrent que les molécules CTAB ont pris l'arrangement paraffinique. L'apparition de deux pics vers les petits angles pour les deux organophiles KA1(24H) et KA3(3H) peut s'expliquer par la coexistence de deux phases cristallines c'est-à-dire une distribution bimodale dans chaque organophile avec des distances interfoliaires différentes dues à l'insertion des molécules CTAB en arrangement paraffinique pour la première phase qui possède un d_{001} supérieur à 22 Å et un arrangement en bicouche pour les molécules CTAB dans la deuxième phase possédant un d_{001} entre 16,82 Å et 17 Å. Ce phénomène n'a pas été observé pour KA2(72H) à base de CTAB ni pour KA6(72H) et KA4(72H) à base de DTAB et TBAB respectivement.

Les deux autres paramètres variables sont le temps de réaction et la longueur de la chaîne du tensioactif.

Une illustration de l'effet du temps est donnée sur la figure III-15 en représentant Δd en fonction du temps pour l'organophile CTAB. A noter que Δd , ($\Delta d = d_{001} - 9,6$), est la différence entre la distance d_{001} de l'organophile et la distance de l'unité structural de la montmorillonite qui est égale à 9.6 Å [11]. Le grand espacement est obtenu au bout de 24 H et un faible espacement à 72 H ce qui laisse supposer un début d'exfoliation au bout de 72H.

La représentation de l'effet de la longueur de la chaîne au bout de 72 H en fonction de Δd est donnée sur la figure III-16. Ce dernier montre le même espacement Δd pour la chaîne hydrocarbonée la plus longue à 16 carbones du CTAB et la chaîne de 12 carbones du DTAB. Le plus petit espacement est noté pour le TBAB qui peut être dû à la courte chaîne de quatre carbones mais aussi à l'encombrement stérique et des difficultés à pénétrer dans les interfeuilletts de la BT. Cependant, l'effet de taille n'a pas été mis en évidence.

Chapitre III : Résultats et discussion

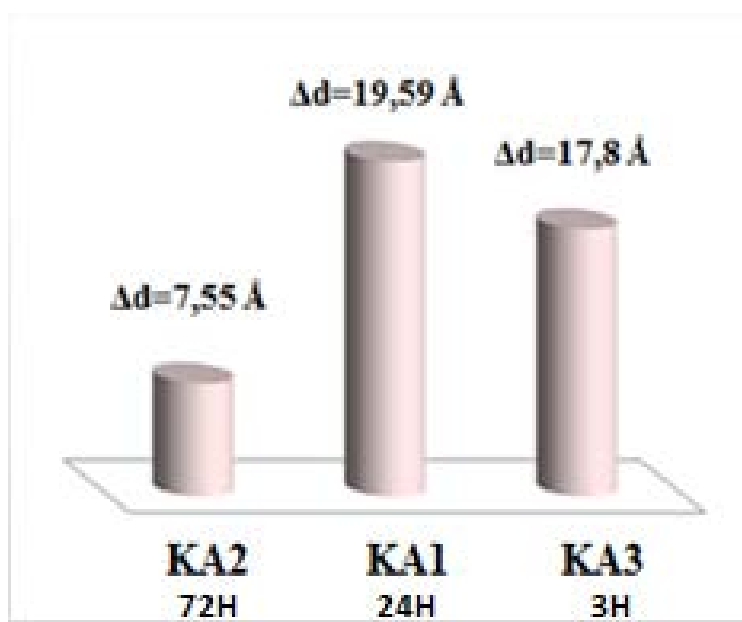


Figure III-15: Effet du temps de réaction sur Δd pour les OBT à base de CTAB.

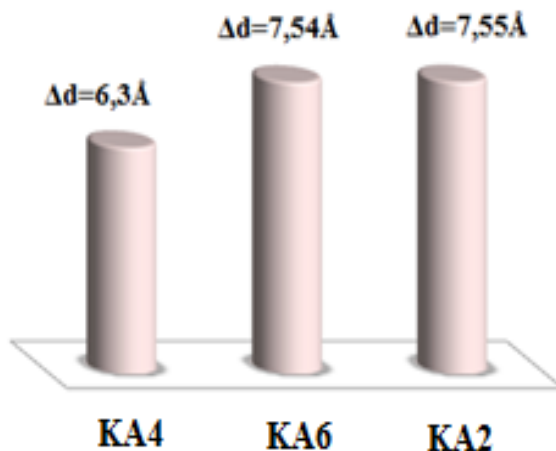


Figure III- 16: Effet de la longueur de la chaîne des tensioactifs sur Δd .

