



uOttawa

L'Université canadienne  
Canada's university

FACULTÉ DES ÉTUDES SUPÉRIEURES  
ET POSTDOCTORALES



FACULTY OF GRADUATE AND  
POSTDOCTORAL STUDIES

Najat Zougagh

AUTEUR DE LA THÈSE / AUTHOR OF THESIS

M.Sc. (chimie)

GRADE / DEGREE

Département de chimie

FACULTÉ, ÉCOLE, DÉPARTEMENT / FACULTY, SCHOOL, DEPARTMENT

Modifications de minéraux de type smectites et d'un polysilicate lamellaire

TITRE DE LA THÈSE / TITLE OF THESIS

C. Detellier

DIRECTEUR (DIRECTRICE) DE LA THÈSE / THESIS SUPERVISOR

CO-DIRECTEUR (CO-DIRECTRICE) DE LA THÈSE / THESIS CO-SUPERVISOR

EXAMINATEURS (EXAMINATRICES) DE LA THÈSE / THESIS EXAMINERS

D. Bryce

A. Sayari

Gary W. Slater

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES ÉTUDES SUPÉRIEURES ET POSTDOCTORALES /  
DEAN OF THE FACULTY OF GRADUATE AND POSTDOCTORAL STUDIES

**MODIFICATIONS DE MINÉRAUX DE TYPE SMECTITES  
ET D'UN POLYSILICATE LAMELLAIRE**

PAR

**Najat Zougagh**

Thèse soumise à l'École des Études Supérieures et de la Recherche de  
l'Université d'Ottawa  
en vue de l'obtention du grade de maîtrise  
de chimie

Mars 2006

-----  
**Professeur Christian Detellier**  
Superviseur

-----  
**Najat Zougagh**  
Candidate

Najat Zougagh, Ottawa, Ontario, Canada, Mars 2006



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*  
*ISBN: 0-494-14980-9*  
*Our file* *Notre référence*  
*ISBN: 0-494-14980-9*

**NOTICE:**

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

**AVIS:**

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

## **Remerciements**

Je voudrais exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont pu m'aider à ma formation.

Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de recherche, le professeur Christian Detellier qui a bien voulu accepter la direction de cette thèse. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour ses conseils, ses encouragements et l'aide qu'il m'a apportée.

Je tiens également à remercier mes collègues de travail : Dr. Sadok Letaief, Dr. Guillaume De Fontaine et Tamer El Bokl pour leurs conseils et leurs aides.

Mes remerciements vont aussi au Drs Glenn Facey et Andrew Zlotorzynski.

Je présente mes remerciements à ma famille pour leurs encouragements. Plus particulièrement à mon mari, Elmiloud, pour son appui et ses encouragements. C'est à lui que je dédie cette thèse.

## Résumé

Les deux minéraux argileux, la montmorillonite-sodium et l'hectorite-sodium d'une part, et la magadiite d'autre part sont des phyllosilicates respectivement de la famille des smectites et des polysilicates lamellaires qui présentent la propriété de pouvoir échanger les cations sodiums, situés dans leur espace interlamellaires avec les protons pour former leur acide correspondant par le traitement à l'HCl. L'utilisation de la méthode de déconvolution pour les spectres de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de la montmorillonite et l'hectorite a pour but d'identifier les différents environnements du silicium en fonction de la concentration de l'acide utilisé.

Le greffage covalent des molécules organosilane (3-Chloropropyltriméthoxysilane, 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane et N-[3-(triméthoxysilane) propyl] éthylènediamine) sur les groupements silanols de la région interlamellaire de la forme protonée des phyllosilicates menant à la formation de nouveaux matériaux, a été réalisé.

Le 1, 8-octanediol a été condensé sur les groupements silanols de la magadiite. Les ions sodiums ont d'abord été échangés par des ions dodécyltriméthylammonium avant de procéder au greffage covalent du diol sur les sites hydroxyles de l'entre-couche.

Les différents matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge (IR), par analyse thermogravimétrique (ATG) et par résonance magnétique nucléaire (RMN  $^{29}\text{Si}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ ).

# TABLE DES MATIERES

<b>Remerciements</b>	i
<b>Résumé</b>	ii
<b>Table des matières</b>	iii
<b>Liste des figures</b>	vii
<b>Liste des tableaux</b>	xi
<b>Liste des symboles et des abréviations</b>	xii
<b>CHAPITRE 1 : Introduction</b>	<b>1</b>
1.1. Phyllosilicates	1
1.1.1. Phyllosilicates 1:1	4
1.1.2. Phyllosilicates 2 :1	4
1.1.3. Polysilicates lamellaires	6
1.2. Réactions d'intercalation	6
1.3. Réactions de greffage	7
1.4. Applications des phyllosilicates	8
1.4.1. Applications environnementales	8
1.4.2. Catalyse	9
1.4.3. Autres applications	10
1.5. Objectif de la recherche	10
<b>CHAPITRE 2. Description des minéraux utilisés</b>	<b>12</b>
2.1. Smectites	12
2.1.1. Classification des smectites	12
2.1.1.1. Les smectites dioctaédriques	12
2.1.1.1.1. Montmorillonite	13
2.1.1.2. Les smectites trioctaédriques	13
2.1.1.2.1. Hectorite	14

2.1.2. Purification des smectites	15
2.1.3. Chimie des smectites	16
2.1.3.1. Échange ionique	16
2.1.3.2. Intercalation des molécules organiques	16
2.1.3.3. Réactions de greffage	17
2.2. Polysilicates lamellaires	17
2.2.1. Introduction et historique	17
2.2.2. Minéralogie	17
2.2.3. Synthèse	18
2.2.4. Chimie des polysilicates lamellaires	18
2.2.4.1. Propriété de l'espace interlamellaire	19
2.2.4.2. Échange ionique	19
2.2.4.3. Intercalation des molécules organiques polaires	19
2.2.4.4. Greffage covalent	20
2.2.5. Modèles structuraux de la magadiite	20
<b>CHAPITRE 3. Description des Techniques de caractérisation</b>	<b>23</b>
3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	23
3.2. Analyses thermiques gravimétrique (ATG) et différentielle (ATD)	27
3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide	28
3.3.1. RMN du <sup>29</sup> Si	28
3.3.2. RMN du <sup>13</sup> C	32
3.4. La spectroscopie infrarouge (IR)	33
<b>CHAPITRE 4. Modifications de deux minéraux de type Smectites</b>	<b>37</b>
4.1. Purification des smectites	37
4.1.1. Méthode	37
4.1.2. Caractérisation	39

4.2. Etude de l'acidification des smectites	47
4.2.1. Montmorillonite	48
4.2.2. Hectorite	58
4.3. Greffage covalent des smectites	65
4.3.1. H-argiles	65
4.3.1.1. Préparation	65
4.3.1.2. Caractérisation	65
4.3.2. Greffage covalent de 3-Chloropropyltriméthoxysilane avec H-Montmorillonite et H-Hectorite	71
4.3.2.1. Préparation	71
4.3.2.2. Caractérisation	71
4.3.3. Fonctionnalisation de la montmorillonite et l'hectorite greffée	79
4.3.3.1. Préparation	79
4.3.3.2. Caractérisation	79
4.3.4. Greffage covalent de 3-Mercatopropyltriméthoxysilane avec H-Montmorillonite et H-Hectorite	87
4.3.4.1. Préparation	87
4.3.4.2. Caractérisation	87
4.3.5. Greffage covalent de N-[3-(triméthoxysilyl)propyl] éthylènediamine H-Hectorite	97
4.3.5.1. Préparation	97
4.3.5.2. Caractérisation	97
 <b>CHAPITRE 5. Synthèse hydrothermale et fonctionnalisation de la Magadiite</b>	 101
5.1. Synthèse et caractérisation de la Magadiite	101
5.1.1. Synthèse	101
5.1.2. Caractérisation	102
5.2. L'acide polysilicique : H-magadiite	107
5.2.1. Titration de Na-magadiite avec HCl 0.1 M	107

5.2.1.1. Caractérisation	109
5.3. Réactions d'intercalation et d'échange ionique	113
5.3.1. Intercalation du N-méthylformamide (NMF) et du diméthylsulfoxyde (DMSO)	113
5.3.2. Échange ionique des ions sodium avec le dodécyltriméthylammonium	116
5.4. Réactions du greffage de la magadiite	122
5.4.1. Réaction de silylation	122
5.4.1.1. Préparation	122
5.4.1.2. Caractérisation	123
5.4.2. Condensation du diol	126
5.4.2.1. Préparation	126
5.4.2.2. Caractérisation	127
5.4.2.3. Étude de la stabilité thermique du diol-magadiite	133
<b>Conclusion</b>	<b>138</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>140</b>

## Liste des figures

1.1	Représentation de la structure des couches des phyllosilicates type 1:1	4
1.2	Représentation de la structure des couches des phyllosilicates type 2:1	5
2.1	Représentation schématique de la structure des smectites	14
3.1	Principe de la diffraction des rayons X	24
3.2	Diagramme schématique d'un diffractomètre de rayons X de poudre	25
3.3	Schéma de principe expérimental d'un échantillon en rotation par rapport à l'angle magique $\theta = 54^{\circ}44'$	30
3.4	Représentation schématique de la séquence d'impulsion de la technique MAS (magic angle spinning)	30
3.5	Représentation schématique de la séquence de polarisation croisée à l'angle magique (CP-MAS)	31
3.6	Domaines spectraux électromagnétiques	34
4.1	Diffractogramme des rayons X de poudre de la montmorillonite- $\text{Na}^+$ purifiée (Na-SWy-2) (* : Quartz)	40
4.2	Diffractogramme des rayons X de poudre de l'hectorite purifiée monoionique (Na-SHCa-1) (* : Quartz)	40
4.3	Spectre infrarouge de la Montmorillonite	42
4.4	Spectre infrarouge de l'hectorite	42
4.5	Spectre RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de la montmorillonite	44
4.6	Spectre RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de l'hectorite	44
4.7	Thermogramme de la montmorillonite	46
4.8	Thermogramme de l'hectorite	46
4.9	Diffractogrammes des rayons X de la montmorillonite acidifiée par HCl à des concentrations de a) 0.1, b) 0.25, c) 0.5, d) 1, e) 2, f) 2.5, j) 3 et h) 5M)	49
4.10	Spectres infrarouge de la montmorillonite acidifiée par HCl à des concentrations de a) 0.1, b) 0.25, c) 0.5, d) 1, e) 2, f) 2.5, j) 3 et h) 5M)	51

4.11	Spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) la montmorillonite et la montmorillonite acidifiée avec des concentrations de b) 0.5, c) 1, d) 2, e) 3 et f) 5M de HCl	53
4.12	Représentation schématique des différentes unités structurales des espèces de silicate dans le cas idéal	55
4.13	Spectres de déconvolution RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de la montmorillonite et la montmorillonite acidifiée avec de concentrations de 0.5, 1, 2, 3 et 5M de HCl	56
4.14	Diffractions des rayons X de l'hectorite acidifiée par HCl à des concentrations de a) 0.1, b) 0.15, c) 0.25 et d) 5M)	59
4.15	Spectres infrarouge de l'hectorite (Na-SHCa-1) et l'hectorite acidifiée (H-SHCa-1) acidifiée par HCl (0.1, 0.25 et 5M	60
4.16	Spectres infrarouge de l'hectorite acidifiée par HCl à des concentrations de (0.1, 0.15, 0.25 et 5M)	61
4.17	Spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ de a) l'hectorite (Na-SHCa-1) et b) l'hectorite acidifiée par HCl (0.1M)	62
4.18	Spectres de déconvolution de la RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de l'hectorite (Na-SHCa-1) et l'hectorite acidifiée (H-SHCa-1) avec HCl 0.1M	64
4.19	Diffractions des rayons X de H-montmorillonite et H-hectorite	67
4.20	Spectres infrarouge de a) H-montmorillonite et b) H-hectorite	68
4.21	Spectres du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) H-montmorillonite et b) H-hectorite	69
4.22	Thermogrammes de a) H-montmorillonite et b) H-hectorite	70
4.23	Diffractions des rayons X de a) H-SWy-2 b) Cl-SWy-2 c) H-SHCa-1 et d) Cl-SHCa-1 (* : Quartz)	74
4.24	Spectres infrarouge de a) Cl-SWy-2 et b) Cl-SHCa-1	75
4.25	Thermogrammes de : a) H-SWy-2, b) Cl-SWy-2, c) H-SHCa-1 et d) Cl-SHCa-1	76
4.26	Spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) Cl-SWy-2 et b) Cl-SHCa-1	77
4.27	Spectres RMN du $^{13}\text{C}$ CP-MAS de a) Cl-SWy-2 et b) Cl-SHCa-1	78
4.28	Diffractions des rayons X de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1	82
4.29	Spectres infrarouge de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1	83
4.30	Thermogrammes de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1	84

4.31	Spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1	85
4.32	Spectres RMN du $^{13}\text{C}$ CP-MAS de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1	86
4.33	Diffractionogrammes des rayons X de a) H-SWy-2 b) MPTMs-SWy-2 c) H-SHCa-1 et d) MPTMs-SHCa-1	90
4.34	Spectres infrarouge de a) MPTMs-SWy-2 et b) MPTMs-SHCa-1	91
4.35	Thermogrammes de a) MPTMs-SWy-2 et b) MPTMs-SHCa-1	92
4.36	Spectres RMN du $^{13}\text{C}$ CP-MAS de a) MPTMs-SWy-2 et b) MPTMs-SHCa-1	93
4.37	Spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) MPTMs-SWy-2 et b) MPTMs-SHCa-1	94
4.38	Spectres de déconvolution RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) Na-SWy-2, b) H-SWy-2 et c) MPTMs-SWy-2	95
4.39	Spectres de déconvolution RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) Na-SHCa-1, b) H-SHCa-1 et c) MPTMs-SHCa-1	96
4.40	Diffractionogrammes des rayons X de a) H-SHCa-1 et b) TMsPED-SHCa-1	99
4.41	Spectre infrarouge de TMsPED-SHCa-1	99
4.42	Spectre RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de TMsPED-SHCa-1	100
4.43	Spectres RMN du $^{13}\text{C}$ CP-MAS de a) TMsPED-SHCa-1 et b) TMsPED pure	100
5.1	Diffractionogramme des rayons X de poudre de la magadiite	103
5.2	Spectre infrarouge de la magadiite	103
5.3	Spectre RMN du $^{29}\text{Si}$ de la magadiite obtenu par la méthode de l'angle magique (MAS)	105
5.4	Modèle structural de la magadiite tel que proposé par Pinnavaia et col. <sup>70</sup>	105
5.5	Thermogramme de la magadiite	106
5.6	Courbe de titrage de la magadiite avec HCl 0.1M	108
5.7	Représentation schématique de l'acidification de la magadiite	108
5.8	Diffractionogramme des rayons X de poudre de la H-magadiite	110
5.9	Spectre infrarouge de la H-magadiite	110
5.10	Spectre RMN du $^{29}\text{Si}$ de la H-magadiite obtenu par la méthode de l'angle magique (MAS)	112

5.11	Thermogramme de la H-magadiite	112
5.12	Diffractionogramme des rayons X de NMF/H-magadiite	115
5.13	Diffractionogramme des rayons X de DMSO/H-magadiite	115
5.14	Diffractionogramme des rayons X de DTMA-magadiite	118
5.15	Spectre infrarouge de DTMA-magadiite	118
5.16	Spectre RMN du $^{13}\text{C}$ CP-MAS de DTMA-magadiite	119
5.17	Thermogramme de DTMA-magadiite	120
5.18	Spectre RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de DTMA-magadiite	121
5.19	Diffractionogrammes des rayons X de a) Na-magadiite, b) H-magadiite et c) TMSPED-magadiite	123
5.20	Spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) Na-magadiite, b) H-magadiite et c) TMSPED-Magadiite	125
5.21	Diffractionogrammes des rayons X de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite et c) Diol-magadiite	127
5.22	Spectres infrarouge de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite et c) Diol-magadiite	128
5.23	Spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite et c) Diol-Magadiite	130
5.24	Thermogrammes de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite et c) Diol-magadiite	131
5.25	Spectres RMN du $^{13}\text{C}$ CP-MAS de a) DTMA-magadiite, b) Diol pure et c) Diol-Magadiite	132
5.26	Thermogrammes de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite, c) Diol-magadiite et d) Diol-magadiite chauffé à 250°C (3heures)	134
5.27	Spectre RMN du $^{13}\text{C}$ CP-MAS de diol-magadiite chauffé à 250°C	136
5.28	Spectre RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de diol-magadiite chauffé à 250°C	136
5.29	Diffractionogramme des rayons X du diol-magadiite chauffé à 250°C	137

## Liste des tableaux

1.1	Classification des phyllosilicates (S.L représente les polysilicates lamellaires)	3
4.1	Déplacements chimiques de la RMN du $^{29}\text{Si}$ pour différentes unités structurales des espèces de silicate	55
4.2	Résultats de la déconvolution des spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de la Montmorillonite acidifiée à des concentrations de 0.5, 1, 2 et 3M	57
4.3	Résultat de la déconvolution du spectre RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de la Montmorillonite acidifiée avec une concentration de 5 M	57
4.4	Résultats de la déconvolution des spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) Na-SWy-2, b) H-SWy-2 et c) MPTMs-SWy-2	95
4.5	Résultats de la déconvolution des spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de a) Na-SHCa-1, b) H-SHCa-1 et c) MPTMs-SHCa-1	96

## Symboles et abréviations

AgNO <sub>3</sub>	Nitrate d'argent
ATG	Analyse thermogravimétrique
CEC	Capacité d'échange cationique
CP	Polarisation croisée
CP-MAS	Polarisation croisée à l'angle magique
d <sub>001</sub>	Distance interlamellaire
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMSO/H-magadiite	Magadiite acidifiée et intercalée par du Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
DTG	Analyse thermique différentielle
DTMA	Dodecyltriméthylammonium
DTMA-magadiite	Magadiite intercalée par du dodecyltriméthylammonium
H-hectorite	Hectorite acidifiée
H-magadiite	Magadiite acidifiée
H-montmorillonite	Montmorillonite acidifiée
IR	Infrarouge
KBr	Bromure de potassium
MAS	Rotation à l'angle magique
MPTMs	Mercaptopropyltriméthoxysilane
N	Nombre d'Avogadro
NaCl	Chlorure de sodium
Na-SHCa-1	Hectorite sodique
Na-SWy-2	Montmorillonite sodique
NMF	N-méthylformamide
NMF/H-magadiite	Magadiite acidifiée et intercalée par du N-méthylformamide
Q <sup>3</sup>	(SiO) <sub>3</sub> <u>Si</u> -OH, (SiO) <sub>3</sub> <u>Si</u> -ONa ou bien (SiO) <sub>3</sub> <u>Si</u> -OAl

Q <sup>4</sup>	(SiO) <sub>4</sub> <u>Si</u>
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SHCa-1	Hectorite de san Bernadina, Californie
S <sub>i</sub>	Surface interne
SWy-2	Montmorillonite de Wyoming (USA)
T	Transmittance

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1. Phyllosilicates

Les silicates sont des composés cristallins dans lesquels les cations ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ..) sont associés aux anions  $\text{O}^{2-}$ . Parmi eux, on trouve les phyllosilicates qui présentent une particularité supplémentaire, la présence de groupements  $\text{OH}^-$ . Les phyllosilicates sont construits à partir de la combinaison de deux unités structurales, un tétraèdre d'oxygène-silice et un octaèdre d'hydroxyl-oxygène-aluminium. La structure des phyllosilicates est organisée en plans donnant des plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace. Il existe plusieurs types de phyllosilicates en fonction du nombre de couches associées : Les phyllosilicates formés par l'assemblage d'une couche octaédrique avec une couche tétraédrique (type 1 :1) ou deux couches tétraédriques (une de chaque côté : type 2 :1). Selon que le feuillet 1 :1 ou 2 :1 est électriquement neutre ou possède une charge négative, la structure cristalline n'aura pas ou possèdera une couche interlamellaire.

Le tableau 1.1 montre la classification des phyllosilicates <sup>1</sup>, qui ont été subdivisés selon la nomenclature internationale de l'Association Internationale Pour l'Étude des Argiles (AIPEA), en des groupes et en des sous groupes, en fonction de leur structure et de leur constitution chimique, à l'exception des polysilicates lamellaires qui sont introduits dans ce travail comme un troisième type de phyllosilicates. Ces minéraux sont subdivisés en trois types généraux : le type 1 :1, 2 :1 et les polysilicates lamellaires. Ces types diffèrent les uns des autres par la structure de leurs couches qui sont constituées de deux types de feuillets. Lorsqu'un feuillet octaédrique est lié à un feuillet tétraédrique, l'assemblage résultant est une couche 1 :1 <sup>2</sup>, comme c'est le cas dans la kaolinite <sup>2</sup> constituée d'une couche octaédrique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'une couche tétraédrique de  $\text{SiO}_2$ . La structure dite de type 2 :1 lorsqu'un feuillet octaédrique est liée à deux feuillets tétraédriques, comme c'est le cas dans les smectites (montmorillonite, hectorite,..) le talc et la pyrophyllite constitués

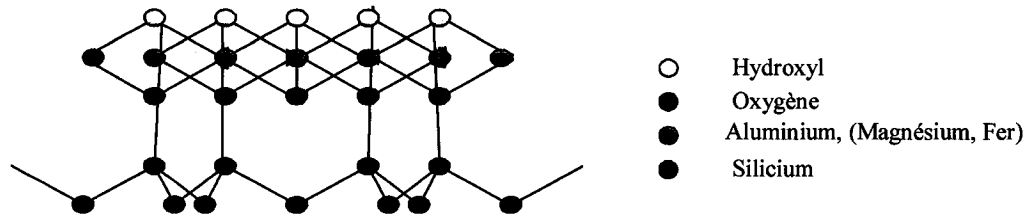
d'une couche octaédrique d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  ou bien  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre deux couches des  $\text{SiO}_2$ . Les polysilicates lamellaires sont composés des couches tétraédriques de  $\text{SiO}_2$ .