3.4 Préparation des composites organobentonite/polymère

Le choix du polymère a été porté sur un biopolymère dérivé de la cellulose. Le carboxyméthylcellulose (CMC) est un polymère commercial à faible coût et très utilisé pour la préparation des nanocomposites. Il a reçu une attention considérable par de nombreux

Chapitre III : Résultats et discussion

chercheurs du fait de ses nombreuses propriétés. C'est un polymère anionique flexible hydrosoluble. Le tableau III-6 regroupe les composites réalisés

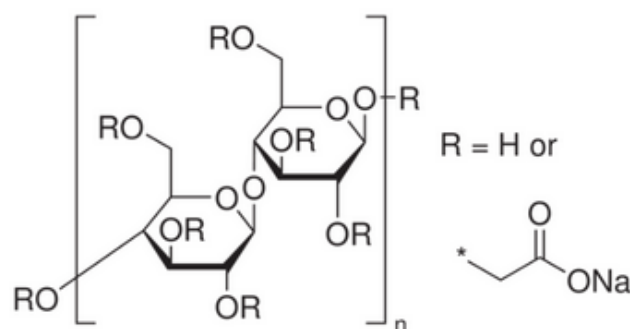


Figure III- 17 : Structure du CMC.

Tableau III- 6: Abréviation des composés réalisés.

Echantillons	OBT/CMC
KA8	BTCTAB(24H)/CMC
KA11	BTTBAB(72H)/CMC
KA12	BTTBAB(3H)/CMC
KA13	BTDTAB(72H)/CMC

3.4.1 Caractérisation IR des composites organobentonite/CMC (OBT/CMC)

La figure III-18 montre le spectre IR de CMC qui manifeste une bande forte et large à 3441cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des O-H et deux pics moyens à 2925cm^{-1} et 2845cm^{-1} dus respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des C-H aliphatiques. Une forte absorption à 1600cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques des groupements carboxylates de la CMC [12]. Quant au pic à 1418cm^{-1} est assigné à la vibration d'élongation symétrique de COO^- [13]. La bande d'absorption à 1078cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupements latéraux glycosidique d'éther C-O-C [14].

Chapitre III : Résultats et discussion

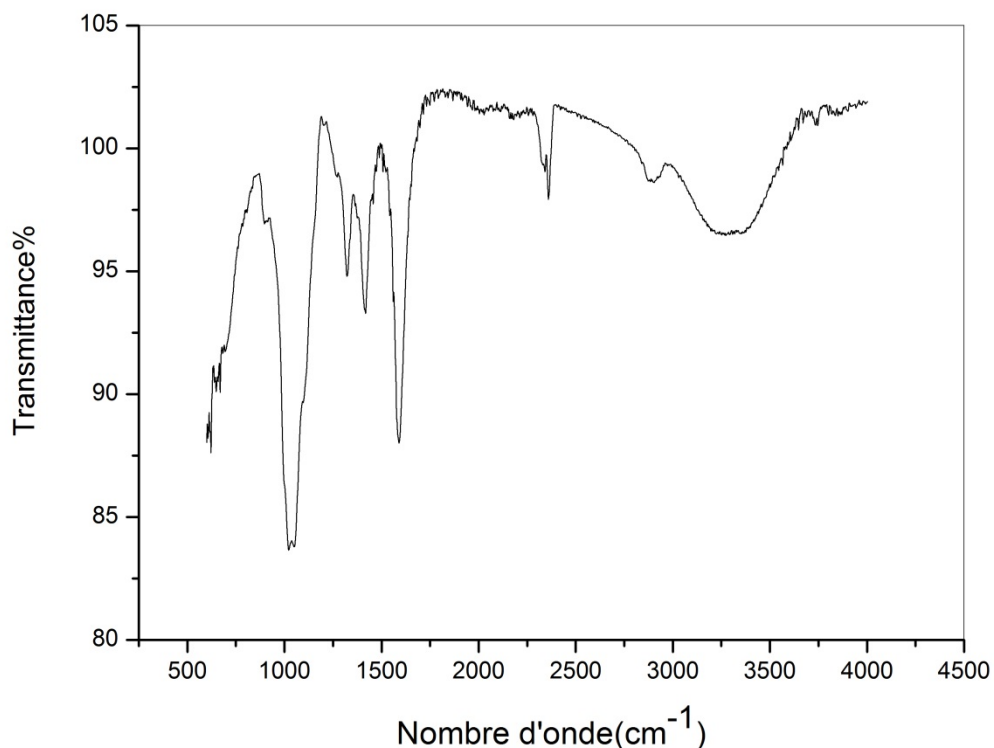


Figure III- 18: Spectre infrarouge du carboxyméthylcellulose.