Type de couche	Espace interfoliaire	Groupe	Sous-groupe	Espèces
1 :1	Sans H <sub>2</sub> O ou bien H <sub>2</sub> O seulement	Serpentines- Kaolins	Serpentines	Chrisotile, lizardite, amésite, berthierine, .....
			Kaolins	Kaolinite, dickite, nacrite, alloysite
2 :1	Sans	Talc- pyrophyllite	Talcs	Talc, Willemseite
			pyrophyllites	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
	Cations hydratés échangeables	Smectites	Saponites	Saponite, hectorite, sauconite, etc...
			Montmorillonites	Montmorillonite, beidellite, nontronite etc..
		Vermiculite	Vermiculites dioctaédraux	Vermiculite dioctaédrique
			Vermiculites trioctaédraux	Vermiculite trioctaédrique
	Cations non hydratés	Mica vrai	Mica vrai dioctaédrique	Phlopite, biotite, lépidolite, annite etc...
			Mica vrai trioctaédrique	Muscovite, illite, glauconite, tobelite
	Feuillet d'hydroxyde	Chlorites	Chlorite trioctaédrique	Clinochlore, chamosite
			Chlorite dioctaédrique	Dobassite
Chlorite di, trioctaédrique			Cokeite, sudoite	
S.L	Cations hydratés	Polysilicates lamellaires	----	Magadiite, kenyaite, kanemite, illerite
	Sans ou bien H <sub>2</sub> O seulement	Acides polysiliciques	----	sillhydrite

**Tableau 1.1.** Classification des phyllosilicates (S.L représente les polysilicates lamellaires)

### 1.1.1. Phyllosilicates 1 :1

La famille des phyllosilicates de type 1:1 comporte des minéraux tels que la kaolinite (dioctaédrique) et la lizardite (trioctaédrique). Leur structure cristalline peut être construite par une couche octaédrique reliée à la couche tétraédrique par les oxygènes libres des tétraèdres (figure 1.1). La distance séparant deux feuilletts 1 : 1 voisins est déterminée par l'épaisseur de l'ensemble couche tétraédrique plus couche octaédrique (théoriquement :  $2.11 + 2.15 = 4.26 \text{ \AA}$ ) auquel s'ajoute l'épaisseur de l'espace interlamellaire. La distance interfoliaire de la kaolinite est égale à  $7.15 \text{ \AA}$ , celle de la lizardite à  $7.25 \text{ \AA}$ . Leur espace interlamellaire ne contient pas des molécules d'eau à cause des fortes liaisons hydrogènes des groupes hydroxyles des deux couches adjacentes. Ces minéraux sont donc dits non expansibles.



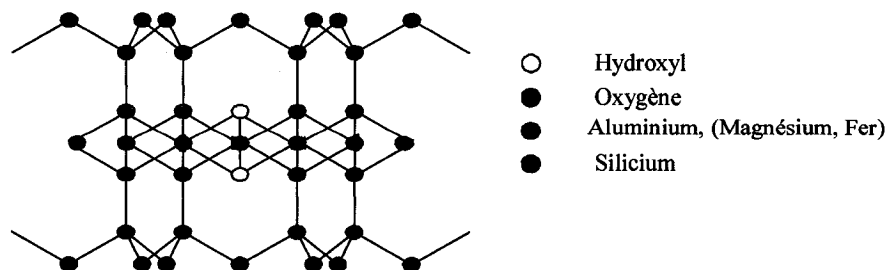
**Figure 1.1.** Représentation de la structure des couches des phyllosilicates type 1:1

### 1.1.2. Phyllosilicates 2 :1

Les phyllosilicates de type 2:1 comportent les groupes des smectites, micas, vermiculites, talcs et les chlorites. Deux types de couches sont à la base de l'organisation de ce type de phyllosilicates. On retrouve d'une part la couche tétraédrique formée de quatre atomes d'oxygène et d'autre part la couche octaédrique dont les sommets sont constitués par six atomes d'oxygène dont quelques uns peuvent être liés à un atome d'hydrogène formant des groupes hydroxyles (figure 1.2). Au niveau des couches tétraédriques, on rencontre principalement les ions  $\text{Si}^{4+}$ . Au niveau des couches octaédriques on rencontre des ions comme  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Ces minéraux sont dits dioctaédriques si les ions trivalents comme  $\text{Al}^{3+}$  n'occupent que  $2/3$  des sites. Ces

minéraux sont dits trioctaédriques si les ions divalents occupent 3/3 des sites de la couche. Par exemple, la montmorillonite est un phyllosilicate dioctaédrique de type 2 : 1 avec les ions  $Al^{3+}$  comme cation prédominant dans les sites octaédriques, d'autre part l'hectorite est un phyllosilicate trioctaédrique de type 2 : 1 avec les ions  $Mg^{2+}$  qui occupent la majorité des sites octaédriques. Les couches tétraédriques et octaédriques forment des plans distincts et sont reliées les uns des autres par des atomes d'oxygènes communs. L'assemblage de ces deux types de couches est l'origine de la structure feuilletée caractéristique des phyllosilicates <sup>3</sup>.

Une caractéristique des phyllosilicates de type 2 : 1 consiste en substitutions isomorphes entre cations qui peuvent avoir lieu par remplacement de quelques ions par d'autres ions différents. Pour les minéraux dioctaédriques (ex : montmorillonite) on assiste au remplacement d'ions  $Al^{3+}$  par des ions divalents comme  $Mg^{2+}$ . Au niveau des sites tétraédriques, les ions  $Si^{4+}$  peuvent également être remplacés par des ions trivalents ou divalents. Ces substitutions ont pour effet de créer un excès de charges négatives au niveau des couches, cette charge étant compensée par l'adsorption de contre-ions comme  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  ou bien  $K^+$  au niveau de l'espace interlamellaire. Le groupe pyrophyllite-talc caractérisé par une substitution isomorphe nulle ou faible, donc par une couche de type 2 : 1 non chargée, est exempté des cations interlamellaires. Les minéraux du groupe micas sont caractérisés par une grande substitution isomorphe. Ils ont des cations ( $K^+$ ) non hydratés entre les couches, difficilement échangeables. Les groupes de smectites et vermiculites sont caractérisés par une substitution modérée et ont des cations dont le degré d'hydratation varie avec l'humidité. Enfin le groupe des chlorites est caractérisé par une grande substitution, et a des feuillets hydroxyles dont l'espace interlamellaire est positivement chargé.



**Figure 1.2.** Représentation de la structure des couches des phyllosilicates type 2:1

### **1.1.3. Polysilicates lamellaires**

Les polysilicates lamellaires incluant la magadiite, kenyaite, makatite, kanemite, silidrite et l'ilerite sont des composés purement siliceux ayant une charge négative compensée par des ions sodiums dans l'espace interlamellaire. L'adsorption de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire est due au fait que la molécule H<sub>2</sub>O est polaire, de ce fait, elle oriente son dipôle négatif vers les cations. Ces cations peuvent s'échanger contre d'autres ions présents en solution, c'est pourquoi on parlera de cations échangeables. En présence d'un acide dilué les ions sodiums sont échangeables avec les hydrogènes formant ainsi les acides siliciques correspondants, qui sont moins expansibles par rapport au smectites à cause de fortes liaisons hydrogènes des couches adjacentes.

Dans cette étude nous nous intéressons uniquement aux phyllosilicates hydratés de type 2:1, du groupe des smectites (montmorillonite et l'hectorite) et les polysilicates lamellaires (magadiite).

Afin de préparer de nouveaux matériaux technologiquement intéressants à partir des phyllosilicates, il existe différentes manières de les modifier (Par intercalation des espèces organiques ou inorganiques, intercalation des cations inorganiques : les argiles à piliers, préparation des matériaux hybrides par voie sol-gel, préparation des nanocomposites avec les polymères....), parmi elles, les réactions d'intercalation et les réactions de greffage ont attiré l'attention des chercheurs.

### **1.2. Réactions d'intercalation**

L'intercalation est l'insertion réversible d'une substance étrangère entre les couches lamellaires des minéraux de telle sorte que la structure du composé lamellaire soit maintenue. Des travaux sur l'intercalation des molécules organiques telles que les amines, les ions alkylammoniums<sup>4</sup> et des polymères dans les espaces interlamellaires des phyllosilicates ont été rapportés, soit par intercalation directe de la molécule invitée dans les espaces interlamellaires soit par la méthode indirecte, par remplacement de la première molécule intercalée par une deuxième molécule. Nous présentons quelques

exemples de matériaux qui ont été synthétisés à partir des phyllosilicates ayant subi des réactions d'intercalations. Notons par exemple, l'intercalation de polymère et l'incorporation des solvants organiques dans l'entrecouche de la magadiite <sup>5-8</sup>. Les intercalations entre les polymères et les phyllosilicates de type 1 : 1 et 2 : 1 ont été étudiés <sup>9-11</sup>. Les phyllosilicates possèdent aussi des propriétés d'échange ionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété de composés organiques suite à l'échange ionique des ions alcalins des phyllosilicates par les ions alkylammonium <sup>12</sup>, pouvant former des matériaux microporeux. [Notre étude portera sur l'intercalation du diméthylsulfoxyde (DMSO), de la N-méthylformamide (NMF) et l'échange ionique du chlorure de dodécyltriméthylammonium (DTMA) avec les ions sodiums du polysilicate lamellaire (magadiite)].

### 1.3 Réactions de greffage

Les réactions de greffage sont des réactions pour lesquelles des espèces étrangères adsorbées forment des liaisons covalentes avec les groupements fonctionnels des composés lamellaires. La majorité des travaux effectués sur ce type de réactions implique les groupes de réactifs suivants : les silanes (alkylsilanes et chlorosilanes), les alkoxydes métalliques, les alcools et les diols. Des réactions menant à la formation de liaisons covalentes entre les fonctions silanols des couches des phyllosilicates et différents composés tels que le 3-chloropropyltriméthoxysilane ( $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$ ); le triméthylchlorosilane ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$ ) et l'hexaméthylidisilane ( $([\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ ) <sup>13-15</sup> ont été réalisées. Notons que récemment les réactions de greffage d'alkoxysilane et d'organosilane ont été effectuées sur les différents types de phyllosilicates <sup>12, 16-20</sup>. Les groupements hydroxyles jouent un rôle important dans ces divers types de réactions.

Nous proposons dans cette étude d'appliquer la condensation du diol sur les groupements silanols de la magadiite et le greffage covalent de molécules organosilanes sur deux argiles de type smectites gonflantes 2 : 1 (montmorillonite et l'hectorite), et avec un polysilicate lamellaire (magadiite)

## **1.4. Applications des phyllosilicates**

L'intercalation ou le greffage des composés dans les espaces interlamellaires des phyllosilicates, donne lieu à la formation de nombreux matériaux utiles, utilisables dans l'environnement (adsorbant des polluants), la catalyse (craquage dans l'industrie du pétrole : transformations des hydrocarbures dans le processus de raffinage du pétrole et d'autres procédés caractéristiques de la pétrochimie) et dans d'autres domaines (Pharmacie, céramique, peinture, polymères, support de catalyseurs, le processus de séparation des gaz....).

La section suivante présente quelques applications importantes des phyllosilicates.

### **1.4.1 Applications environnementales**

Durant les dernières décennies, l'environnement a subi de nombreuses pollutions dues à des tests nucléaires, à des accidents (accident de Chernobyl), à des guerres et à des rejets des déchets industriels. La pollution se retrouve dans les eaux, l'air, les sols et les sédiments.

Une des causes principales de la dégradation de l'environnement est la présence des métaux lourds et des déchets nucléaires.

De nombreuses recherches portent sur la synthèse de produits organiques et inorganiques, permettant la réduction des polluants. Dans les dernières décennies l'utilisation des pesticides et les herbicides a généré un grand intérêt pour comprendre l'effet de ces composés sur l'environnement <sup>21-22</sup>. Le développement de nouveaux adsorbants inorganiques pour réduire les polluants tels que la dioxine <sup>23</sup> et les composés aromatiques <sup>24, 25</sup> fait l'objet de plusieurs recherches. Les argiles greffées ont été testées comme adsorbants de métaux lourds en solution aqueuse. <sup>13</sup>

Les argiles constituent certainement le groupe le plus vaste de composés lamellaires naturels. Elles sont utilisées dans divers domaines scientifiques et technologiques. En particulier les argiles minérales possèdent des propriétés intéressantes telles que : finesse, surface spécifique, stabilité mécanique et variété des propriétés extérieures et structurales. Grâce à ces propriétés, les argiles minérales jouent un rôle naturel primordial

dans la décontamination des sols. Le coût joue aussi un rôle important dans l'utilité et la commercialisation de ces argiles.

L'adsorption des métaux lourds par ces argiles se fait au niveau de la surface, dans les tunnels et dans les espaces interlamellaires. Cependant, la nature chimique et la structure des pores déterminent généralement la capacité d'adsorption des argiles<sup>26</sup>.

Les sites des déchets nucléaires sont nombreux dans le monde, les quantités les plus élevées se trouvant aux U.S.A et en Russie. Ces sites contiennent des composantes radioactives.

Le césium est l'une des composantes les plus importantes des pertes de radiations nucléaires. Notamment, il émet les rayons gamma et bêta. Il est très soluble dans l'air et il se manifeste facilement dans l'environnement.

La compréhension de l'interaction du Cs avec les argiles minérales est nécessaire pour remédier à ce problème. Il est bien connu que les réactions d'échange ionique se produisent principalement entre les ions de Cs et une série d'argiles minérales telles que les silicates lamellaires (ex. Smectites)<sup>27,28</sup>.

#### **1.4.2 Catalyse**

La catalyse solide hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines d'application de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus largement utilisés sont de type alumino-silicates et des oxydes métalliques. Les argiles constituent une classe de solides poreux importants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Les smectites acidifiées sont utilisées pour les transformations d'hydrocarbures dans le processus de raffinage du pétrole<sup>29</sup>. La grande utilisation des argiles dans la catalyse est sous forme d'argiles à piliers. Ces composés ont des propriétés acides remarquables et une grande sélectivité que leur donne leur structure poreuse<sup>30</sup> ainsi qu'une grande surface interne. Les argiles ont été utilisées en catalyse pour les réactions d'oxydation et l'alkylation des composés aromatiques<sup>31,32</sup>.

### 1.4.3 Autres applications

D'autres applications sont possibles, par exemple les processus de séparation (séparation des gaz). Les organoargiles ont été utilisés pour la séparation des gaz par chromatographie gazeuse<sup>33-35</sup>. Les membranes à base d'argiles dispersées dans des matrices de polymères ont été aussi utilisées pour la séparation des gaz<sup>36,37</sup>.

### 1.5 Objectif de la recherche

Ce travail présente la préparation de matériaux organo-inorganiques à base de phyllosilicates lamellaires greffés par des molécules organiques fonctionnelles. Le plan de notre recherche comprendra deux parties. La première est l'acidification de deux argiles de type smectites et leur modification par greffage de quelques organosilanes, la deuxième partie est la synthèse hydrothermale et la fonctionnalisation de la magadiite. En examinant la littérature, on remarque que bien des travaux sur les réactions de greffage ont été effectués sur différents composés. A ce sujet, les molécules les plus étudiées ayant été greffées sont des silanes (alkylsilanes et chlorosilanes), les alkoxydes métalliques, les alcools et les diols. Des réactions menant à la formation de liaisons covalentes entre les groupements silanols des couches des phyllosilicates et différents composés tels que le 3-chloropropyltriméthoxysilane, le triméthylchlorosilane l'hexaméthylidisilane<sup>13-15</sup> et d'autres, ont été réalisées. L'objectif principal de cette étude est donc d'élargir la chimie des phyllosilicates lamellaires greffés par des molécules fonctionnelles pour préparer de nouveaux matériaux qui pourront être utiles dans l'environnement. Notre travail commence par le greffage d'une molécule (3-chloropropyltriméthoxysilane) qui a été déjà rapporté précédemment dans la littérature<sup>13</sup>. Par la suite, nous proposons la purification de deux argiles de type smectites (montmorillonite et l'hectorite) sous leur forme sodique, puis la transformation de ces minéraux sous leur forme protonée par traitement à l'acide chlorhydrique, et enfin leur greffage de la même manière par de nouvelles molécules N-[3-(triméthoxysilyl) propyl] éthylène diamine et le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane. D'autre part, nous proposons la préparation de la magadiite par synthèse hydrothermale, en suivant la même procédure décrite dans la

littérature <sup>62, 79, 85, 86</sup>. Par la suite, le greffage d'une nouvelle molécule N-[3-(triméthoxysilyl) propyl] éthylène diamine sur la magadiite préalablement acidifiée par HCl, et la condensation de 1, 8-octanediol sur les groupements hydroxyles de la magadiite seront présentés.

La caractérisation des différents matériaux doit être faite par DRX, IR, ATG et RMN <sup>29</sup>Si et <sup>13</sup>C.

## Chapitre 2

### Descriptions des minéraux utilisés

#### 2.1. Smectites

Les smectites sont les phyllosilicates les plus utilisés et la majorité des travaux effectués est faite sur ces minéraux argileux. L'origine du mot smectite dérive du grec "smectos", qui veut dire savon. Ce sont des silicates lamellaires de type 2 : 1. Ils possèdent une structure expansible et un excès de charge négative. La charge totale de couche dans les smectites se situe entre 0.2 et 0.6 par unité  $O_{10}(OH)_2$ <sup>1</sup>. Les smectites constituent la principale classe des argiles gonflantes. La structure de ces argiles est constituée par des octaèdres d'alumine pris en sandwich entre des tétraèdres de silice<sup>38</sup>. La représentation schématique de la structure des smectites est montrée sur la figure 2.1. Les couches portent une charge négative nette qui est compensée par la présence de cations échangeables dans l'espace interlamellaire qui contient également des molécules d'eau.

##### 2.1.1 Classifications des smectites

Les différentes classes des smectites diffèrent les uns des autres par la charge des couches, le type de cation et de site que celui-ci occupe dans les couches. La nature du feuillet octaédrique divise les smectites en sous groupes dioctaédriques et trioctaédriques.

###### 2.1.1. 1es smectites dioctaédriques

Les smectites dioctaédriques sont des minéraux argileux dont les sites octaédriques sont remplis à environ les 2/3 par des cations trivalents tels que  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ .

## Montmorillonite

La montmorillonite est l'une des argiles que nous avons choisi d'utiliser pour mener diverses études. C'est une smectite dioctaédrique provenant du Wyoming (USA) connue sous le nom SWy-2. Compte tenu des substitutions et les ions compensateurs, on peut proposer la formule générale pour la montmorillonite comme suit<sup>30</sup> :



La montmorillonite possède la propriété d'adsorber des molécules d'eau dans son espace interlamellaire. La présence de l'eau entraîne une augmentation de l'espace interlamellaire. L'espacement basal peut varier de 9.6Å en l'absence d'eau à 12.5Å pour une couche de molécule d'eau.

La montmorillonite présente une surface interne importante évaluée à 50 m<sup>2</sup>/g<sup>30</sup>, une capacité d'échange cationique (CEC) importante de 76 meq/100 g<sup>30</sup>. La densité de charge, exprimée en charge par surface disponible peut être calculée à partir de S<sub>i</sub> et CEC :

$$\text{Densité de charge} = (1000 \times S_i) / (\text{CEC} \times N) \quad N = \text{nombre d'Avogadro}$$

$$\text{On obtient pour la montmorillonite : } 1 \text{ charge} / 135 \text{ \AA}^2 \text{ (0.69 charge/nm}^2\text{)}$$

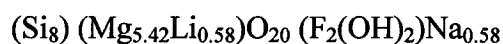
### 2.1.1.2. Les smectites trioctaédriques

Les smectites trioctaédriques sont des minéraux argileux pour lesquels les ions divalents occupent l'ensemble des sites de la couche octaédrique. Ils peuvent être subdivisés sur la base du type de cation du site octaédrique<sup>39</sup>. L'hectorite représente un type des smectites trioctaédriques avec des charges octaédriques prédominantes provenant de la substitution du magnésium par les cations Li<sup>+</sup>.

## Hectorite

L'argile utilisée provient de Missouri-Columbia (USA). L'hectorite est une smectite trioctaédrique avec une structure qui peut être comparée avec celle du talc, dans laquelle se produit une substitution partielle des ions  $Mg^{2+}$  par des ions  $Li^+$ , et des groupements hydroxyles associés aux cations en coordination octaédrique par des ions fluorure. Elle apparaît sous forme de lamelles extrêmement minces mais bien définies. Il s'agit d'une argile qui présente un pourcentage relativement élevé de carbonates.

La formule minéralogique proposée <sup>30</sup> est la suivante :



La charge par maille varie entre 0.6 et 0.7 <sup>40</sup>, la capacité d'échange cationique est de l'ordre de 44 meq/100 g et la surface interne  $S_i$  est de l'ordre de  $95 \text{ m}^2/\text{g}$  <sup>30</sup>.

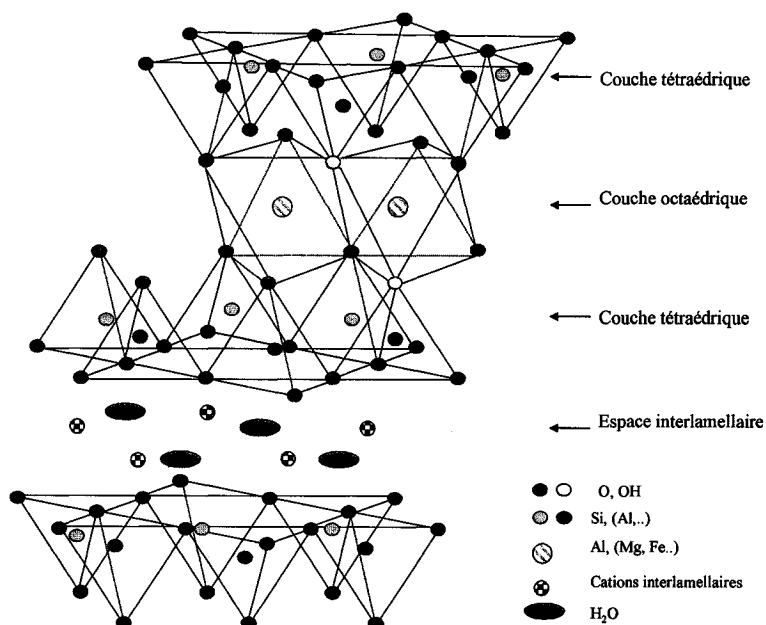


Figure 2.1. Représentation schématique de la structure des smectites

### 2.1.2. Purification des smectites

La purification des argiles est une étape essentielle pour les libérer des ciments qui les englobent et d'autres impuretés qui peuvent être présents (Carbonates, matières organiques...). Le processus de purification dépend de la nature des impuretés existantes dans les différentes argiles. Ce traitement peut se faire selon la procédure générale suivante :

- Le traitement par le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) concentré si l'argile contient des impuretés organiques. L'excès de  $H_2O_2$  peut être éliminé par chauffage modéré dans un bain-marie.
- Un traitement par une solution de NaOH 0.1M jusqu'à un pH de 10 pour une défloculation totale de l'argile.
- Un traitement par une solution de HCl 1M jusqu'à un pH de 3.5 pour détruire les carbonates.
- Lavage avec l'eau désionisée pour éliminer les ions chlorures et pour avoir une argile en suspension (dispersée)
- La suspension défloculée est laissée au repos jusqu'à sédimentation des grosses particules.
- Conversion de l'argile purifiée en argile monoionique, avec une solution saturée de NaCl par exemple. Ce traitement est répété plusieurs fois jusqu'à un échange complet
- La suspension argileuse est placée dans des sacs de dialyse afin d'éliminer les électrolytes par diffusion de ceux-ci dans le milieu environnant.
- Séchage dans l'étuve à une température inférieure à  $60^\circ C$  ou bien par lyophilisation.

### **2.1.3. Chimie des smectites**

#### **2.1.3.1. Échange ionique**

Les smectites peuvent subir des réactions d'échange des cations interlamellaires ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ..) avec d'autres ions de tailles diverses en solution. L'adsorption de ces cations conduit à la formation de nouveaux matériaux (argiles organiques) avec des propriétés chimiques différentes. L'échange ionique avec des sels d'alkylammoniums crée une porosité stable dans les argiles et change aussi la nature hydrophile de surface de ces argiles en une surface hydrophobe <sup>41, 42</sup>. Les argiles organiques obtenues peuvent être utilisées comme adsorbants des molécules organiques non polaires en solution <sup>43, 44</sup> et dans des applications d'adsorption/séparation des gaz.

#### **2.1.3.2. Intercalation des molécules organiques**

La forme monoionique sodique des argiles favorise l'incorporation de molécules polaires dans leur espace interlamellaire. La solvation des molécules polaires permet leur remplacement par des molécules organiques telles que les amines, le diméthylsulfoxyde <sup>45</sup> etc... Les interactions entre les polymères et les smectites ont été utilisées dont le but d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des polymères par la formation de nouveaux matériaux (nanocomposites). Les smectites ont été utilisées pour préparer des conducteurs ioniques par l'intercalation du polyoxyde d'éthylène dans leur espace interlamellaire <sup>56-58</sup>. L'utilisation des smectites en catalyse implique des réactions d'intercalation par échange du contre-ion. L'introduction des cations inorganiques dans les argiles ne suffit pas pour créer une certaine stabilité car le dés-intercalation par échange cationique peut toujours survenir. La calcination du composé obtenu à des températures assez élevées (400-500 °C) est nécessaire pour former les argiles à piliers.

### **2.1.3.3. Réactions de greffage**

Plusieurs réactions menant à la formation de liaisons covalentes entre les fonctions silanols des couches des smectites et différents composés tels que les alcools et les amines ont été réalisées depuis les années 1950<sup>59, 60</sup>. De nos jours les réactions de greffage des argiles type smectites se poursuivent avec différents types de molécules organiques<sup>16, 17</sup>.

## **2.2 Polysilicates lamellaires**

### **2.2.1. Introduction et historique**

Les polysilicates lamellaires représentent la troisième classe des phyllosilicates. Ces composés purement siliceux sont rarement trouvés dans la nature à cause de la nécessité de certaines conditions alcalines exceptionnelles. La première découverte de polysilicate a été faite par Eugster en 1967 dans le lac Magadi au Kenya<sup>46</sup> d'où le nom de la magadiite et de la kenyaite. L'alcalinité élevée qui caractérise ce lac permettrait la solubilité de grande quantité de la silice qui précipiterait de nouveau sous forme de minéraux silicates cristallins<sup>46-48</sup>. Par la suite la magadiite et la kenyaite ont été trouvés en Oregon<sup>49</sup>, au Wyoming<sup>50</sup> et en Californie<sup>51</sup>. D'autres polysilicates ont été identifiés comme la makatiite<sup>52</sup>, la silhydrite<sup>53</sup> et la kanemite<sup>54</sup>. En 1952, l'octosilicate devient le premier polysilicate lamellaire préparé au laboratoire<sup>55</sup>.

### **2.2.2. Minéralogie**

Les polysilicates lamellaires se forment dans des milieux (lacs) caractérisés par une alcalinité élevée qui permet la dissolution de la silice<sup>46-48</sup>. La précipitation de cette dernière sous forme de minéraux silicates cristallins, dépend de la concentration des ions de la silice qui change par l'évaporation ainsi que par les précipitations de pluie qui diminuent la basicité du lac. La formation des polysilicates à partir de telles solutions peut être expliquée par la condensation des monomères de la silice ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) à l'état sol-gel

pour former des polymères tridimensionnels <sup>61</sup>. Cette formation dépend fortement des conditions naturelles des lacs, telle que la quantité d'eau, de silice, de base et de la nature des cations et des anions dans la solution <sup>62</sup>.

### **2.2.3. Synthèse**

Les polysilicates lamellaires peuvent être synthétisés en laboratoire par un simple procédé hydrothermal. L'octosilicate a été le premier polysilicate à être synthétisé par McCulloch en 1952 <sup>55</sup>. La préparation a été faite à partir d'un mélange de 15 : 3.6 : 30 de SiO<sub>2</sub> : NaOH : H<sub>2</sub>O dans une ampoule en pyrex scellée qui a été chauffée pendant quatre jours à une température de 100°C. En 1975, Lagaly <sup>41</sup> a préparé la magadiite de la même manière mais avec des rapports de 9 : 2 : 75 de SiO<sub>2</sub> : NaOH : H<sub>2</sub>O. Le mélange a été chauffé pendant quatre semaines à une température de 100°C. Avec le même procédé, la kenyaite a été synthétisée mais avec des changements dans les rapports SiO<sub>2</sub> : NaOH : H<sub>2</sub>O (17 : 1 : 354). Le mélange a été chauffé pendant trois mois à une température de 100°C <sup>46, 51</sup>.

Actuellement, la synthèse des polysilicates est toujours effectuée par le procédé hydrothermal. Des modifications s'effectuent sur les conditions expérimentales pour améliorer leur synthèse.

### **2.2.4. Chimie des polysilicates lamellaires**

Les polysilicates lamellaires ont été étudiés par plusieurs auteurs afin de les appliquer dans différents domaines tel que la catalyse et en adsorption <sup>18, 19, 63, 64</sup>. Les réactions les plus effectués sont l'échange ionique, l'intercalation des molécules organiques polaires et le greffage covalent.

Nous avons choisi pour ce travail la magadiite qui est l'un des silicates les plus utilisés parmi les autres polysilicates qui forment la famille.

#### **2.2.4.1. Propriété de l'espace interlamellaire**

L'espace interlamellaire des polysilicates lamellaires contient des molécules d'eau qui entourent les cations interfoliaires. L'eau se trouve sous deux formes soit physisorbée soit interlamellaire. L'adsorption d'eau dans l'espace interfolaire est due au fait que la molécule H<sub>2</sub>O est polaire; de ce fait, elle oriente son dipôle négatif vers les cations. Le nombre des couches d'eau dépend des facteurs tels que l'humidité relative du milieu, la charge des feuillets et la nature du cation. Dans la magadiite qui présente un espacement basal  $d_{001}$  de 15.5 Å, on trouve deux couches d'eau. La magadiite acidifiée présente soit une couche d'eau avec une valeur  $d_{001}$  de 13.5 Å, ou bien l'eau est absente avec une valeur  $d_{001}$  de 11.5 Å, à cause des fortes liaisons hydrogènes dans l'espace interlamellaire.

#### **2.2.4.2. Échange ionique**

Ce type de réaction est basé sur l'échange des cations interlamellaires des polysilicates avec d'autres cations comme les protons, les alkylammoniums et d'autres types de cations. L'échange ionique des ions sodium de la magadiite avec les protons pour former l'acide silicique correspondant a été parmi les premières réactions de ce genre pour les polysilicates lamellaires <sup>65</sup>. D'autre part, différents types d'alkylammonium, triméthylalkylammonium, diméthylalkylammonium et des dérivés d'alkylpyridinium ont été insérés dans l'espace interlamellaire de la magadiite par échange cationique <sup>66</sup>.

#### **2.2.4.3. Intercalation des molécules organiques polaires**

L'étude sur les premiers composés intercalés a été effectuée par Lagaly et Benek <sup>65</sup> avec l'acide silicique de la magadiite (H-magadiite). Le N-méthylformamide (NMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont les molécules les plus utilisées pour l'intercalation dans la H-magadiite. La propriété importante que doit avoir une molécule à intercaler dans l'espace interlamellaire des acides polysiliciques est la possibilité de briser les interactions hydrogène entre les fonctions silanols. Ceci peut être effectué si la molécule

a un moment dipolaire élevé (>3.5 debyes) et si elle possède des sites accepteurs de liaison hydrogènes<sup>67</sup>. Les bases qui ont des pKb < 9 telles que les dérivés pyridines et les alkylamines sont facilement intercalées<sup>67</sup>.

Ces intercalations présentent une étape essentielle pour les réactions de greffage de différents composés (ex : silanes) puisque l'expansion de l'espace interlamellaire rend les groupements hydroxyles plus accessibles pour ces réactions, en plus de l'aspect organophile généré dans la région interlamellaire qui facilite l'entrée des différentes molécules organiques.

#### **2.2.4.4. Greffage covalent**

Les premières réactions de greffage avec la H-magadiite ont été effectuées dans les années 1980, avec des molécules de triméthylchlorosilane  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{Cl}$ , de l'hexaéthylidisilazane  $([\text{CH}_3\text{CH}_2]_3\text{Si})_2\text{NH}$  et du chlorométhyl diméthylchlorosilane  $(\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{Cl})$ <sup>14,15</sup>. Ces molécules ont été greffées sur les groupements silanols de la H-magadiite qui est préalablement intercalée par le DMSO ou bien le NMF dans une solution de dioxane portée à un chauffage à reflux. D'autres molécules ont été greffées sur les groupements hydroxyles de la magadiite telles que l'octyltrichlorosilane<sup>12</sup>,  $\gamma$ -metacryloxypropylsilyl<sup>20</sup>, azobenzene<sup>12</sup>.

#### **2.2.5. Modèles structuraux de la magadiite**

La structure détaillée des polysilicates lamellaires reste inconnue à l'exception de celle de la makatite qui est connue avec précision<sup>68</sup>. La méthode conventionnelle des rayons X ne permet pas l'analyse de ces structures à cause de la petite taille des monocristaux de ces polysilicates. L'analyse par résonance magnétique nucléaire du silicium (<sup>29</sup>Si) est la méthode la plus utilisée pour la plupart des études. Plusieurs modèles structuraux de la magadiite ont été suggérés par des chercheurs basés sur cette technique (RMN du <sup>29</sup>Si). Quelques modèles suggérés pour la magadiite sont présentés ci-dessous :

### 2.2.5.1. Modèle de Schwieger et col. <sup>69</sup>

Ce modèle est basé sur les résultats de l'analyse par résonance magnétique nucléaire du <sup>29</sup>Si et sur la structure de la makatite. La structure connue de cette dernière <sup>68</sup> est composée des tétraèdres de silicates (SiO<sub>4</sub>) arrangés dans deux dimensions. Schwieger et col. ont proposé dans ce modèle que la magadiite soit composée d'un multiple de feuillets (3 feuillets) de makatite reliés ensemble. L'espacement basal calculé pour la magadiite par la base de ce modèle à une valeur de 19.14 Å.

### 2.2.5.2. Modèle de Pinnavaia et col. <sup>70</sup>

Le modèle de Pinnavaia suggère que la magadiite soit composée des couches qui sont constituées d'un double feuillet de tétraèdre de type Q<sup>4</sup> (Si(OSi)<sub>4</sub>) et 25 % des tétraèdres sont inversés pour former des sites tétraédriques de type Q<sup>3</sup> (HOSi(OSi)<sub>3</sub>). Le rapport relatif Q<sup>4</sup> : Q<sup>3</sup> a été mesuré par RMN du <sup>29</sup>Si, la valeur trouvée a été de 3 : 1 suggérant qu'un tétraèdre de silicate sur quatre est inversé dans chacune des couches.

### 2.2.5.3. Modèle de Rojo et col. <sup>71, 72</sup>

Ce modèle ressemble beaucoup à celui proposé par Pinnavaia et col.. La seule différence entre ces deux modèles est que la magadiite utilisée dans cette étude est naturelle comparée à l'autre qui a été synthétisée et que le rapport Q<sup>4</sup> : Q<sup>3</sup> a été trouvé à l'entour de 2 : 1. Ils ont conclu dans ce modèle qu'un tétraèdre sur trois est inversé.

### 2.2.5.4. Modèle de Brandt et col. <sup>73</sup>

Ce modèle ressemble à celui proposé par Schwieger, suivant lequel la magadiite est composée de trois feuillets de makatite reliés ensemble. Les résultats de la RMN du <sup>29</sup>Si a donné un rapport Q<sup>4</sup> : Q<sup>3</sup> de 2 : 1, mais comme dans le cas du modèle de Schwieger l'espacement basal de la couche calculé à partir de ce modèle est encore une fois supérieur à ce celui obtenu expérimentalement pour la magadiite.

### 2.2.5.5 Modèle de Graces et col. <sup>74</sup>

Ce groupe a proposé un modèle basé sur la structure du dachiardite (zéolite). La structure de la magadiite serait formée d'anneaux pentagonaux de tétraèdres de silicate reliés ensemble. Bien que l'espacement basal calculé à partir de ce modèle corresponde avec celui obtenu expérimentalement, ce modèle n'explique pas les résultats de la RMN du <sup>29</sup>Si, puisque le rapport relatif Q<sup>4</sup> : Q<sup>3</sup> est différent de la valeur 1 : 1.

A partir de tous les modèles proposés pour la magadiite, le modèle de Pinnavaia est le plus consistant avec toutes les données expérimentales obtenues.

## Chapitre 3

### Description des techniques de caractérisation

Ce chapitre présente les principales techniques utilisées pour caractériser les phyllosilicates, incluant la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$  et de  $^{13}\text{C}$  et la spectroscopie infrarouge.

#### 3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, ils sont caractérisés par des très courtes longueurs d'onde ( $0.1 < \lambda < 10 \text{ \AA}$ ). La diffraction des rayons X est une technique couramment utilisée pour obtenir des renseignements sur la structure cristalline des phases solides.

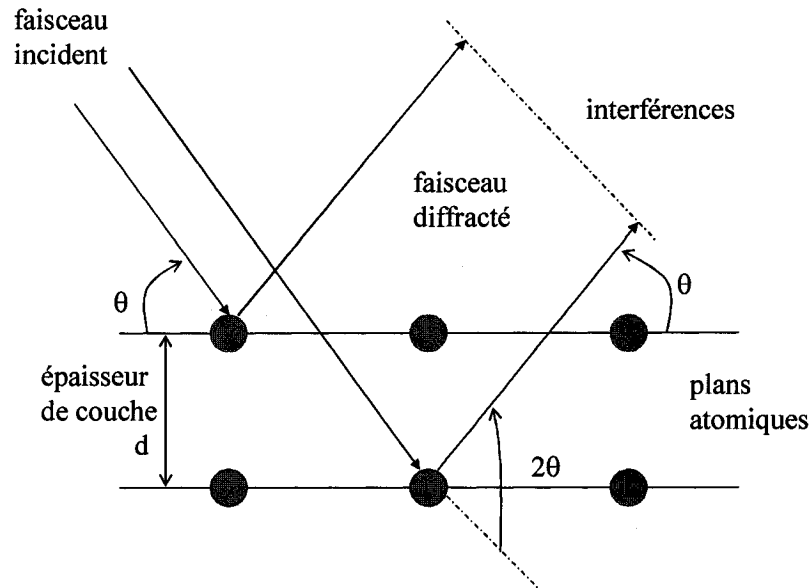
L'étude par diffraction des rayons X permet de caractériser les minéraux lamellaires, en se basant sur les valeurs de leur distance interlamellaire. Cette technique permet aussi à vérifier l'efficacité du traitement de purification et la cristallinité des matériaux utilisés par comparaison des spectres d'échantillon brut et purifié. Par ailleurs, l'analyse interférentielle des rayons X diffractés nous fournit un diagramme de diffraction caractéristique pour chaque espèce cristalline. Ce diagramme est sous forme d'un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure cristalline. En conséquence, les diffractogrammes des rayons X présentent principalement des raies de diffraction basales 00l et des bandes de diffraction bidimensionnelle 'hkl'. Généralement, l'identification des minéraux repose sur les réflexions basales qui correspondent aux distances interlamellaires d. En effet, la distance entre les plans, dans un cristal, peut être déterminée par la diffraction des rayons X. La valeur de cette distance est donnée par la Loi de Bragg:

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

avec :

n : nombre entier qui désigne l'ordre de la réflexion

$d$  : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h, k, l$   
 $\lambda$  : longueur d'onde caractéristique de la source des rayons X  
 $\theta$  : angle de diffraction



**Figure 3.1.** Principe de la diffraction des rayons X

Dans le cas des phyllosilicates constitués par des couches lamellaires, la diffraction des rayons X peut être utilisée pour déterminer la distance entre deux couches adjacentes, connue sous le nom de l'espacement basal ou bien la distance interlamellaire. Cette distance ( $d_{001}$ ) peut être calculée à partir de la relation  $d_{001} = \lambda/2\sin\theta$  avec  $n = 1$ . De la même façon, il est possible de calculer  $d_{002}$  avec la loi de Bragg, ou bien tout simplement la valeur de  $d_{002}$  est égale à la moitié de  $d_{001}$ . La valeur  $d_{001}$  peut être aussi calculée à partir de toutes les diffractions  $d_{00n}$  selon l'équation suivante :

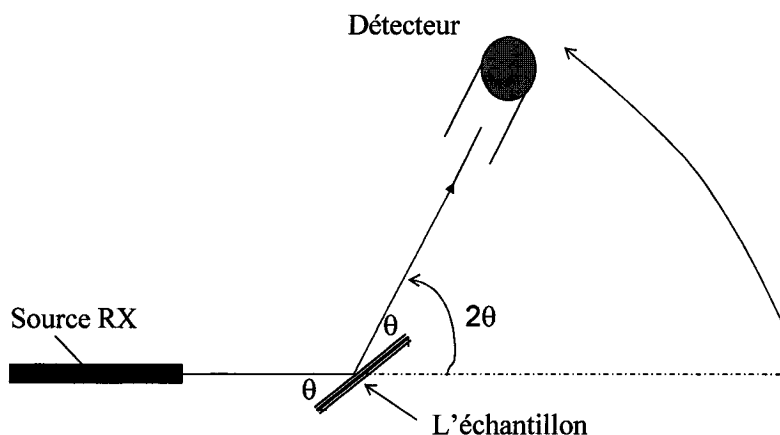
$$d_{001} = (d_{001} + 2d_{002} + 3d_{003} + 4d_{004} + \dots + nd_{00n}) / (1 + 2 + 3 + \dots + n)$$

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$

La distance  $d_{001}$  représente la périodicité entre les feuillets, c'est ce qui nous intéresse dans cette étude des phyllosilicates. Pour caractériser ces phyllosilicates qui sont sous forme de poudre, on utilise le diffractomètre de rayons X.