Les figures (III-19, III-20 et III-21) montrent les spectres IR des composites OBT/CMC à base de CTAB, TBAB et DTAB respectivement et leurs OBT correspondants. Après incorporation du polymère CMC et sa mise en évidence par cette technique s'avère difficile à cause de la superposition des différentes bandes caractéristiques entre OBT et le CMC. Néanmoins, la bande caractéristique à 1648 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques des groupements carboxylates (COO⁻) de CMC est observé dans la figure III-19 et III-20.

Chapitre III : Résultats et discussion

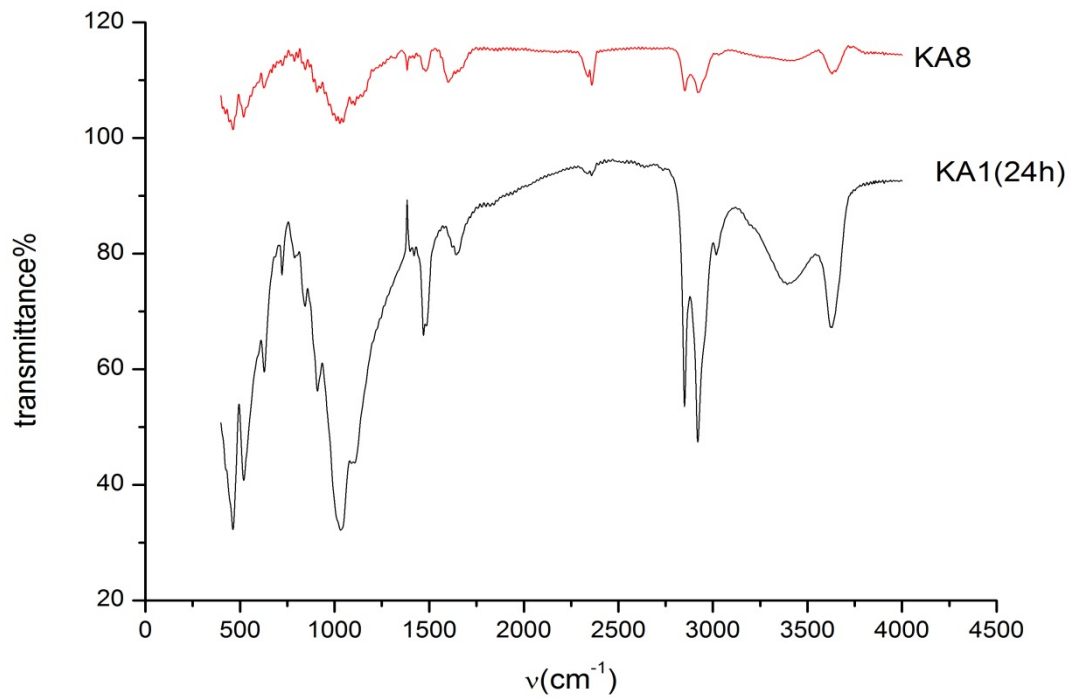


Figure III- 19: Spectres infrarouge OBT à base de CTAB (KA1) et son composite KA8.