### Principe du diffractomètre

Le diffractomètre comprend une source de rayons X, un goniomètre qui mesure l'angle de diffraction et un détecteur qui mesure l'intensité des rayons X diffractés par l'échantillon qui est placé sur un support mobile et qui forme un angle  $\theta$  avec la source. Le porte échantillon et le détecteur tournent autour de l'axe du détecteur de telle sorte que lorsque l'échantillon tourne de  $\theta$ , le détecteur tourne de  $2\theta$  (figure 3.2). Le détecteur mesure l'intensité diffractée des rayons X en fonction de  $\theta$ , chaque pic correspond alors à une famille de plan hkl. Les spectres sont enregistrés sous forme d'intensité en fonction de  $2\theta$ .



**Figure 3.2.** Diagramme schématique d'un diffractomètre de rayons X de poudre

A l'aide du goniomètre ( $\theta$ - $2\theta$ ) on fait varier de la même valeur l'angle d'incidence  $\theta$  d'un faisceau de rayons X sur un échantillon et la position du détecteur de rayons X. On répète cette opération pour un grand nombre d'angles d'incidences. Ceci nous permet d'obtenir le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon qui représente l'intensité des rayons X diffractés par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon par l'application de la loi de Bragg.

## **Appareillage**

L'appareil utilisé pour caractériser les phyllosilicates est un modèle PHILIPS PW 3710, avec un tube en cuivre ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) et un générateur de 45 kV et 40 mA.

L'angle de balayage pour la plupart des diffractogrammes se situe entre  $2\theta = 2^\circ$  et  $2\theta = 90^\circ$ .

**Préparation des échantillons :** Pour leur caractérisation, les échantillons sont préparés soit sous forme de poudre, soit sous forme d'un film orienté. La méthode de préparation des échantillons en poudre est la plus utilisée. Le terme poudre signifie que les cristaux sont orientés d'une manière aléatoire dans l'échantillon. Environ 0.5g de particules fines sont disposées dans le porte échantillon de façon à obtenir une surface de poudre plane. Le porte échantillon est ensuite placé dans le passeur d'échantillons. Lors de l'analyse, l'échantillon tourne sur lui-même afin d'éviter toute incidence d'orientation de la poudre lors de sa mise en place dans le porte échantillon et le spectre DRX est enregistré. En ce qui concerne les échantillons orientés sont préparés en dispersant 25 à 35mg du minéral dans 1 à 2ml d'eau distillée et le mélange est bien agité afin d'assurer une suspension homogène. Ensuite, à l'aide d'une pipette pasteur, les gels résultants sont transférés sur des plaques de verre. Après séchage, on obtient un film orienté.

### **3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).**

#### **Principe**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui nous permet d'étudier les systèmes solides. Cette technique consiste à chauffer progressivement une petite quantité de l'échantillon à analyser. Elle permet d'enregistrer la variation de la masse de l'échantillon en fonction des cycles de température qui peuvent lui être appliqués. La température est le principal paramètre d'ou le nom thermogravimétrie. Les courbes thermiques obtenues dépendent de la structure du cristal, de la composition chimique du matériel et donc plus précisément de la nature minéralogique de cet échantillon<sup>75</sup>. Notons que la variation de la masse de certains matériaux est souvent due à la déshydratation (perte de l'eau), à la décomposition ou bien à l'oxydation. Cette technique est un outil qui nous permet de prédire la stabilité thermique des matériaux à des températures élevées, ainsi que de déterminer la composition des matériaux. Par ailleurs, cette technique est très utile pour l'étude des polymères et pour caractériser un grand nombre de matériaux inorganiques.

#### **Appareillage**

L'appareil que nous avons utilisé est un " SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA thermal analysis Instruments". Les échantillons sont soumis au chauffage de la température ambiante jusqu'à 1100 °C avec une vitesse de 10 °C/min sous un flux d'azote pour les smectites et un flux d'air pour la magadiite. La vitesse d'écoulement du gaz porteur est de 100 ml/min.

**Préparation de l'échantillon :** La masse d'échantillon à analyser est d'environ 10 à 20 mg. Le matériau est placé dans un porte échantillon en céramique d'une balance de précision. Cet porte échantillon est introduit dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant l'évolution de sa masse en fonction de la température d'une manière continue.

Les diagrammes d'analyse thermique (ATG) représentent la variation de la masse en fonction de la température.

### **3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide**

#### **3.3.1. RMN du $^{29}\text{Si}$**

De nombreux matériaux inorganiques incluant les silicates (ex : magadiite) et aluminosilicates (ex : Montmorillonite et l'hectorite) sont constitués par des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Le silicium est un élément abondant, dont l'isotope 29 possède des propriétés magnétiques intéressantes (spin nucléaire  $I = 1/2$ , l'abondance naturelle est de 4.7 % et la réceptivité par rapport au  $^{13}\text{C}$  est égale à  $2.09^{76}$ ). Ces caractéristiques importantes permettent d'étudier l'environnement des atomes Si dans ces matériaux par RMN. Les déplacements chimiques du noyau  $^{29}\text{Si}$  sont mesurés en utilisant le tetramethylsilane (TMS) comme référence, et sont situés dans le domaine de 0 à -150 ppm. Le temps de relaxation  $T_1$  de l'atome de silicium est très grand, de l'ordre de 5 à 150 secondes.

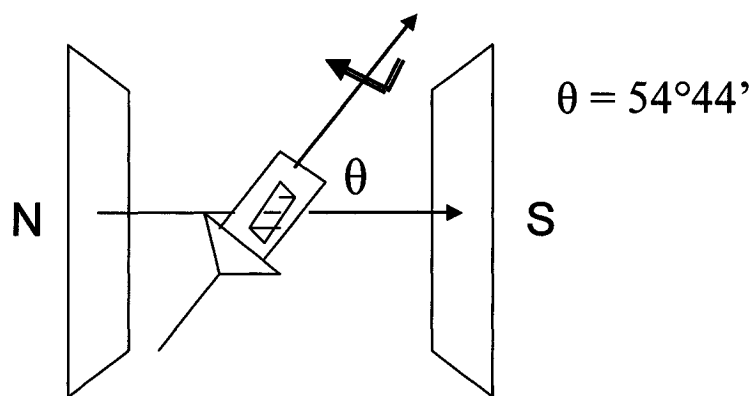
Les deux techniques RMN utilisées dans cette étude sont la RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS (Rotation à angle Magique de  $54^\circ 44'$  ``Magic Angle Spinning``) et la RMN du  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS (Polarisation Croisée à angle Magique).

#### **RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS (Rotation à angle Magique $54^\circ 44'$ )**

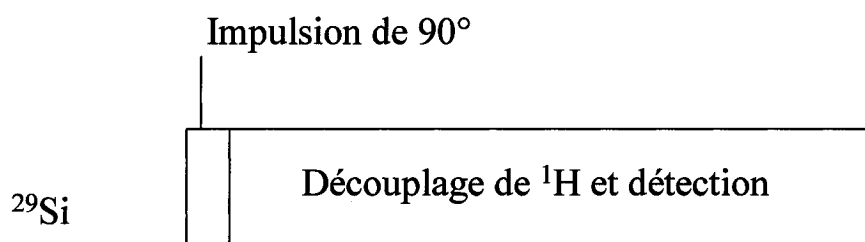
La résonance magnétique nucléaire MAS est très importante pour étudier la structure des composés à l'état solide, pour caractériser les matériaux polymères insolubles et réticulés ainsi que d'autres matériaux organiques/inorganiques insolubles. Cette technique est à la base des analyses à impulsion à l'état solide. En phase solide l'échantillon a un nombre de degrés de liberté très réduit comparé à la phase liquide, les interactions conservent leur caractère anisotrope et produisent un élargissement du spectre de résonance. Il est alors difficile de tirer des informations de ce spectre. Dans le cas des spins nucléaires  $I = 1/2$  ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,...), il est possible d'éliminer pratiquement entièrement ces élargissements par la rotation de l'échantillon autour de l'angle dit

magique ( $\theta = 54^\circ 44'$ ). La technique de la rotation à l'angle magique a pour but d'éliminer artificiellement ces interactions dans des échantillons solides et de diminuer l'anisotropie du déplacement chimique. La méthode consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné, d'un angle de  $54^\circ 44'$  par rapport à la direction du champ magnétique tel que  $3\cos^2\theta - 1 = 0$ . On peut alors éliminer toutes les interactions magnétiques qui ont une dépendance angulaire telles que l'anisotropie de déplacement chimique et les interactions dipolaires. Le terme de  $3\cos^2\theta - 1$  possède une valeur de zéro quand l'angle  $\theta$  prend la valeur de  $54^\circ 44'$ . La représentation schématique du principe expérimental d'un échantillon en rotation par rapport à l'angle magique  $\theta = 54^\circ 44'$  est illustrée à la figure 3.3. Notons que la vitesse de rotation doit être suffisamment grande comparée à la technique de polarisation croisée à l'angle magique (CP-MAS), généralement de plusieurs kHz. Il est donc plus aisé d'analyser le spectre obtenu qui est dit spectre à haute résolution à cause de ces bandes de résonances plus étroites. Dans le MAS nous appliquons tout simplement une impulsion magnétique à  $90^\circ$  pour exciter le noyau  $^{29}\text{Si}$  et le signal est acquis lors de la période de relaxation des atomes en enregistrant le mouvement de précession libre la FID (Free Induction Decay) (figure 3.4).

Cette méthode conduit à des spectres qui fournissent des informations quantitatives sur le nombre relatif d'atomes de silicium occupant les différents environnements<sup>77, 78</sup>. Ceci peut être obtenu par l'intégration des signaux des différents sites des atomes de  $^{29}\text{Si}$ . Pour pouvoir obtenir ces informations quantitatives il faut donner à l'atome des temps suffisants pour la relaxation complète, c'est-à-dire un temps de délai suffisant entre les impulsions successives.



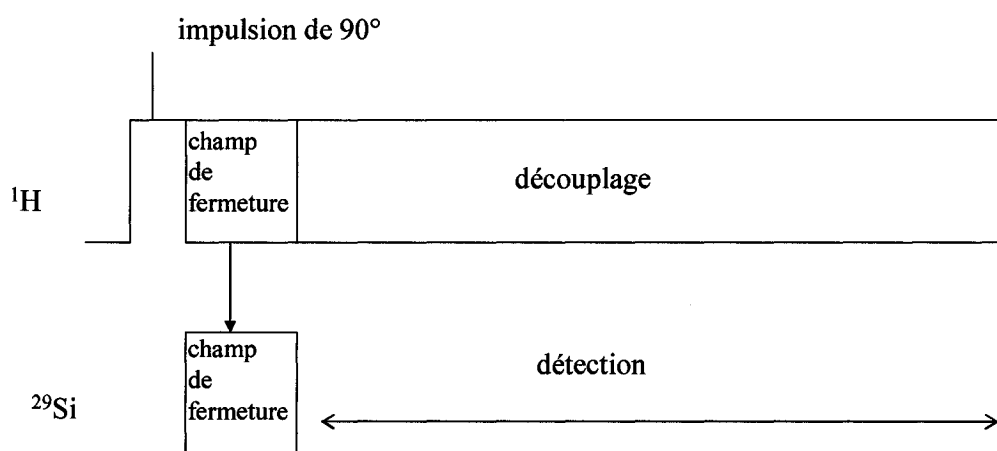
**Figure 3.3.** Schéma de principe expérimental d'un échantillon en rotation par rapport à l'angle magique  $\theta = 54^{\circ}44'$



**Figure 3.4.** Représentation schématique de la séquence d'impulsion de la technique MAS (magic angle spinning)

## RMN du $^{29}\text{Si}$ CP-MAS (Polarisation Croisée à l'Angle Magique)

Certains noyaux comme le proton possèdent une abondance élevée, par contre d'autres noyaux comme le silicium  $^{29}\text{Si}$  ont une abondance faible ainsi qu'un  $T_1$  (temps de relaxation longitudinale : interaction spin réseau) long. Ceci a pour conséquence un allongement très important du temps d'acquisition pour ce type de noyaux. La polarisation croisée (Cross-Polarisation) diffère de la méthode de rotation à angle magique (MAS) par le fait qu'elle permet la mise en évidence des atomes de silicium liés ou proches d'atomes d'hydrogène. Cette technique consiste à transférer la polarisation importante du noyau abondant  $^1\text{H}$  pour le noyau faiblement polarisé dans ce cas le  $^{29}\text{Si}$  (figure 3.5). Un transfert parfait peut améliorer l'intensité des signaux par rapport au bruit et diminuer le temps d'acquisition du spectre.



**Figure 3.5.** Représentation schématique de la séquence de polarisation croisée à l'angle magique (CP-MAS)

### 3.3.2. RMN du $^{13}\text{C}$

L'identification des phyllosilicates modifiés par intercalation des molécules organiques est basée sur la technique de la RMN du  $^{13}\text{C}$ , qui s'avère être un moyen important pour la caractérisation de ces nouveaux matériaux. La méthode utilisée est la polarisation croisée à l'angle magique (CP-MAS du  $^{13}\text{C}$ ), elle sera discutée dans la section suivante.

#### CP-MAS du $^{13}\text{C}$

Son principe est identique à celui de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS expliqué dans le paragraphe 3.3.1. Il permet le transfert de la magnétisation des protons aux carbones qui sont liés directement ou couplés avec des atomes d'hydrogène. La RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS aide à identifier les chaînes carbonées intercalées ou greffées dans l'espace interlamellaire des phyllosilicates. Les signaux des spectres obtenus par cette technique présentent une meilleure résolution du signal par rapport au bruit, comparant à ceux obtenus par RMN à l'angle magique (RMN  $^{13}\text{C}$  MAS).

#### Appareillage

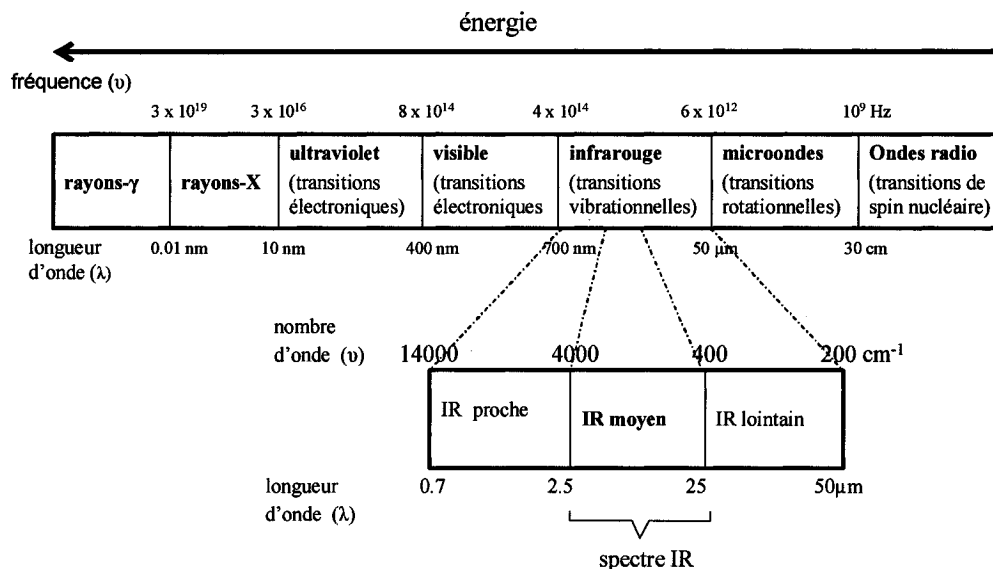
L'instrument utilisé est un spectromètre de marque Bruker ASX 200. Typiquement, une vitesse de rotation de 4kHz a été employée. La fréquence d'observation du noyau a été fixée à 50.32 MHz et le temps de contact à 2 s. Une impulsion de  $90^\circ$ , maintenue pendant 4  $\mu\text{s}$  a été appliquée. La sonde utilisée est de type "7 mm triple resolution".

### 3.4. La spectroscopie infrarouge (IR)

L'infrarouge (IR) est une spectroscopie d'absorption et une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques dans les laboratoires. C'est une méthode de caractérisation rapide et sensible à la plupart des molécules existantes. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature d'un composé et d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface. En plus son utilisation est simple et le coût de son instrumentation est accessible à un grand nombre de laboratoires de recherche.

#### Principe

L'absorption de radiation électromagnétique par une molécule induit une transition vibrationnelle lorsqu'il s'agit d'une radiation infrarouge. Le rayonnement IR est une radiation de nature électromagnétique et son domaine se trouve à des nombres d'ondes entre  $14000 \text{ cm}^{-1} > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$  situé entre la région visible et celle des microondes (figure 3.6). La fenêtre spectrale de l'infrarouge se décompose en trois parties: IR proche, IR moyen et IR lointain. Nous intéressons plus particulièrement au domaine d'infrarouge moyen (MIR) ( $4000 \text{ cm}^{-1} > \nu > 400 \text{ cm}^{-1}$ ), c'est la gamme de nombre d'onde généralement utilisée et qui correspond à des énergies faibles variants de 4 kJ/mol à 40 kJ/mol (soit des longueurs d'ondes de 2.5  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 3.6.** Domaines spectraux électromagnétiques

Cette région correspond aux transitions moléculaires de type vibration. Les radiations infrarouges de nombres d'ondes comprises entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. On peut illustrer simplement le principe de cette technique en considérant un dipôle (les extrémités de la liaison entre deux atomes) soumis à l'influence d'une onde électromagnétique. Ceci va provoquer alternativement l'éloignement puis le rapprochement des extrémités c'est-à-dire une vibration. Plus généralement, il existe deux types majeurs de vibrations : les élongations (stretching) et les déformations angulaire (bending). Ces dernières sont moins utiles que les élongations, mais elles jouent un rôle important dans certains groupes fonctionnels. Elles correspondent à une variation de l'angle formé entre deux liaisons ayant un atome en commun. On trouve deux types de déformations : dans le plan de la liaison ou hors du plan de la liaison. Par ailleurs, les nombres d'ondes d'élongation sont plus importants que les fréquences de déformation. Elles ont lieu quand les liens de la molécule sont excités d'un état fondamental au premier état d'énergie excitée et se divisent en élongations symétriques et antisymétriques. En général, les élongations asymétriques ont des fréquences plus élevées que les élongations symétriques. Pour un matériau de composition chimique et de structure donnée, correspond un ensemble de

bandes d'absorption caractéristiques qui permettent d'identifier ce matériau. L'analyse se fait à l'aide d'un spectromètre qui envoie un rayonnement IR sur l'échantillon et mesure les intensités d'absorption en fonction des longueurs d'ondes que le matériau absorbe. Les spectres IR se présentent sous forme d'une suite de bandes d'absorption dans le domaine  $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ . La position de ces bandes est présentée en unité de nombres d'ondes ( $\nu$ ) [ $\nu (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda_{(\mu\text{m})} \times 10^4$ ] exprimé usuellement en  $\text{cm}^{-1}$ . La grandeur portée en ordonnée étant la transmittance  $T = I/I_0$  ou bien l'absorbance  $A = \log I_0/I$ ,  $I$  étant l'intensité transmise par l'échantillon et  $I_0$  l'intensité initiale du rayonnement. Dans ce travail les intensités des bandes sont exprimées en absorbance. L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

\* informations qualitatives : Les longueurs d'onde (Nombres d'ondes) que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements présents dans le matériau. Il existe de nombreuses tables qui établissent les corrélations entre les fréquences d'absorption et les groupements fonctionnels organiques ou minéraux.

\* informations quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

## **Appareillage**

Le spectromètre utilisé pour faire les analyses est un "Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR E.S.P". Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'air sec. Le nombre de balayage utilisé pendant ces expériences est de 64 et la résolution est de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

## **Préparation des échantillons**

L'échantillon pur absorberait tout le signal infrarouge d'où la nécessité de préparer des échantillons dilués. La méthode des pastilles avec un mélange d'échantillon et d'un produit transparent aux IR (KBr) est utilisée dans le cas des produits sous forme de poudre. La pastille est préparée en broyant une quantité de 0.5 à 1 mg d'échantillon avec 100 mg de bromure de potassium (KBr) sec. Par la suite, le mélange est soumis à

une forte pression allant de 10000 à 15000 Psi (1Psi = 6.9 kpa ) afin d'obtenir une pastille transparente aux rayonnement IR.

## Chapitre 4

### Modifications de deux minéraux de type smectites

#### 4.1. Purification des smectites

Deux types de smectites sont utilisées durant cette étude : la montmorillonite sodique (SWy-2, fournit par la Source Clays Repository, University of Purdue) et l'hectorite (SHCa-1, fournit par la Source Clay Minerals Repository, University of Missouri-Columbia).

##### 4.1.1. Méthode

La procédure de purification utilisée pour ces argiles est celle qui est décrite précédemment <sup>79</sup>. La purification a été effectuée selon un processus à cinq étapes :

**1) Acidification :** Cette étape a pour objectif d'éliminer les carbonates de l'argile.

30 g de l'argile sont dispersés dans 400 ml d'eau désionisée sous une agitation vigoureuse pendant 18 heures à l'aide d'un barreau aimanté. Après agitation, la suspension argileuse est traitée par une solution de l'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1M) jusqu'à un pH de 10, puis est acidifiée jusqu'à un pH de 3.5 en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl 1M). Comme ce processus rend la solution épaisse, l'addition d'une quantité d'eau de 800 ml est nécessaire afin d'obtenir une solution agitable.

La suspension est centrifugée deux fois et rincée avec une solution diluée de HCl (pH=3.5). Par la suite, 800 ml d'eau a été ajoutée afin de disperser l'argile. La valeur du pH de la suspension est ensuite ajustée à 8 à l'aide de NaOH (0.1M).

**2) Sédimentation :** La sédimentation sert à sélectionner les particules de petites tailles, elle sert aussi à éliminer les minéraux plus denses (oxydes,..)

La suspension est laissée au repos pour permettre aux grosses particules de se déposer au fond du bécher. La partie supérieure du sédiment est siphonnée dans un erlenmeyer pour éviter la récupération des grandes particules qui se trouvent en bas. La

partie restante est redispersée dans 800 ml d'eau et la solution est à nouveau laissée au repos pour une nuit. Par la suite, la suspension au-dessus du sédiment est siphonnée et additionnée à la première fraction.

**3) Traitement par le chlorure de sodium NaCl :** Ce traitement permet un échange complet des ions sodium.

La suspension obtenue à la deuxième étape a été traitée par NaCl afin d'obtenir une argile monoionique.

La fraction fine de l'argile obtenue après sédimentation est acidifiée jusqu'à un pH de 3.5 en utilisant HCl (0.1M) pour s'assurer de la destruction totale des carbonates.

**4) Dialyse :** Cette technique consiste à éliminer les électrolytes par diffusion de ceux-ci dans le milieu environnant.

À partir de la suspension obtenue à l'étape précédente, le surnageant liquide a été éliminé et la suspension argileuse a été placée dans des sacs à dialyse puis plongée dans un bain d'eau déionisée. Cette dialyse s'étend sur plusieurs jours (8 à 12 jours). L'eau a été changée 3 à 4 fois par jour pour se débarrasser des ions  $\text{Cl}^-$  et cela a été vérifié en effectuant un test au nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ).

**5) Séchage :** Cette dernière étape consiste à évaporer l'eau.

Le séchage est effectué par évaporation d'eau dans l'étuve à une température de 60 °C pendant 8 jours.

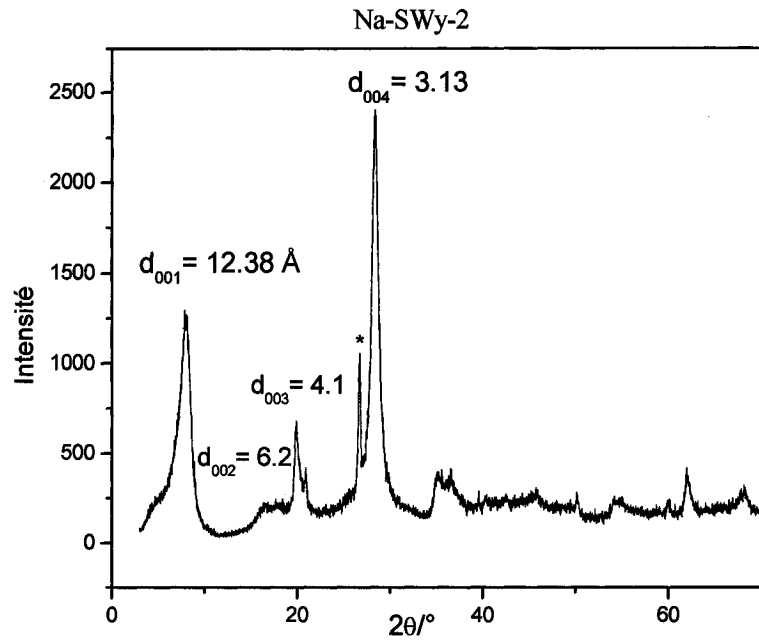
La caractérisation de ces argiles a été effectuée par diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$  MAS.

## 4.1.2. Caractérisation

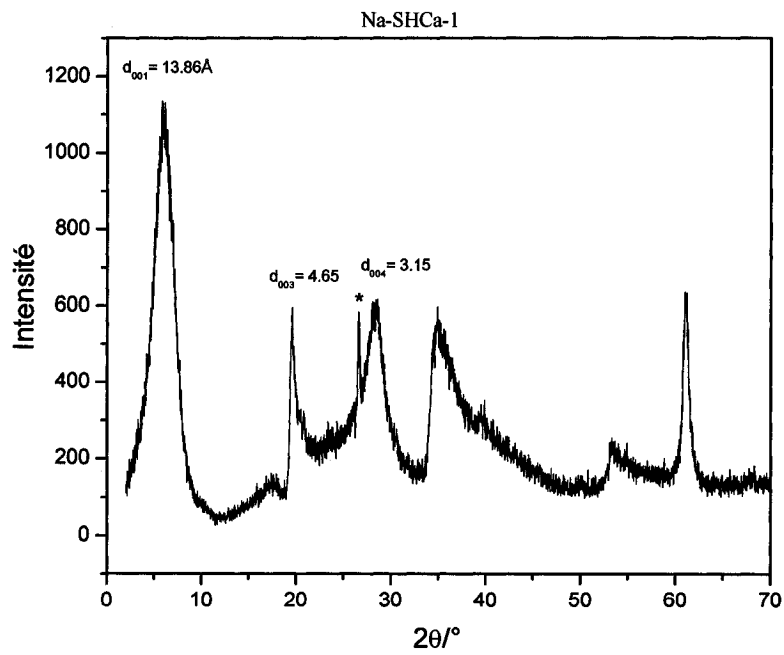
### 4.1.2.1 Caractérisation par les rayons X

Les deux smectites étudiées, sont des phyllosilicates de type 2:1 la montmorillonite SWy-2 (dioctaédrique) et l'hectorite SHCa-1 (trioctaédrique). L'étude par diffraction des rayons X a pour but de caractériser ces minéraux, en se basant sur leurs valeurs d'espacement basal, et de vérifier le degré de purification de ces argiles. Les spectres de diffraction des rayons X des deux argiles (figure 4.1 et 4.2) présentent une bonne cristallinité caractérisée par des pics intenses 001 et 004. Ces pics sont situés aux angles de diffraction  $2\theta = 7.9$  et  $28.5$  et  $2\theta = 6.4$  et  $28.2$  pour la montmorillonite et l'hectorite respectivement, ce qui correspond à des valeurs de  $12.38 \text{ \AA}$  et  $3.13 \text{ \AA}$  pour Na-SWy-2 et  $13.86 \text{ \AA}$  et  $3.15 \text{ \AA}$  pour Na-SHCa-1. Ce résultat est en accord avec les valeurs rapportées précédemment <sup>79, 80, 81</sup>. On peut constater la présence d'une faible quantité de quartz qui reste dans les argiles même après le processus de sédimentation. Notons également ici qu'aucune réflexion caractéristique de la présence du NaCl n'est observée, preuve que la dialyse a été correctement effectuée.

Les espacements basaux de SWy-2 et de SHCa-1 sont de  $12.38 \text{ \AA}$  et  $13.86 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à un espace interlamellaire de  $2.78 \text{ \AA}$  et  $3.69 \text{ \AA}$  résultant de l'eau interlamellaire. Les espacements basaux  $d_{001}$  dépendent du type du minéral, de la nature du cation dans l'espace interfoliaire et du degré d'hydratation de ces cations.



**Figure 4.1.** Diffractogramme des rayons X de poudre de la montmorillonite- $\text{Na}^+$  purifiée (Na-SWy-2) (\* : Quartz)

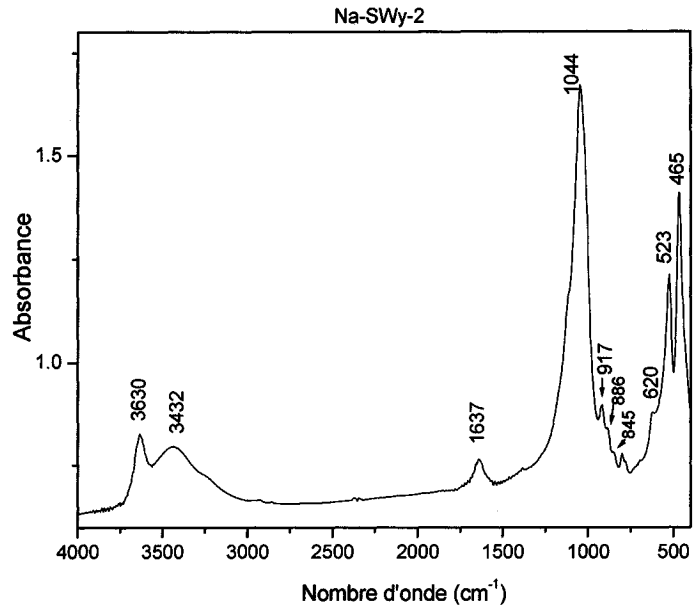


**Figure 4.2.** Diffractogramme des rayons X de poudre de l'hectorite purifiée monoionique (Na-SHCa-1) (\* : Quartz)

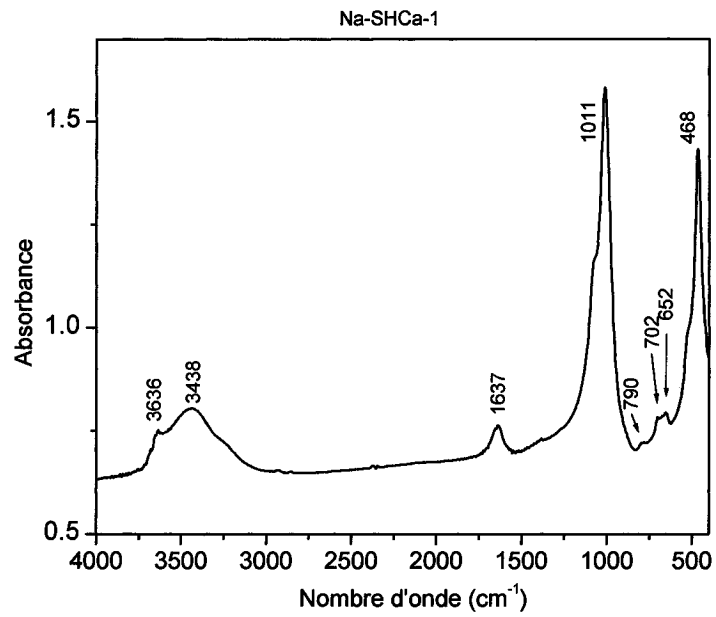
#### 4.1.2.2 Spectroscopie infrarouge

Cette technique d'analyse a pour but d'identifier les bandes caractéristiques de chaque argile. Le spectre infrarouge de la montmorillonite (figure 4.3) présente des bandes attribuées aux élongations des fonctions OH à  $3630\text{ cm}^{-1}$  appartenant aux groupements Si-OH, un large signal à  $3432\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'eau interlamellaire, la bande de déformation de l'eau (H-O-H) à  $1637\text{ cm}^{-1}$ , les vibrations d'élongation de la liaison Si-O à  $1044\text{ cm}^{-1}$ . On trouve ensuite les vibrations des liaisons metal-oxygène des cations de la couche octaédrique, Al, Fe et Mg :  $\text{Al}_2\text{OH}$  à  $917\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{AlFeOH}$  à  $886\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{AlMgOH}$  à  $845\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, on trouve la vibration perpendiculaire du cation octaédrique RO-Si à  $620\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-Al à  $523\text{ cm}^{-1}$  et Si-O-Si à  $465\text{ cm}^{-1}$  <sup>82</sup>.

Le spectre infrarouge de l'hectorite (figure 4.4) présente des signaux attribués aux étirements Si-O à  $1011\text{ cm}^{-1}$ , la bande Si-O hors du plan à  $702\text{ cm}^{-1}$ , la bande de liaison Si-O dans le plan à  $468\text{ cm}^{-1}$ , la bande de déformation  $\text{Mg}_3\text{OH}$  à  $652\text{ cm}^{-1}$ , la bande OH de déformation de l'eau à  $1637\text{ cm}^{-1}$  et les étirements des fonctions OH à  $3438\text{ cm}^{-1}$  et  $3636\text{ cm}^{-1}$  <sup>82</sup>.



**Figure 4.3.** Spectre infrarouge de la Montmorillonite

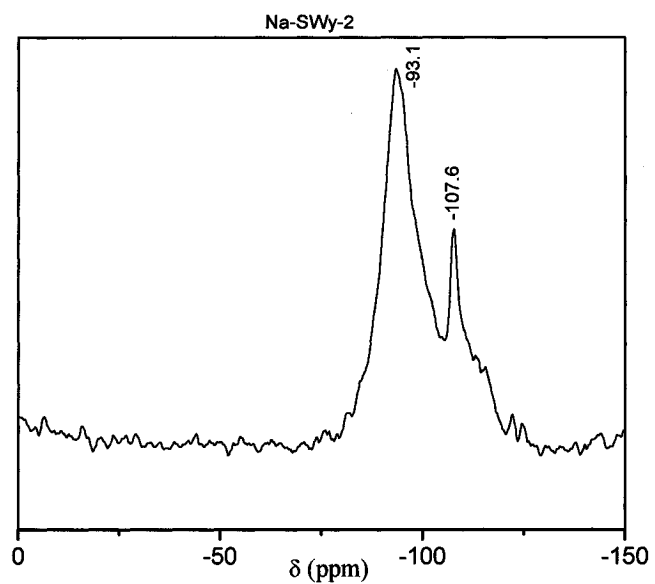


**Figure 4.4.** Spectre infrarouge de l'hectorite

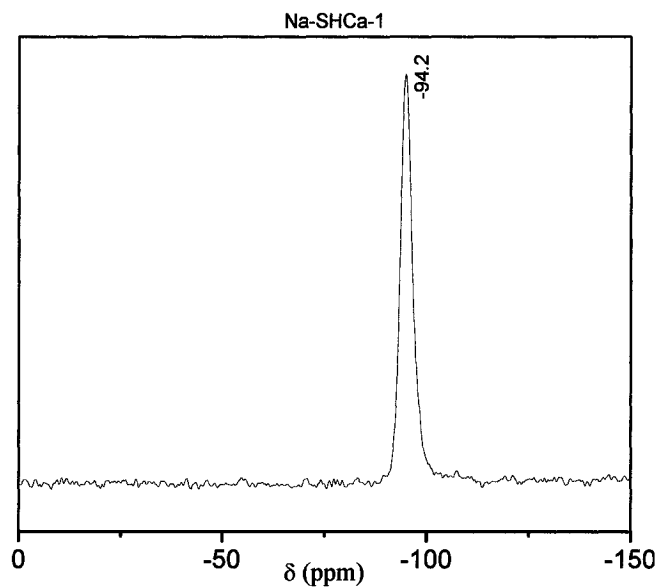
### 4.1.2.3 RMN du $^{29}\text{Si}$

Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  des deux argiles ont été enregistrés en utilisant la technique de rotation à angle magique. Pour les argiles, la population des atomes de silicium possède différents environnements. Dans le cas de la montmorillonite et l'hectorite le type de silicium présent est de type  $\text{Q}^3$  ( $(\text{SiO}_3)\underline{\text{Si}}\text{OAl}$ ) avec un peu d'impuretés présentes sous forme de quartz  $\text{Q}^4$  ( $(\text{SiO})_4\text{Si}$ ) dans le cas de la montmorillonite.

Les spectres résultants de cette analyse sont montrés sur la figure 3.5 pour la montmorillonite et la figure 3.6 pour l'hectorite. Le spectre de la montmorillonite présente un pic de type  $\text{Q}^3$  à -93.1 ppm, le même type de pic est présent dans le spectre de l'hectorite à -94.2 ppm. Le pic à -107.6 ppm est attribué au quartz  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  restant dans la montmorillonite <sup>17</sup>.



**Figure 4.5.** Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de la montmorillonite



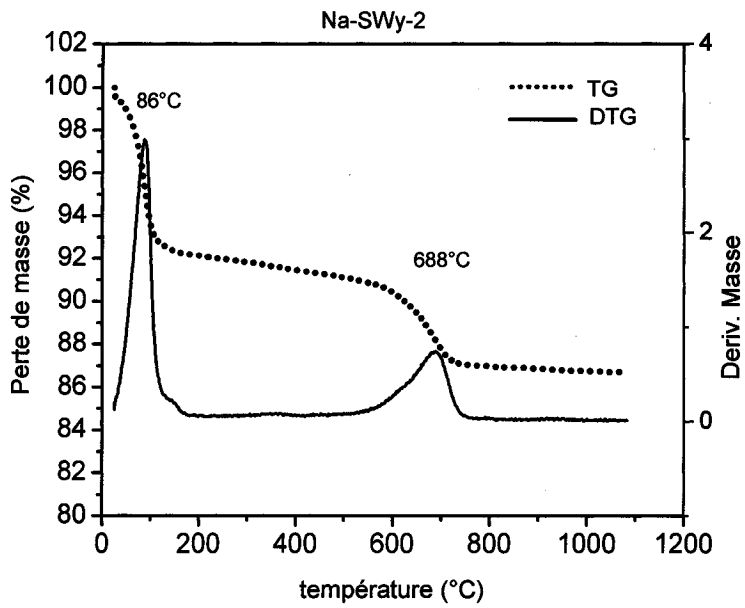
**Figure 4.6.** Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de l'hectorite

#### 4.1.2.4 Analyse thermogravimétrique

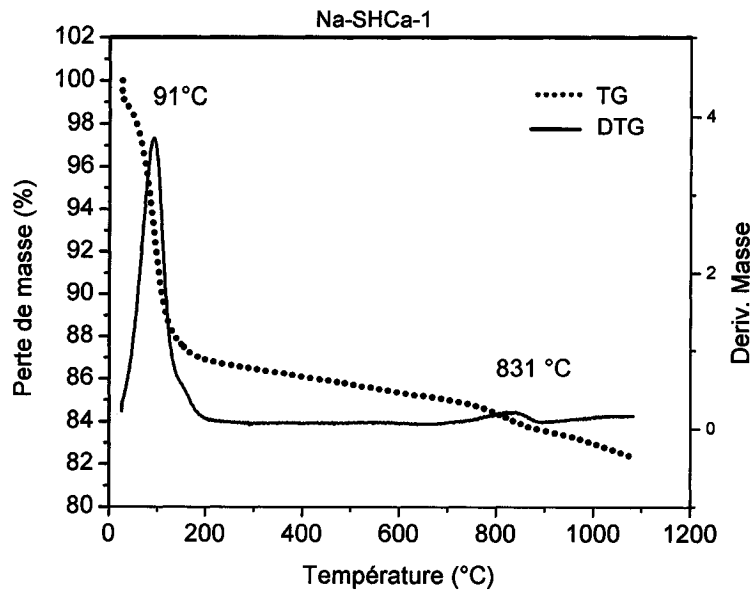
L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sous un flux d'azote de 20 °C /min et un chauffage de la température ambiante jusqu'à 1100 °C. Le but de cette analyse est de déterminer les domaines de stabilité thermique des argiles. Deux courbes sont présentées sur chaque graphique : la courbe thermogravimétrique (TG) et la courbe thermogravimétrique différentielle (DTG).

Le thermogramme de la montmorillonite est représenté sur la figure 4.7. La première perte de masse sur la courbe correspond à la déshydratation de la structure c'est-à-dire la perte de l'eau physisorbée à la surface et de l'eau interlamellaire. Cette perte de masse est d'environ 8,4 % entre 50 et 150 °C. La deuxième perte de masse d'environ 4,6 % est attribuée à un processus de déshydroxylation des fonctions Si-OH présentes dans la région interlamellaire de la montmorillonite ce qui est caractérisé dans la courbe de DTG par un pic à 688 °C<sup>16, 80</sup>.

La courbe de l'hectorite est représentée sur la figure 4.8. Selon l'allure de la courbe, la déshydratation est d'environ 14 % entre 60 °C et 180 °C. Ainsi la deuxième perte correspondant à la déhydroxylation représente environ 2,47 % de la masse et correspond à un pic à 830 °C sur la courbe de DTG<sup>80</sup>.