Chapitre III : Résultats et discussion

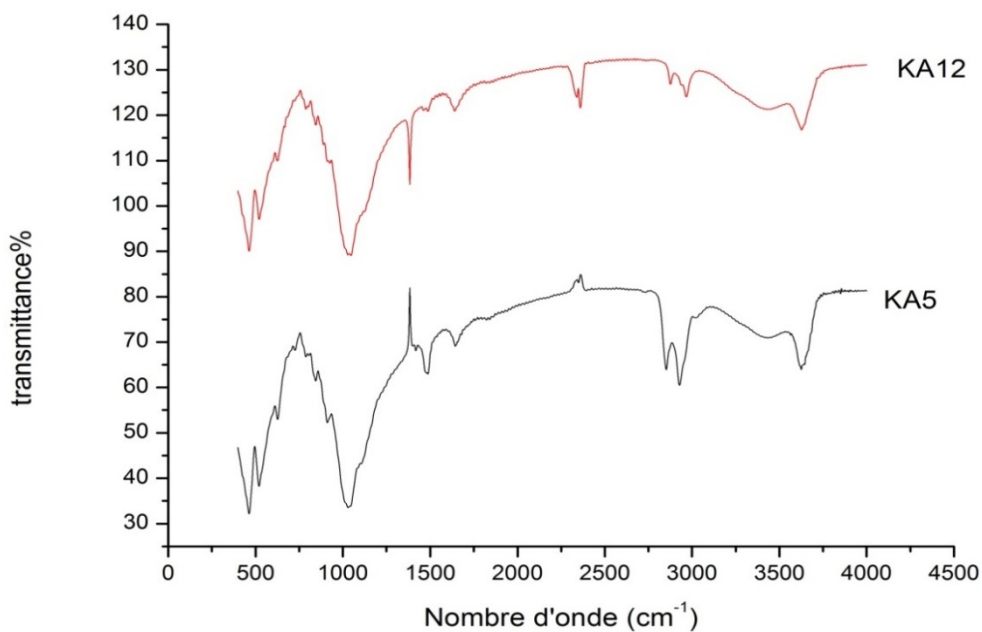


Figure III- 20 : Spectres IR OBT à base de TBAB KA5 (3h) et son composite KA12.

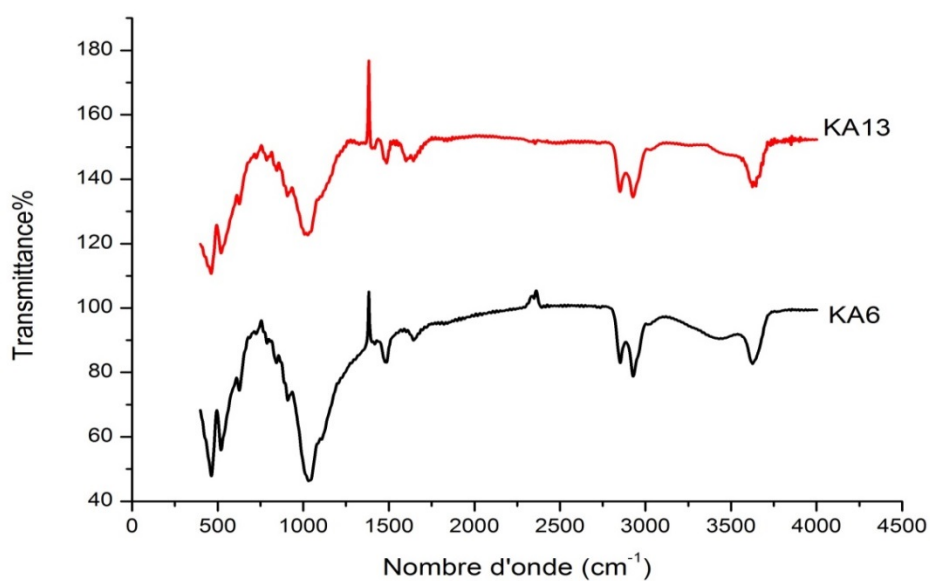


Figure III- 21: Spectres IR d'organobentonite à base de DTAB KA6 (72h) et son composite KA13.

Chapitre III : Résultats et discussion

3.4.2 DRX des composites OBT/CMC

Afin de confirmer la pénétration du polymère dans les composites organobentonite nous avons effectué la caractérisation DRX des composites réalisés.

Dans le cas du composite KA8 (Figure.III-22) la distance interfoliaire passe de 29,19 Å pour l'OBT (KA1(24H) à base de CTAB à 26,6 Å pour le composite.

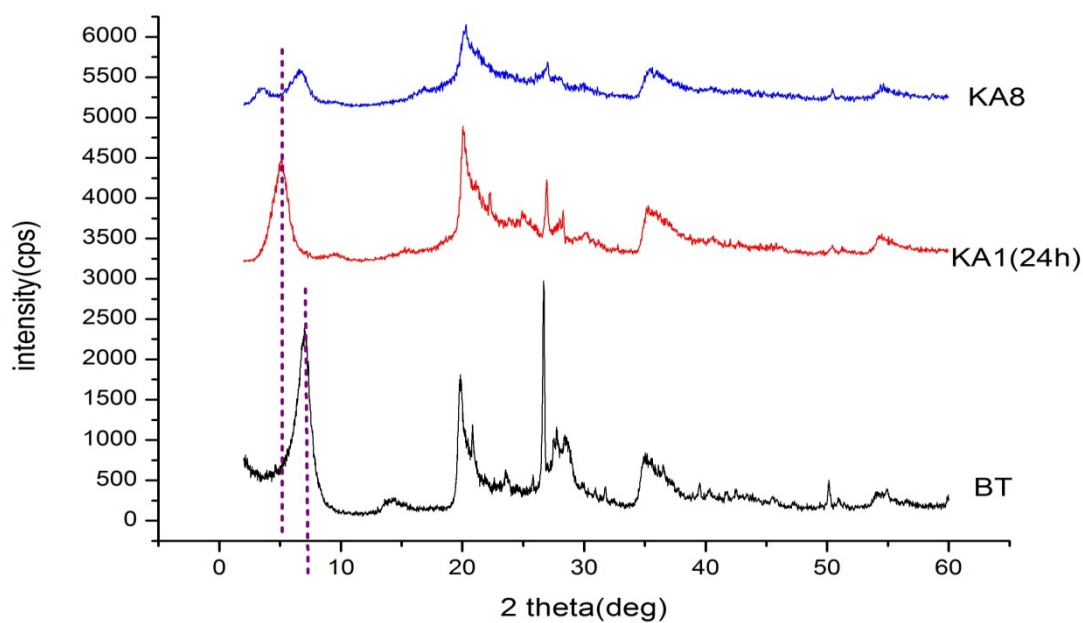


Figure III- 22: Diffractogrammes de la BT, l'organobentonite à base de CTAB (KA1) et de son composite KA8.

Chapitre III : Résultats et discussion

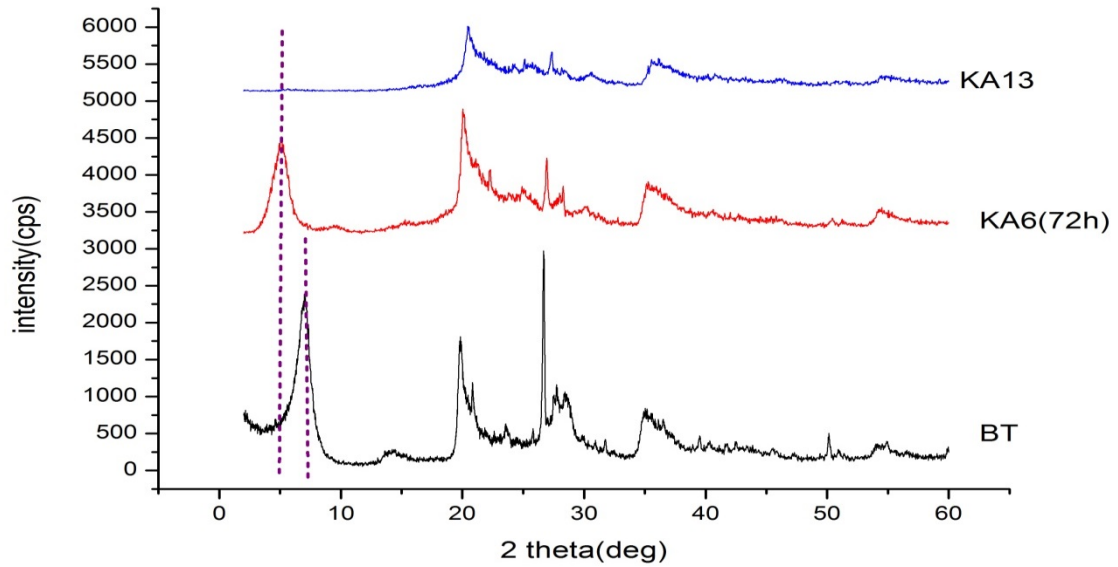


Figure III- 23: Diffractogramme de la BT, l'organobentonite à base de DTAB (KA6) et de son composite KA13.