**Figure 4.7.** Thermogramme de la montmorillonite



**Figure 4.8.** Thermogramme de l'hectorite

## 4.2 Étude de l'acidification des Smectites

Le but du traitement acide des argiles sodiques (Na-argiles) par des solutions diluées de HCl, est d'augmenter le nombre des groupements silanols sur les surfaces externe/interne des argiles ainsi qu'aux extrémités des feuillets. Ceci a pour but de faciliter les réactions de greffage sur ces sites. La partie la plus rapide du processus de l'acidification des smectites est la substitution des cations alcalins par les protons<sup>17, 79, 80, 82</sup>. La deuxième étape consiste en une attaque de l'atome d'aluminium central des sites octaédriques et tétraédriques, ce qui conduit à son élimination de la structure. L'effet de l'attaque acide dépend du type de l'argile et des conditions de réaction, telles que la concentration et le type de l'acide (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>,...), le temps et la température utilisée. Dans cette étude les argiles purifiées SWy-2 et SHCa-1 ont été traitées par l'acide HCl. D'une part, la concentration de l'acide utilisée pour traiter la montmorillonite est plus élevée que celle utilisée dans le cas de l'hectorite, d'autre part, le temps employé pour traiter SWy-2 est plus long que celui utilisé dans le cas de SHCa-1. Ceci peut s'expliquer par la présence du magnésium dans les sites octaédriques de l'hectorite. Ainsi l'acidification de SHCa-1 a été faite pour différentes concentrations (0.1, 0.15, 0.25 et 5M) durant 4 heures à la température ambiante. Par contre la montmorillonite a été traitée avec des concentrations de HCl plus élevées (0.1, 0.25, 0.5, 1, 2, 2.5, 3 et 5M) et pour une durée de 22 heures.

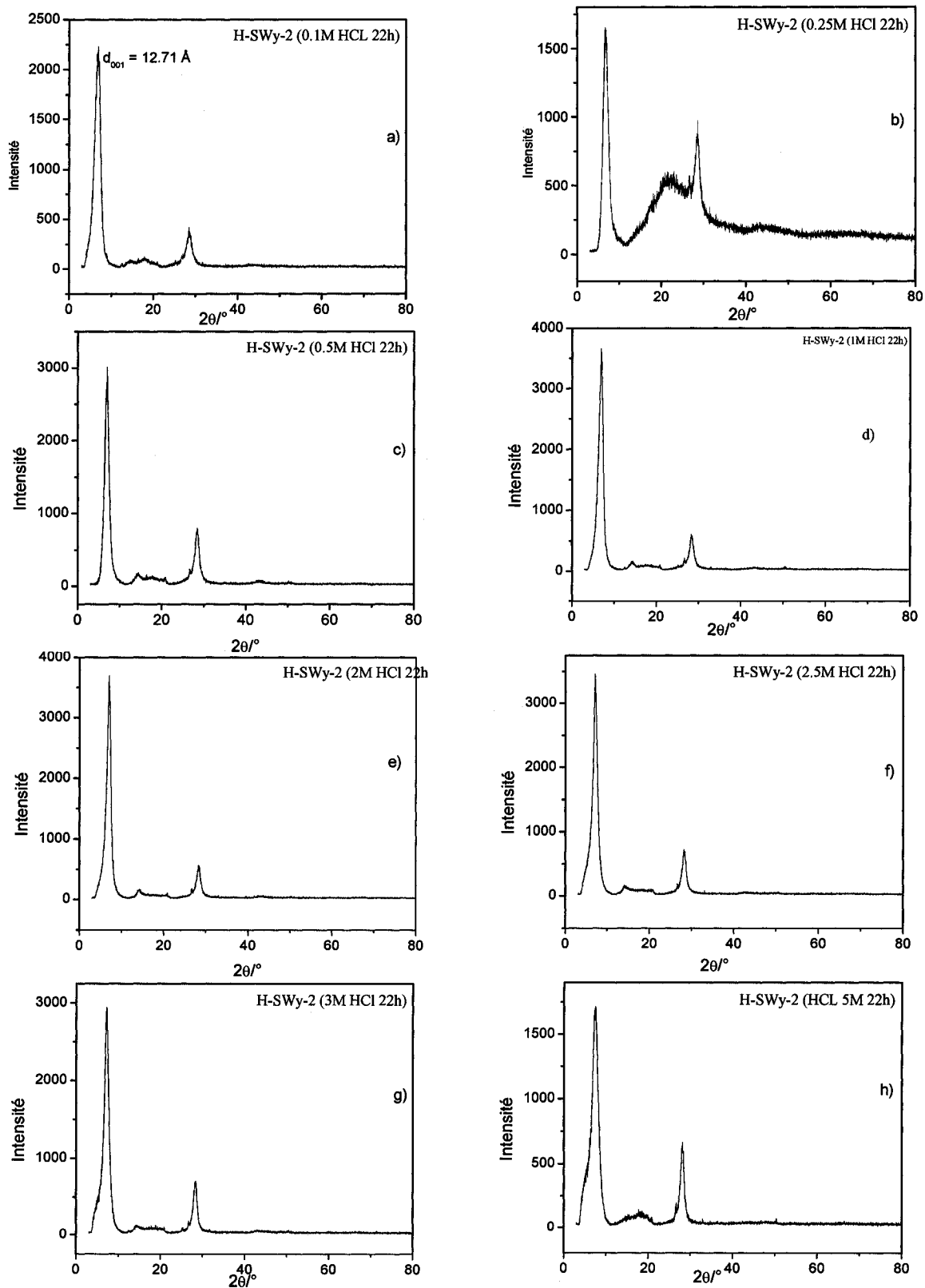
Le traitement des deux argiles a été effectué de la même manière, en dispersant 1g de l'argile dans 100 ml de HCl. La solution a été agitée à la température ambiante pour un temps de 22 heures pour la montmorillonite et 4 heures pour l'hectorite. Le produit obtenu a été filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée par centrifugation, puis séché à température ambiante.

Après le séchage les échantillons d'argiles sont caractérisés par DRX, IR et RMN du <sup>29</sup>Si MAS.

## **4.2.1 Montmorillonite**

### **4.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

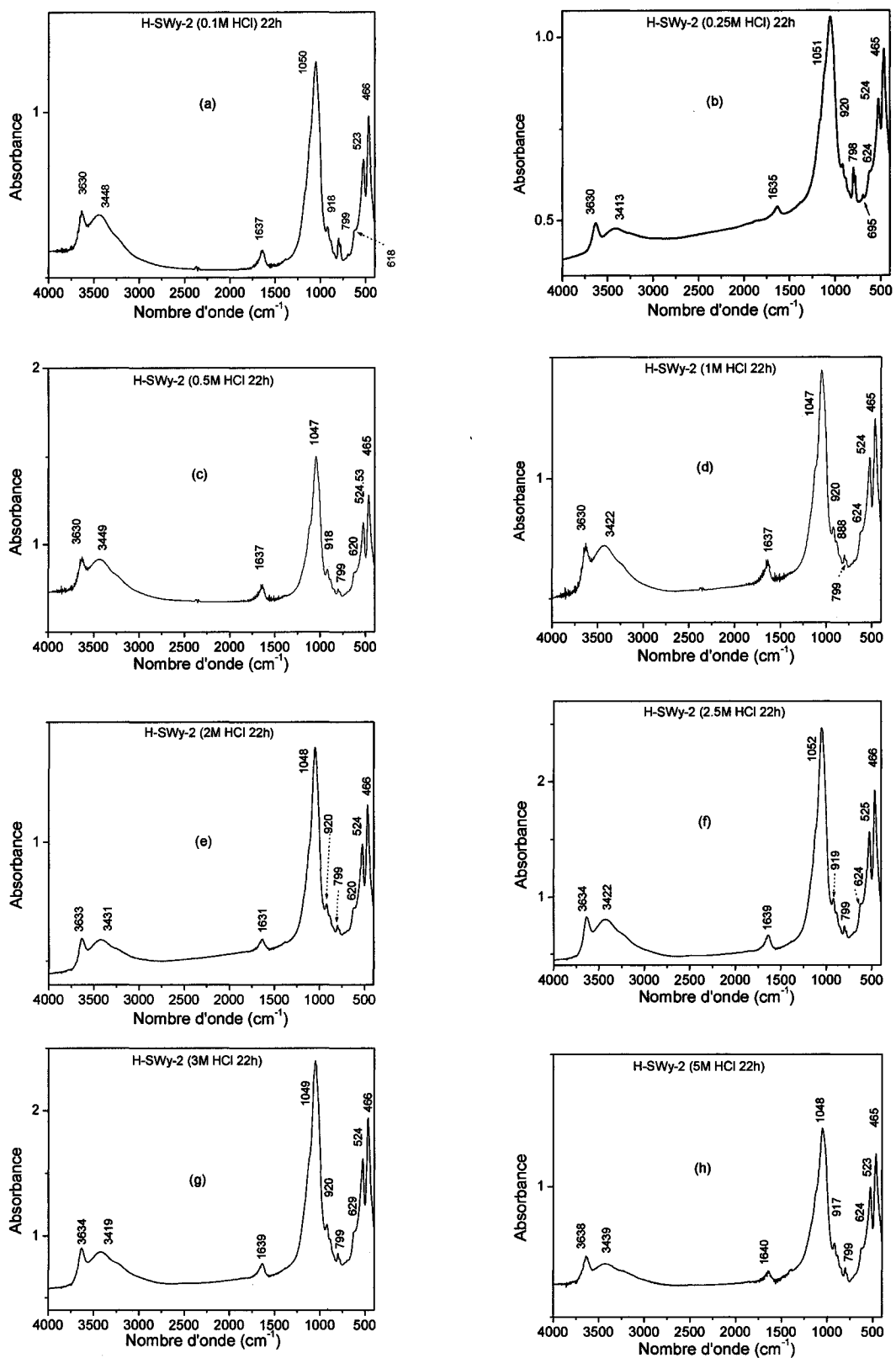
L'analyse par les rayons X est très utile pour évaluer les différents changements dans la structure de l'argile <sup>83</sup>. Les spectres de diffraction des rayons X de la montmorillonite acidifiée (figure 4.9) montrent que la structure cristalline de la smectite reste intacte après le traitement acide avec les différents concentrations (0.1, 0.5, 1, 2, 2.5, 3 et 5M) durant 22 heures à la température ambiante. Seul le traitement avec 0.25M montre la présence d'une petite quantité de silice amorphe. Notons que tous les diffractogrammes de H-SWy-2 obtenus sont similaires à celui de Na-SWy-2, preuve que le traitement acide n'a pas affecté la cristallinité de la montmorillonite.



**Figure 4.9.** Diffractogrammes des rayons X de la montmorillonite acidifiée par HCl à des concentrations de a) : 0.1, b) : 0.25, c) : 0.5, d) : 1, e) : 2, f) : 2.5, g) : 3 et h) : 5M

#### **4.2.1.2. Spectroscopie infrarouge**

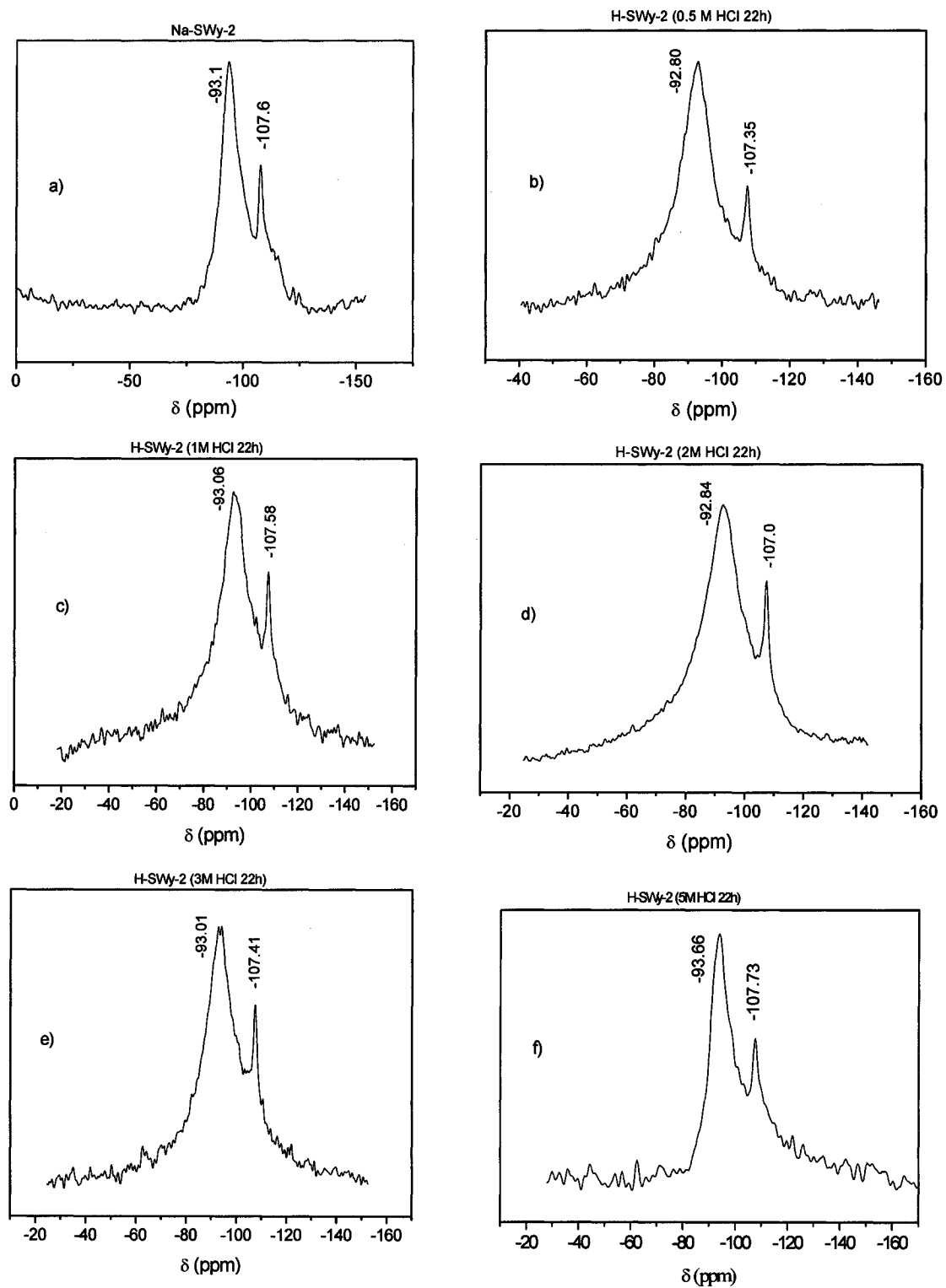
La spectroscopie infrarouge est une méthode sensible pour la caractérisation des argiles acidifiées <sup>82</sup>. Les spectres IR de la montmorillonite acidifiée avec les différentes concentrations du HCl (figure 4.10), nous montrent que les spectres de Na-montmorillonite et H-montmorillonite sont similaires, et qu'il n'y a aucun changement dans les différents régions des bandes caractéristiques de la SWy-2 après l'attaque acide.



**Figure 4.10.** Spectres infrarouge de la montmorillonite acidifiée par HCl à des concentrations de (a) : 0,1, (b) : 0,25, (c) : 0,5, (d) : 1, (e) : 2, (f) : 2,5, (g) : 3 et (h) : 5M

#### 4.2.1.3. RMN du $^{29}\text{Si}$

Les spectres de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de la montmorillonite et de ses dérivés acide (figure 4.11) ont la même allure générale et présentent les mêmes types d'environnement pour le silicium ( $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$ ).



**Figure 4.11.** Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) : la montmorillonite et la montmorillonite acidifiées avec des concentrations de b) : 0.5, c) : 1, d) : 2, e) : 3 et f) : 5M de HCl

#### 4.2.1.4. Déconvolution des spectres de la RMN du $^{29}\text{Si}$ de la montmorillonite et de ses dérivés acides

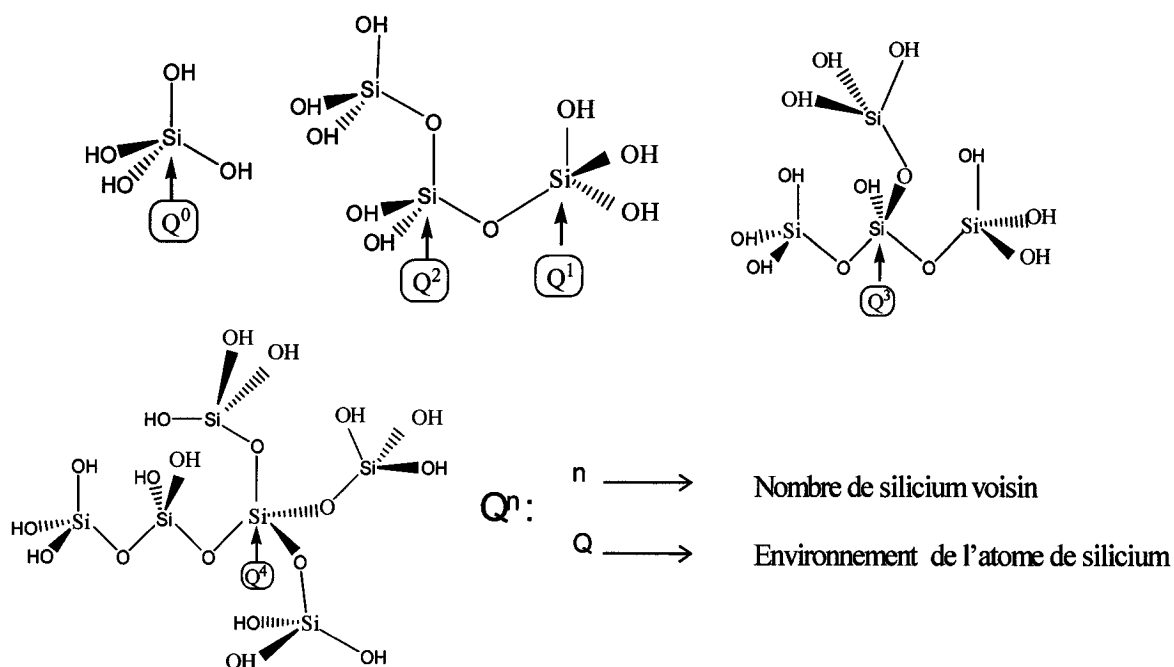
L'étude des modifications structurales par la spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS durant l'attaque acide de la montmorillonite nous montre qu'il n'y a aucune différence entre les spectres Na-SWy-2 et H-SWy-2, et plus précisément absence des groupements silanols ( $\text{Q}^2$ ). En effet, l'utilisation de la méthode de déconvolution pour les spectres de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  a pour but d'identifier les différents environnements du silicium, c'est-à-dire les différents  $\text{Q}^n$  présents dans chaque échantillon, en fonction de la concentration de l'acide utilisé pour l'attaque acide. Le tableau 4.1 présente les différents déplacements chimiques de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour différentes unités structurales des espèces de silicate dans le cas idéal. La représentation schématique de ces unités est présentée sur la figure 4.12.

Le tableau 4.2 résume les résultats obtenus par l'analyse de déconvolution des spectres de la RMN (figure 4.13) obtenus pour les différents échantillons de la montmorillonite acidifiée avec des concentrations de 0.5, 1, 2 et 3M. Cette étude nous montre que la formation des groupements silanols se fait par échange ionique des ions sodiums par les protons en milieu acide. Cette formation est de plus en plus grande en passant de 0.5M à 2M de HCl et atteint le maximum pour une concentration de 2M. Le tableau 4.3 nous montre le résultat obtenu dans le cas de la montmorillonite acidifiée avec une concentration plus forte de 5M. Dans ce cas, on constate le déplacement du pic de type  $\text{Q}^4$  vers les champs forts à -112 ppm. On peut également remarquer l'absence des groupements silanols suite à l'augmentation de la concentration de l'acide qui a un effet sur la structure de l'argile.