Chapitre III : Résultats et discussion

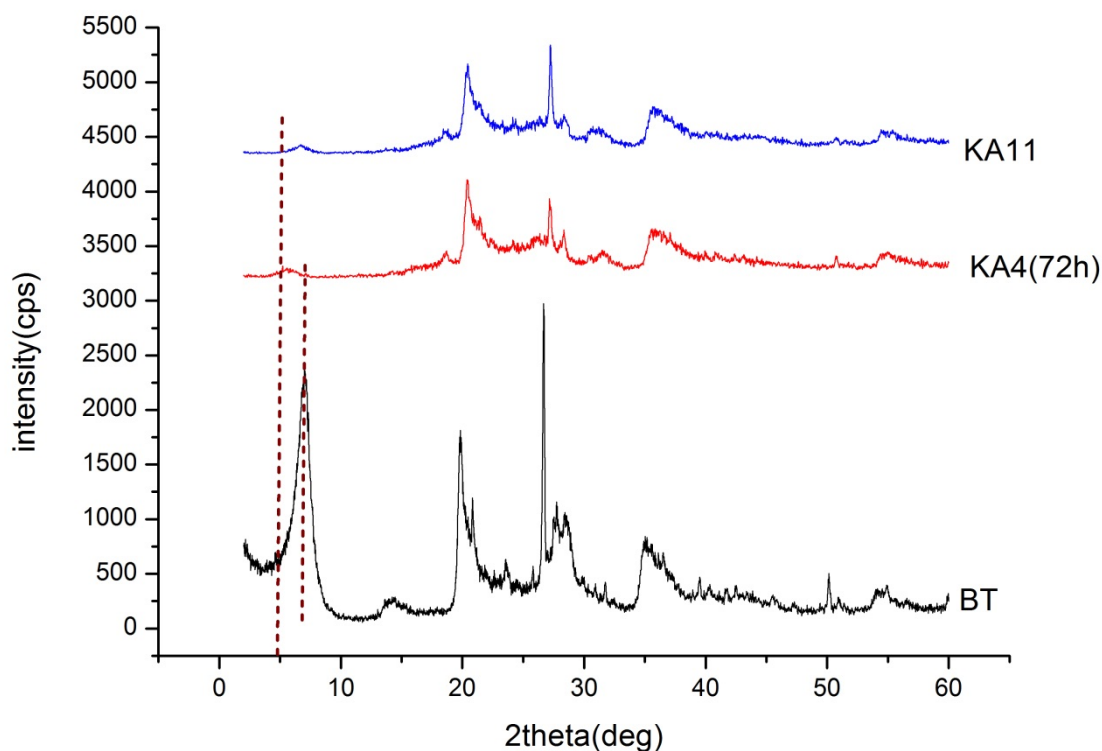


Figure III- 24: Diffractogrammes de la BT, l'organobentonite à base de TBAB (KA4) et de son composite KA11.

Les mêmes observations sont obtenues pour le cas de KA13 composite à base de DTAB et KA11 composite à base de TBAB donnés sur les figures (III-23 et III-24) respectivement. La distance interfoliaire d_{001} passe de 17,14 à 16,71 Å pour le composite KA13 et de 15,9 à 13,03 Å pour le composite KA11. L'explication de ce rétrécissement des espaces interfoliaires dans le cas de la formation des composites peut être due à plusieurs raisons. Parmi les hypothèses probables il y a la possibilité de réarrangement des molécules de tensioactifs lors de l'incorporation du polymère ou une désorption des molécules de tensioactifs et non intercalation du polymère.

Chapitre III : Résultats et discussion

Références

- [1] M. W. Lertwimolnun, Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion biphase, thèse doctorat, Ecole des mines Paris (2006)
- [2] YAN L., STUCKI J.W., 1999. Effects of Structural Fe Oxidation State on the Coupling of Interlayer Water and Structural Si–O Stretching Vibrations in Montmorillonite. *Langmuir* 15, 4648– 4657 water. *J. Colloid Interface Sci.*, 184, 663–670
- [3] H.KHALAF, O.BOURAS, V. PERRICHON , 1997. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared algerian bentonite. *Microporous Mater.* 8, 141-150.
- [4] H.YAMADA, H. NAKAZAWA, H.HASHIZUME , S.SHIMOMURA ,T.WATANABE, 1994. Hydration behavior of Na-smectite crystals synthesized at high pressure and high temperature, *Clays Clay Miner*, 42, 77-80.
- [5] S.Ghezali, A. Mahdad-Benzerdjeb, M. Ameri, A. Bouyakoub, Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol on bentonite modified with benzyldimethyltetradecylammonium chloride, *Journal of International SCIENTIFIC organization*, 24-32,2018.
- [6] S.Kittinaovarat, P.Kansomwan , Jiratumnukul N (2010) *ApplClay Sci* 48:87–91
- [7] LI Y.ISHIDA H., 2003 Concentration dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space. Hexadecylamine in the silicate galleries. *Langmuir* 19, 2479–2484.
- [8].F. Zawrah, R.M. Khattab, E.M. Saad, R.A. Gado, Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 616–623,p 122 (2014)
- [9] Lagaly, G. (1981). Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*, 16, 1-21.

Chapitre III : Résultats et discussion

- [10] B.GHERARDI, 1998. Organisation multiechelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse de Doctorat. Orléans-France
- [11] M.Darder, M.Colilla, E,Ruiz-Hitzky, Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. Chem. Mater. 2003, 15, 3774-3780 ;
- [12] Riccardo A.A Muzzarelli, carboxymethylated chitins and chitosans ,carbohydrate polymers, 1988, 1-21
- [13] J. Liuyun, Li.Yubao, X.Chengdong, A novel composite membrane of chitosan-carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complex membrane filled with nano-hydroxyapatite I. Preparation and properties, journal of materials science,2009, 20
- [14] S.Benghanem, these doctorat Oxydation de lacarboxyméthylcellulose sodique,couplage avec le chitosane et études biologiques, (2017)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail l'élaboration de matériau hybride d'argile-tensioactif-polymère a été proposée. Le travail a nécessité en premier lieu la préparation et la caractérisation de la bentonite traitée au sodium (BT) pour être utilisée comme matrice inorganique. La capacité d'échange cationique a été déterminée par échange au BaCl_2 et estimée à 112 meq/100g ce qui est en accord avec la littérature. Le pH au point de charge nulle a également été déterminé pour BT, il est égal à 7,9 et pour la bentonite brute et 7,2 pour la BT.

- Les 3 tensioactifs utilisés ont été choisis de tailles différentes dans le but d'étudier l'effet de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur leur intercalation dans la BT. Les 3 tensioactifs choisis sont CTAB avec une chaîne de 16 carbones, DTAB avec une chaîne de 12 carbones, et TBAB avec quatre chaînes de 4 carbones portées par la tête polaire.

Ainsi, sept échantillons organophiles ont été préparés en variant le temps de réaction et en fixant le rapport entre le nombre de mole du tensioactif et la CEC à 2.

- L'analyse des organobentonite par FTIR a permis de mettre en évidence clairement la présence des tensioactifs dans ces organophiles préparés à différents temps de réaction 3 H, 24 H et 72 H. L'apparition de nouvelles bandes d'adsorption telles que la bande située vers 2850 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence des liaisons $-\text{CH}$ asymétrique et les vibrations de valences des liaisons $-\text{C-H}$ symétrique localisées à 2928 cm^{-1} et celles situées à 1482 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des groupes $-\text{CH}_3$ confirment la présence de la chaîne hydrocarbonée des tensioactifs dans la structure BT.

- L'analyse DRX des organophiles à base de CTAB a permis d'observer la présence d'une distribution bimodale avec une augmentation de la distance interfoliaire pour les temps de réaction de 24 H et de 3 H

➤ Pour 24 H de réaction

-Espace est de $d_{001}=12,86 \text{ \AA}$ à $d_{001}= 29,19 \text{ \AA}$ pour la première phase avec probabilité d'arrangement paraffinique

-Espace est de $d_{001}=12,86 \text{ \AA}$ à $d_{001}= 17,57 \text{ \AA}$ pour la deuxième phase cristalline avec une probabilité d'arrangement en bicouche.

➤ Pour 3 H de réaction

-Espace est de $d_{001}=12,86 \text{ \AA}$ à $d_{001}= 27,4 \text{ \AA}$ pour la première phase avec probabilité de d'arrangement paraffinique

-Espace est de $d_{001}=12,86 \text{ \AA}$ à $d_{001}= 16,82 \text{ \AA}$ pour la deuxième phase cristalline avec une probabilité d'arrangement en bicouche.

➤ Pour 72 H de réaction

Les trois tensioactifs ont montré par DRX une augmentation moins importante aux précédentes

Conclusion générale

- $d_{001}=12,86 \text{ \AA}$ à $d_{001}= 17,15 \text{ \AA}$ pour l'organophile à base de CTAB
- $d_{001}=12,86 \text{ \AA}$ à $d_{001}= 17,14 \text{ \AA}$ pour l'organophile à base de DTAB
- $d_{001}=12,86 \text{ \AA}$ à $d_{001}= 15,9 \text{ \AA}$ pour l'organophile à base de TBAB

Les résultats DRX ont permis de déduire un effet de temps de réaction et un effet de longueur de chaîne négligeable.

- Les organophiles réalisés ont été utilisés pour la réalisation de quatre composites à base de biopolymère carboxyméthylcellulose (CMC). Après incorporation du polymère CMC sa mise en évidence par analyse IR s'est avérée difficile à cause de la superposition des différentes bandes caractéristiques entre les OBT et le CMC.

- L'analyse par DRX a révélé une diminution de l'espace interfoliaire. Parmi les hypothèses probables de ce phénomène il y a la possibilité de réarrangement des molécules de tensioactifs lors de l'incorporation du polymère ou une désorption des molécules de tensioactifs et non intercalation du polymère.

Enfin, plus de caractérisations comme l'analyse par thermogravimétrie, microscope à balayage électronique sont nécessaires pour étayer d'avantages les résultats trouvés.

Résumé

La synthèse de sept organophiles à base de bentonite et trois tensioactifs cationiques CTAB, DTAB et TBAB a été réalisée. L'étude de l'effet de quelques paramètres tels que le temps de réaction, la taille de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif sur leur intercalation dans la bentonite a été explorée. Les résultats obtenus par analyse IR ont mis en évidence l'intercalation des tensioactifs dans la bentonite. L'analyse par DRX ont permis de voir une augmentation de l'espacement interfoliaire allant de $d_{001}=12,86 \text{ \AA}$ jusqu'à $d_{001}=29,19 \text{ \AA}$ pour l'organophile à base de CTAB synthétisé au bout 24 H. En revanche, des espacements plus petits ont été obtenus après 72 H de réaction correspondant à $d_{001}=17,15 \text{ \AA}$, $d_{001}=17,14 \text{ \AA}$ et $d_{001}=15,9 \text{ \AA}$ pour les organophiles à base de CTAB, DTAB et TBAB respectivement. Des composites hybrides ont été par la suite préparés à base de ces organophiles et le biopolymère carboxyméthylcellulose. Les résultats obtenus nécessitent plus d'investigations et de caractérisations.

Mots clés : tensioactifs, argile, organoargile, carboxyméthylcellulose, nanocomposite.

Abstract

The synthesis of seven bentonite-based organophiles and three cationic surfactants CTAB, DTAB and TBAB was performed. The study of the effect of some parameters such as the reaction time, the size of the hydrocarbon chain of the surfactant on their intercalation in bentonite was explored. The results obtained by IR analysis demonstrated the intercalation of surfactants in bentonite. The XRD analysis made it possible to see an increase in the interfoliar spacing ranging from $d_{001} = 12.86 \text{ \AA}$ up to $d_{001} = 29.19 \text{ \AA}$ for the organophilic based on CTAB synthesized after 24 H. On the other hand, smaller spacings were obtained after 72 hours of reaction corresponding to $d_{001} = 17.15 \text{ \AA}$, $d_{001} = 17.14 \text{ \AA}$ and $d_{001} = 15.9 \text{ \AA}$ for organophiles based on CTAB, DTAB and TBAB respectively. Hybrid composites were subsequently prepared based on these organophiles and the biopolymer carboxymethylcellulose. The results obtained require further investigation and characterization

Keywords: surfactant, organoclay, carboxymethylcellulose, nanocomposite.

الملخص

تم إجراء تصنيع سبعة أنواع عضوية، بناءً على البنتونايت وثلاثة من المواد الخافضة للتوتر السطحي الموجبة CTAB و DTAB و TBAB. تم دراسة تأثير بعض المتغيرات مثل زمن التفاعل، حجم السلسلة الهيدروكربونية للمادة الخافضة للتوتر السطحي على إقحامها في البنتونايت. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق تحليل الأشعة تحت الحمراء إقحام المواد الخافضة للتوتر السطحي في البنتونايت. جعل تحليل XRD من الممكن رؤية زيادة في التباعد بين الأوراق تتراوح من $d_{001} = 12.86 \text{ \AA}$ إلى $d_{001} = 29.19 \text{ \AA}$ للعضوية القائمة على CTAB المركب بعد 24 H. من ناحية أخرى، تم الحصول على تباعد أصغر بعد 72 ساعة من التفاعل المقابل لـ $d_{001} = 17.15 \text{ \AA}$ ، $d_{001} = 17.14 \text{ \AA}$ و $d_{001} = 15.9 \text{ \AA}$ لعضوية قائمة على CTAB و DTAB و TBAB على التوالي. تم تحضير المركبات الهجينة لاحقاً بناءً على هذه الكائنات العضوية والبوليمر الحيوي كاربوكسي ميثيل سلولوز. النتائج التي تم الحصول عليها تتطلب مزيد من التحقيق والتوصيف.

الكلمات المفتاحية :

المواد الخافضة للتوتر السطحي، الطين، الصلصال العضوي، كاربوكسي ميثيل سلولوز