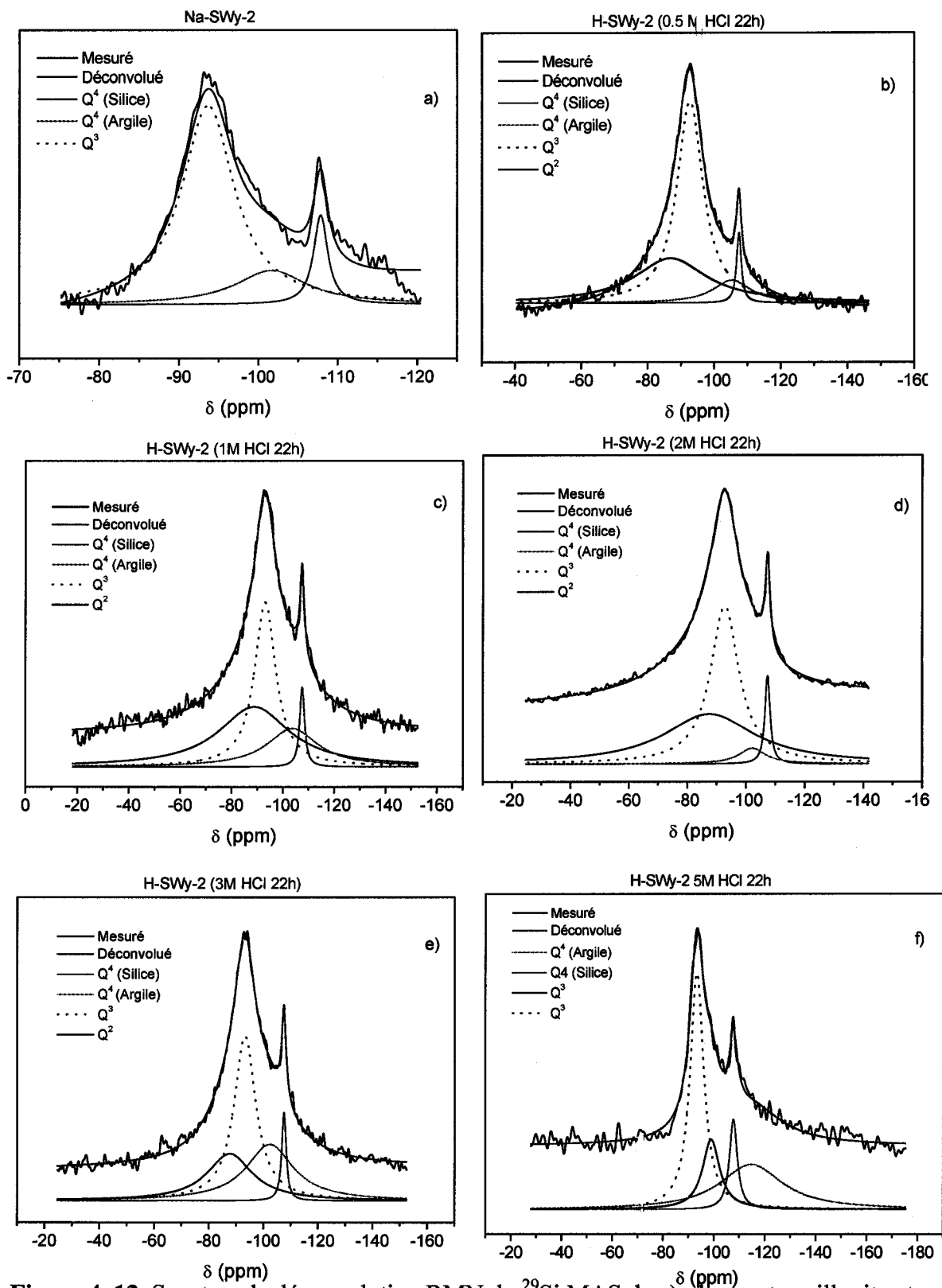
D'après ces résultats on peut dire que la concentration de 2M de HCl est la meilleure pour obtenir la montmorillonite acidifiée avec formation de plus de groupements silanols.

Connectivité	Déplacements chimiques ( $\delta$ , ppm)
Q <sup>0</sup>	-66 — -74
Q <sup>1</sup>	-77 — -82
Q <sup>2</sup>	-85 — -89
Q <sup>3</sup>	-92 — -100
Q <sup>4</sup>	-103 — -115

**Tableau 4.1.** Déplacements chimiques (par rapport au TMS à 0 ppm) de la RMN du <sup>29</sup>Si pour différentes unités structurales des espèces de silicate



**Figure 4.12.** Représentation schématique des différentes unités structurales des espèces de silicate dans le cas idéal



**Figure 4. 13.** Spectres de déconvolution RMN du <sup>29</sup>Si MAS de a) : la montmorillonite et la montmorillonite acidifiée avec des concentrations de b) : 0.5, c) : 1, d) : 2, e) : 3 et f) : 5M de HCl

Concentration de HCl	r <sup>2</sup>	Connectivité	Déplacement chimique (ppm)	Abondance %	Normalisation
0.5 M	0.9962	Q <sup>4</sup> silice	-107.3	3.8	-----
		Q <sup>4</sup> Argile	-104.3	8.8	9.2
		Q <sup>3</sup>	-92.8	56.4	58.5
		Q <sup>2</sup>	-88.1	31.1	32.3
1 M	0.9922	Q <sup>4</sup> Silice	-107.6	4.2	-----
		Q <sup>4</sup> Argile	-103.8	18.9	19.8
		Q <sup>3</sup>	-93.1	36.8	38.4
		Q <sup>2</sup>	-88.8	40.0	41.8
2 M	0.9977	Q <sup>4</sup> Silice	-107.1	5.3	-----
		Q <sup>4</sup> Argile	-101.9	6.3	6.6
		Q <sup>3</sup>	-92.8	43.9	46.4
		Q <sup>2</sup>	-87.8	44.5	46.9
3M	0.9950	Q <sup>4</sup> Silice	-107.4	4.8	-----
		Q <sup>4</sup> Argile	-100.8	29.4	30.9
		Q <sup>3</sup>	-93.0	42.1	44.3
		Q <sup>2</sup>	-87.8	23.6	24.8

**Tableau 4.2.** Résultats de la déconvolution des spectres RMN du <sup>29</sup>Si MAS de la Montmorillonite acidifiée à des concentrations de 0.5, 1, 2 et 3M.

Concentration de HCl	r <sup>2</sup>	Connectivité	Déplacement chimique (ppm)	Abondance %	Normalisation
5 M	0.9807	Q <sup>4</sup> Argile	-112.96	33.09	36.5
		Q <sup>4</sup> Silice	-107.73	9.35	-----
		Q <sup>3</sup>	-99.11	15.45	17.0
		Q <sup>3</sup>	-93.66	42.09	46.4

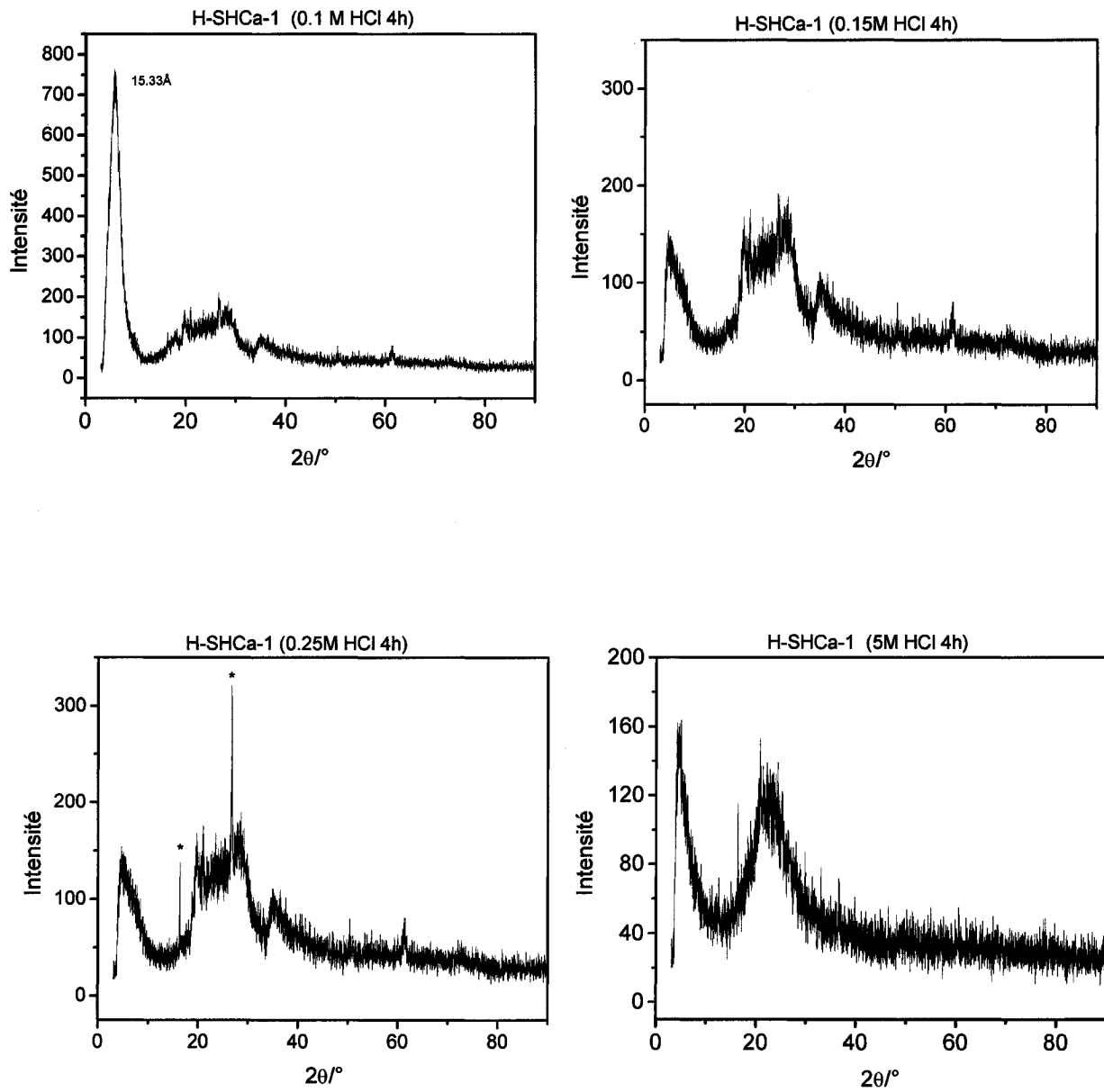
**Tableau 4.3.** Résultat de la déconvolution du spectre RMN du <sup>29</sup>Si MAS de la Montmorillonite acidifiée avec une concentration de 5 M.

#### 4.2.2. Hectorite

Le traitement de l'hectorite avec des acides forts remplace les cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...) par  $\text{H}^+$  et peut également extraire partiellement l'Al, Fe et le Mg<sup>82, 83</sup>. Pour expliquer les changements des propriétés de l'hectorite, des études du traitement acide ont été rapportés dans la littérature. Komadel et al.<sup>82</sup> ont montré que la dissolution de l'hectorite dépend de la concentration et du type de l'acide ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Cette dissolution augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue dans l'ordre  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 \geq \text{HCl}$  pour les mêmes concentrations. Dans ce travail le traitement de l'hectorite avec l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  avec différents concentrations (0.1, 0.15, 0.25 et 5M) à la température ambiante pendant 4 heures a été effectué afin d'analyser le comportement de cette argile en milieu acide. Les échantillons ont été caractérisés par DRX, IR et RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS.

##### 4.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

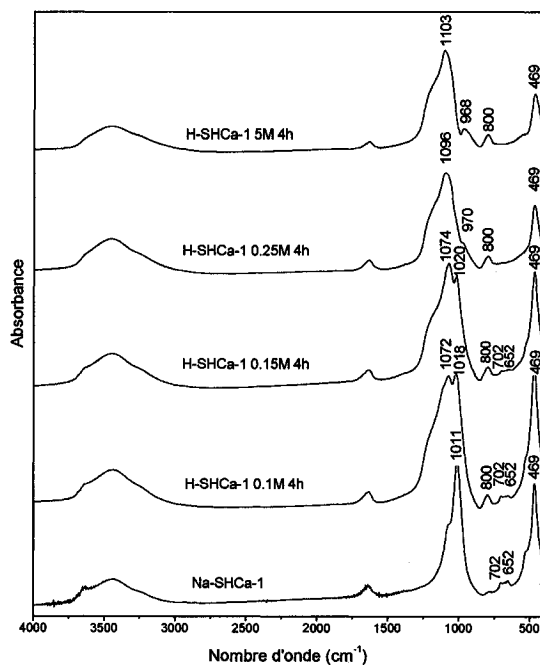
Les diffractogrammes des rayons X des différents échantillons traités par l'acide chlorhydrique sont présentés sur la figure 4.14. Le spectre de l'hectorite acidifiée avec une concentration de 0.1M de  $\text{HCl}$  montre que la structure est partiellement conservée avec la présence du pic  $d_{001}$  à 15.33 Å. Le traitement avec 0.15, 0.25 et 5M montre une diminution importante dans la cristallinité du minéral et l'apparition de la silice amorphe, ce qui indique que la structure de l'argile est fortement affectée.



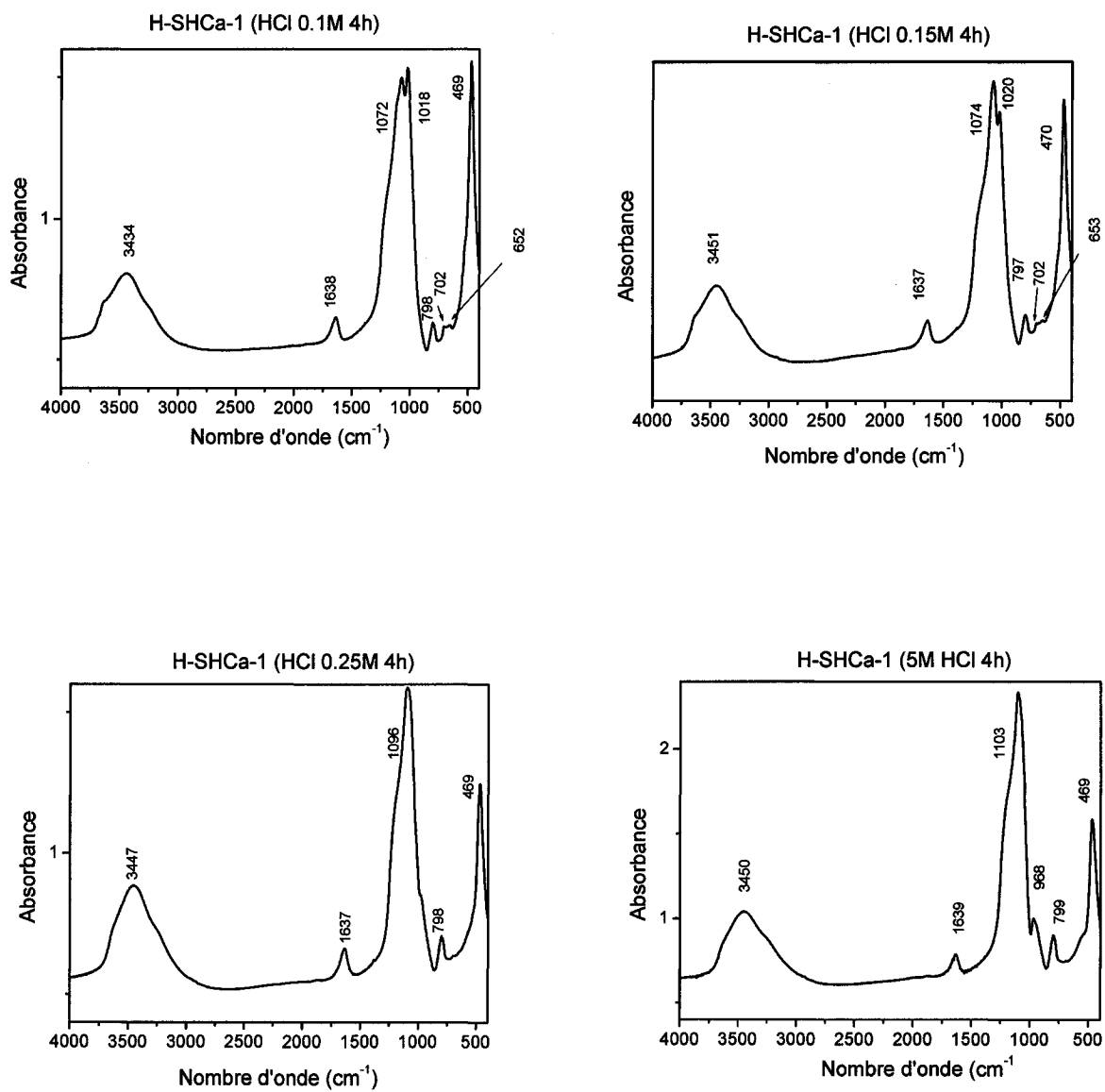
**Figure 4.14.** Diffractogrammes des rayons X de l'hectorite acidifiée par HCl à des concentrations de (0.1, 0.25 et 5M)

#### 4.2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouge obtenus après le traitement acide de l'hectorite sont présentés sur la figure 4.15 et 4.16. On remarque que l'intensité de la bande Si-O à 1011  $\text{cm}^{-1}$  diminue et l'intensité de la bande Si-O à environ 1100  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la silice amorphe augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide de 0.1M à 5M. L'hectorite traitée avec 0.1M HCl pour 4 heures à la température ambiante montre de petits changements en comparaison avec l'hectorite non traitée, mais le spectre IR pour l'hectorite traitée avec 0.25 M de HCl indique l'effet de l'attaque acide sur sa structure. Une dissolution quasi complète de l'hectorite est confirmée par la présence des bandes attribuées à la silice amorphe  $\text{SiO}_2$  et la diminution de l'intensité de la bande Si-O de l'argile et l'absence de la vibration attribuée aux cations octaédriques  $\text{Mg}_3\text{OH}$  et  $\text{Al-O-Si}$  à 702 et 652  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Le produit final de l'hectorite traitée avec 5M HCl n'est que de la silice amorphe comme le montre la présence des bandes du  $\text{SiO}_2$  (1103, 800, 470) et la bande SiOH à 974  $\text{cm}^{-1}$ .



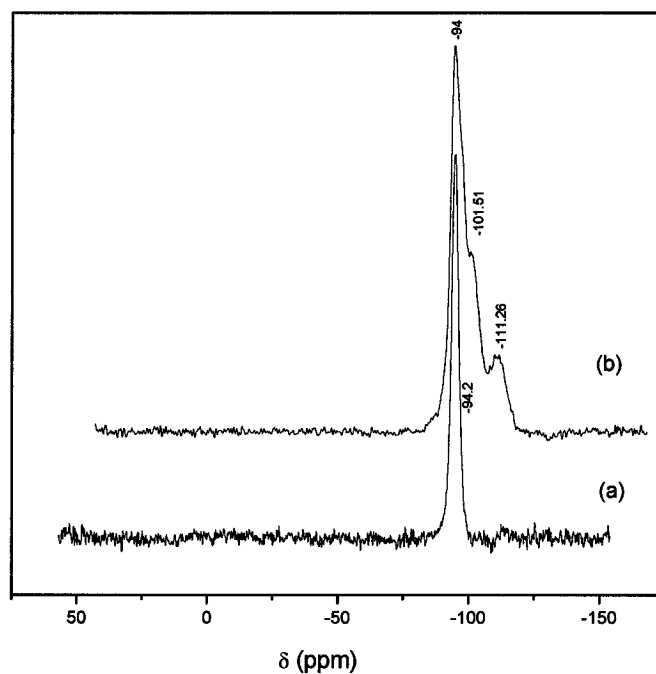
**Figure 4.15.** Spectres infrarouge de l'hectorite (Na-SHCa-1) et l'hectorite acidifiée (H-SHCa-1) acidifiée par HCl (0.1, 0.15, 0.25 et 5M)



**Figure 4.16.** Spectres infrarouge de l'hectorite acidifiée par HCl à des concentrations de (0,1, 0,15, 0,25 et 5M)

### 4.2.2.3. RMN du $^{29}\text{Si}$

Le spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  de l'hectorite acidifiée avec une concentration de 0.1M (figure 4. 17-b), montre 3 signaux, le premier à -94 ppm est assigné aux siliciums de type  $\text{Q}^3$  qui se trouvent aussi dans le spectre de l'hectorite à -94.2 ppm, les deux autres à environ -101.5 ppm et -111.3 ppm correspondent aux siliciums de type  $\text{Q}^4$  ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) dus à la formation de la silice amorphe causée par l'attaque acide. L'acidification de l'hectorite avec des concentrations plus élevées (0.15, 0.25 et 5M) conduit à une destruction totale de la structure de l'argile, confirmée par la présence d'un seul pic dû à la silice  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ .



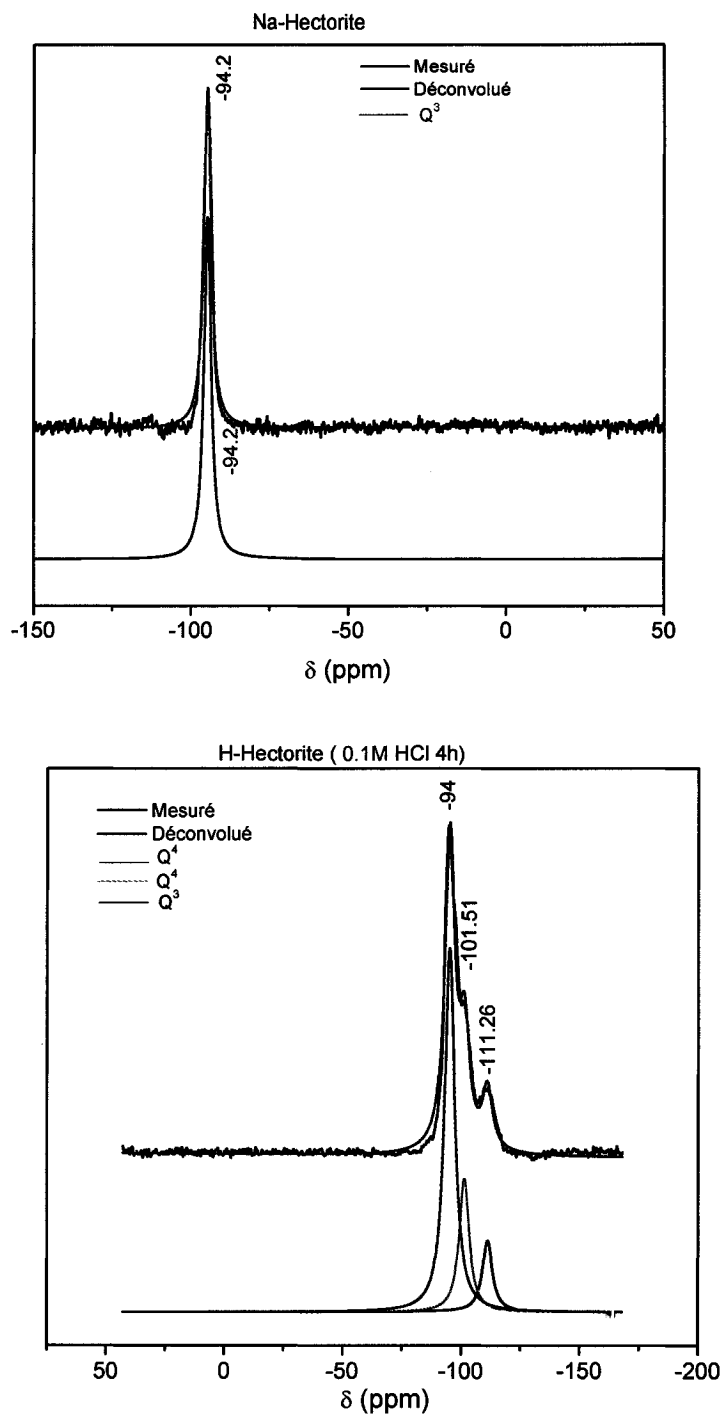
**Figure 4.17.** Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  de a) l'hectorite (Na-SHCa-1) et b) l'hectorite acidifiée par HCl (0.1M)

#### **4.2.2.4. Déconvolution des spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS de l'hectorite et l'hectorite acidifiée (0.1M)**

Les déconvolutions des spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de l'hectorite acidifiée avec 0.1M HCl et de celle de l'hectorite non traitée sont présentées sur la figure 4.18. Le spectre de l'hectorite acidifiée montre clairement l'attaque acide sur l'argile par la présence des pics additionnels à -101.5 et -111.3 ppm de la silice amorphe.

#### **Conclusion**

D'après l'étude de l'acidification des deux smectites on constate que l'hectorite est plus sensible à l'attaque acide en comparaison avec une smectite dioctaédrique (Montmorillonite). L'effet de l'acide sur les deux types de smectites dioctaédrique et trioctaédrique augmente avec l'augmentation de la substitution de l'Al octaédrique par le Mg et aussi avec la concentration de l'acide utilisé et le temps de la réaction.



**Figure 4. 18.** Spectres de déconvolution de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de l'hectorite (Na-SHCa-1) et l'hectorite acidifiée (H-SHCa-1) avec HCl 0.1M

### **4.3. Greffage covalent des smectites**

#### **4.3.1. H-argiles**

##### **4.3.1.1. Préparation des argiles protonées**

L'acidification a été effectuée de la même manière pour les deux smectites, en dispersant 10 g des argiles sodiques (Na-SWy-2 et Na-SHCa-1) purifiées par la méthode décrite précédemment dans 500 ml d'eau distillée sous agitation jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène. Cette dernière a été agitée et acidifiée par une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1M. L'ajout de l'acide a été arrêté quand le pH de la suspension a atteint une valeur entre 1.5 et 2. Par la suite le produit obtenu a été agité pendant 24 heures à la température ambiante tout en gardant le pH ajusté entre les deux valeurs. La suspension ensuite a été lavée en utilisant les membranes de dialyse jusqu'à l'obtention d'une solution libre de toute trace de chlorure faite par un test au nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ). Le produit obtenu a été séché dans l'étuve sous vide en présence d'un desséchant qui est le pentoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) à une température de 50° C.

##### **4.3.1.2. Caractérisation des argiles protonées**

###### **4.3.1.2.1. Diffraction des rayons-X (DRX)**

Les diffractogrammes des rayons X des deux argiles sont représentés sur la figure 4.19. En comparant ces spectres aux spectres des produits de départ, on constate que ceux des H-argiles obtenus sont similaires à ceux des Na-argiles, ce qui signifie que le traitement acide n'a pas affecté la cristallinité des argiles.

###### **4.3.1.1.2. Spectroscopie infrarouge (IR)**

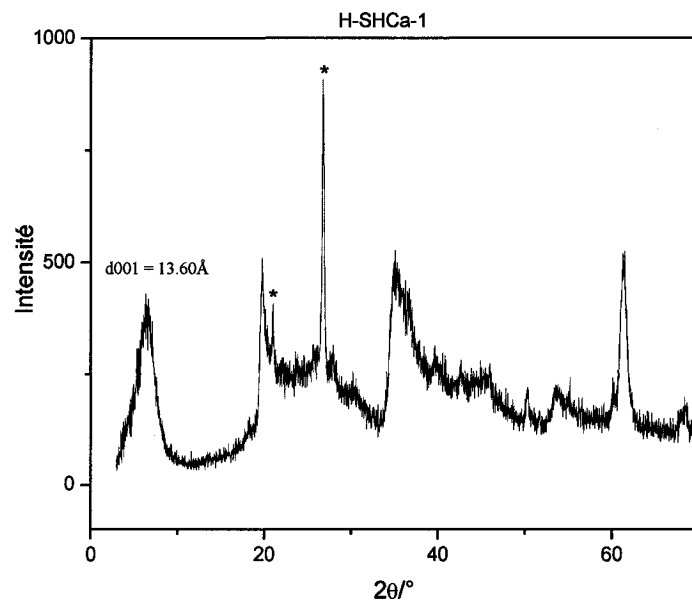
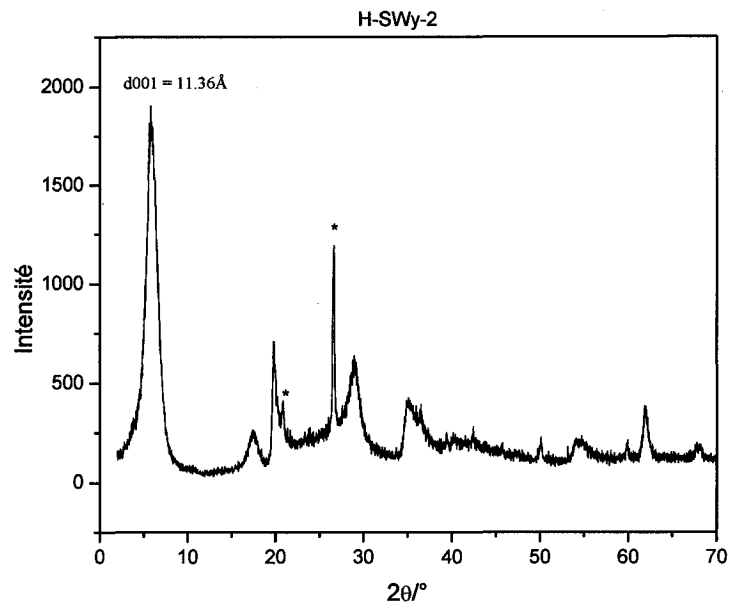
Les spectres IR des argiles protonées (H-SWy-2 et H-SHCa-1) sont présentés sur la figure 4.20. Notons que les spectres infrarouge des H-argiles sont pratiquement identiques à ceux des Na-argiles.

#### **4.3.1.1.3. RMN de $^{29}\text{Si}$ MAS**

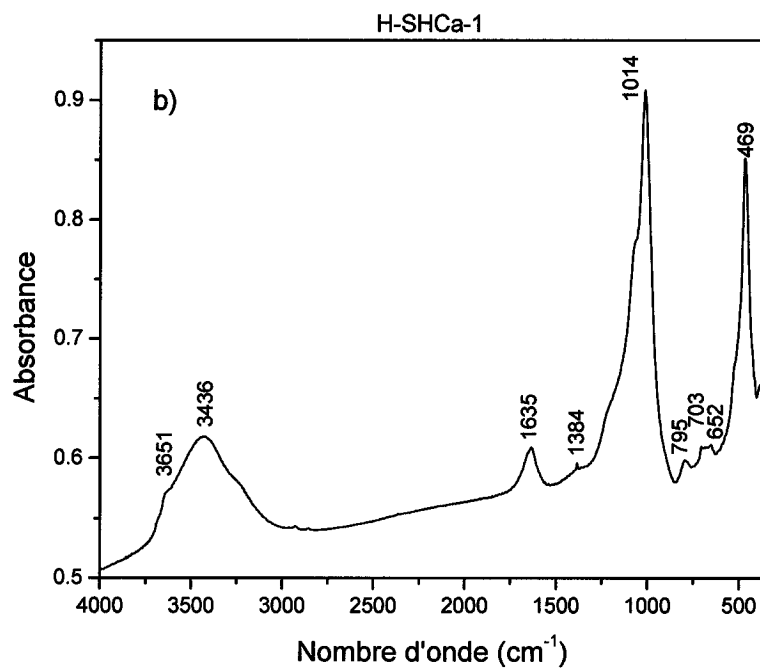
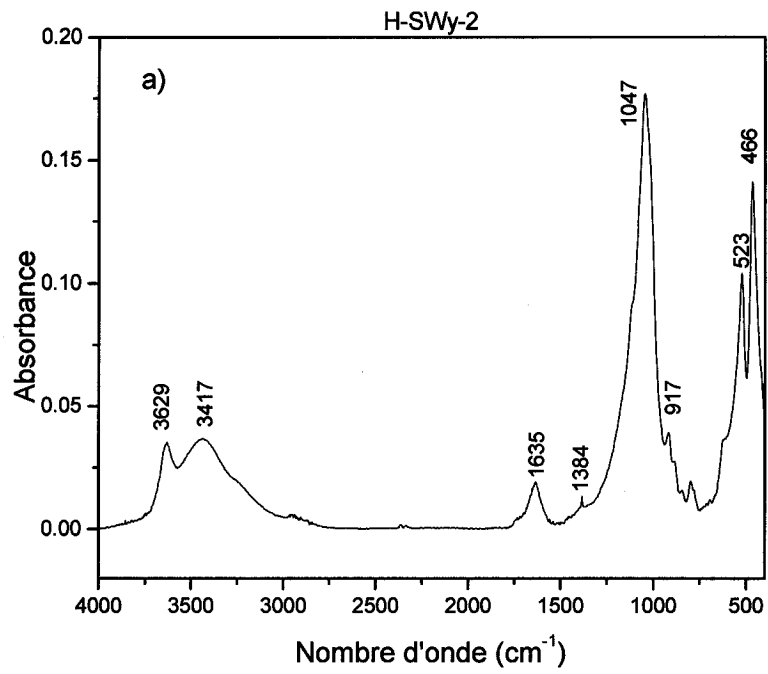
Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  obtenu pour les H-argiles (figure 4.21) sont similaires à ceux des argiles mères. Soulignons des légers déplacements des bandes vers les champs forts. Ces petits déplacements nous indiquent que la structure des argiles acidifiées reste maintenue après l'attaque acide avec une concentration diluée de HCl.

#### **4.3.1.1.4. Analyse thermogravimétrique**

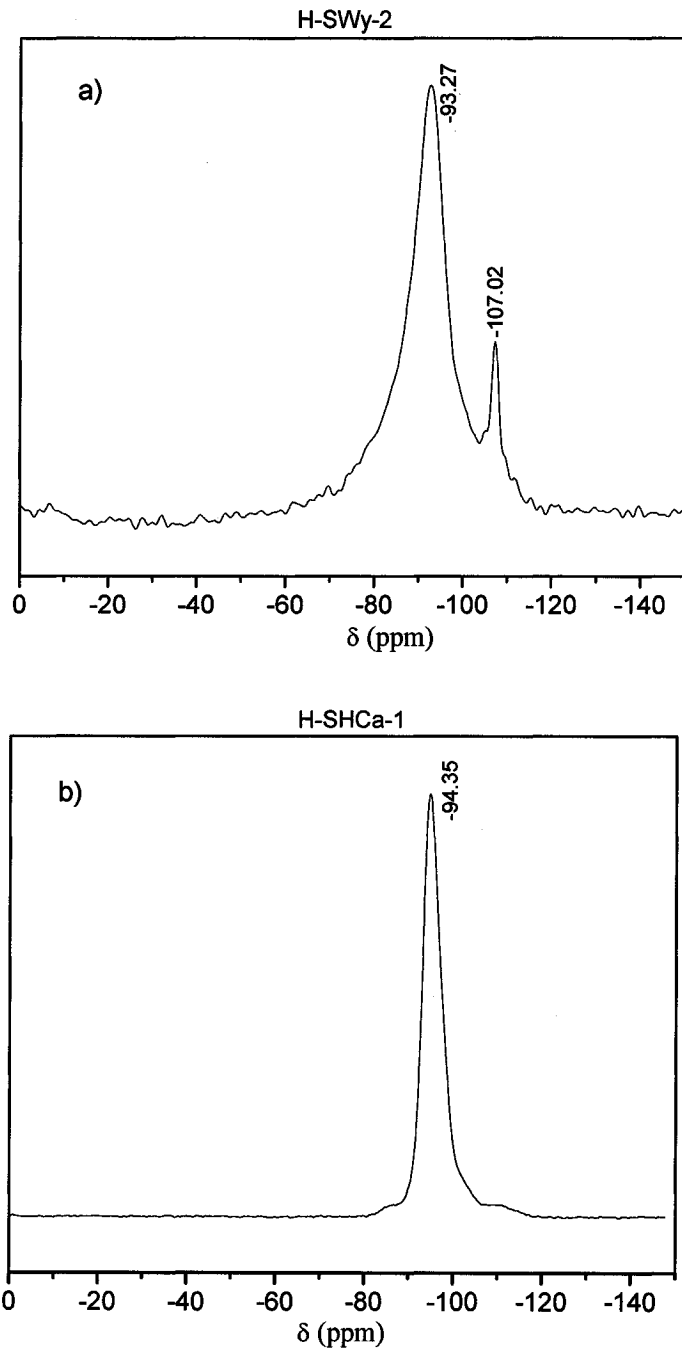
Les spectres thermiques des H-argiles (figure 4.22) sont aussi identiques à ceux des Na-argiles, avec une petite augmentation de la perte de masse associée à la perte d'eau physisorbée à la structure. Cette augmentation peut s'expliquer par la génération de nouveaux groupes hydroxyles dans la structure qui donne un caractère hydrophile pour les argiles protonées.



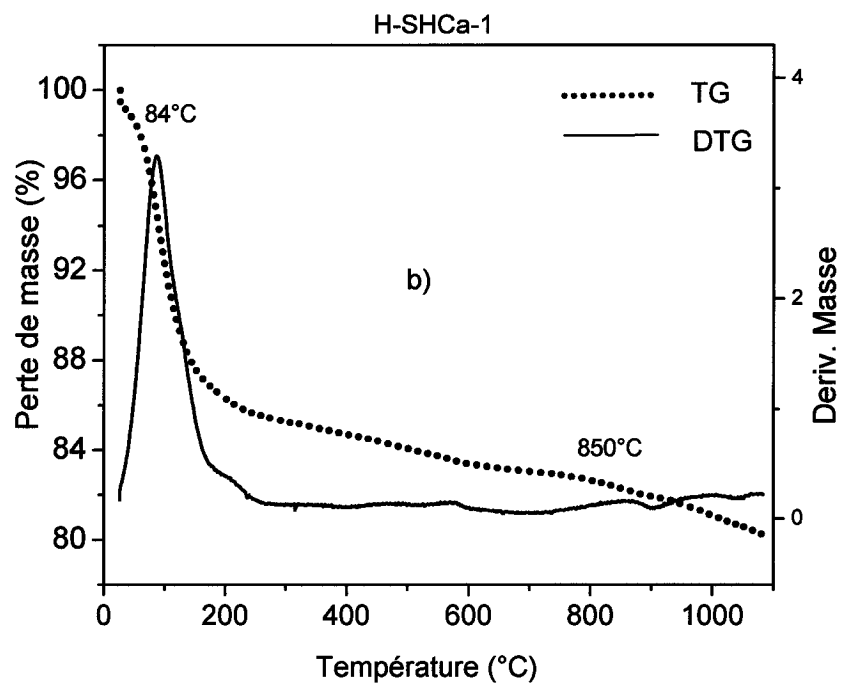
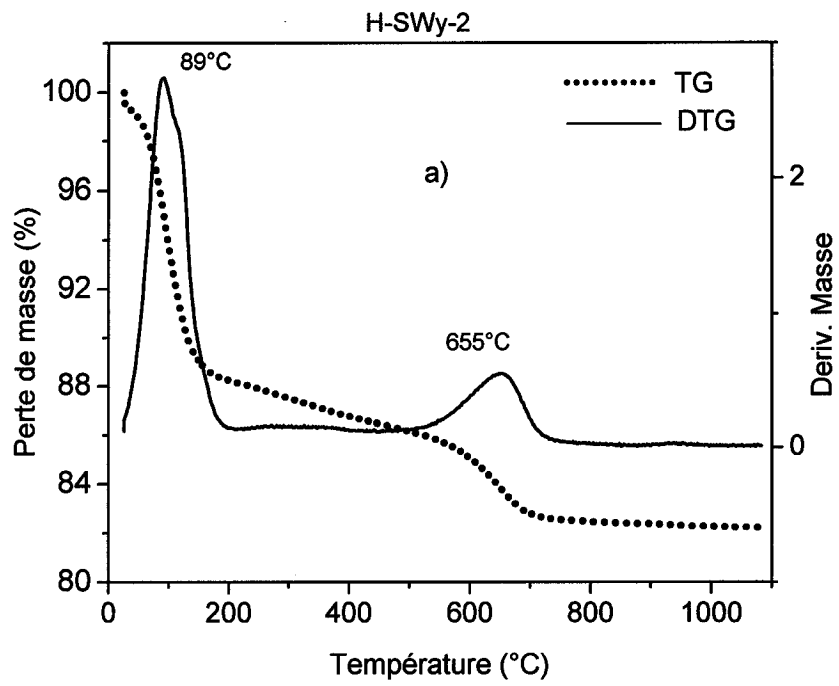
**Figure. 4.19.** Diffractogrammes des rayons X de H-Montmorillonite et H-Hectorite (\* : Quartz)



**Figure 4.20.** Spectres infrarouge de a) : H-montmorillonite et b) : H-hectorite



**Figure. 4.21.** Spectres du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) : H-montmorillonite et b) : H-hectorite



**Figure 4.22.** Thermogrammes de a) : H-montmorillonite et b) : H-hectorite

## **4.3.2. Greffage covalent de 3-Chloropropyltriméthoxysilane avec H-montmorillonite et H-hectorite**

### **4.3.2.1. Préparation**

La procédure de greffage des argiles est la suivante : 2 g de l'argile acidifiée ont été séchés dans l'étuve sous vide à une température de 120 °C en présence du pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ), suivi par un chauffage à reflux pendant 5 jours dans 200 ml du toluène (séché par l'hydrure de calcium  $CaH_2$ ) en présence de 5 ml de 3-chloropropyltriméthoxysilane. Le produit obtenu a été filtré, lavé par le benzène (séché par le  $CaH_2$ ) en utilisant l'extraction par soxhlet pendant 24 heures. Par la suite le produit final a été lavé par l'éther anhydre et séché dans l'étuve en présence de  $P_2O_5$  à une température de 70 °C pendant 24 heures.

### **4.3.2.2. Caractérisation des Cl-argiles**

#### **4.3.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

Les diffractogrammes des rayons X des Cl-argiles (figure 4.23) montrent une légère augmentation dans l'espacement basal après silanation comparé aux argiles protonées (13.86 Å/11.36 Å) pour la montmorillonite et (14.73 Å/13.60 Å) pour l'hectorite. Cette augmentation peut s'expliquer par la présence des molécules organiques dans l'espace interlamellaire des argiles.

Les pics des spectres DRX des Cl-argiles sont larges et moins intenses par rapport à ceux de leurs correspondants H-argiles. La réduction des intensités est probablement due à des petites pertes de cristallinité, qui peuvent être causées par des modifications interlamellaires des argiles, suite aux réactions de greffage par le 3-chloropropyltriméthoxysilane sur les sites hydroxyles des minéraux. Le seul résultat de l'analyse par les rayons X reste insuffisant pour confirmer le greffage de cette molécule dans l'espace interlamellaire des argiles.

#### 4.3.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouge des Cl-argiles (figure 4.24 a et b) présentent des nouveaux pics à  $2950\text{ cm}^{-1}$  et  $1440\text{ cm}^{-1}$  (vibrations C-H) et  $700\text{ cm}^{-1}$  (élongation de la liaison C-Cl) par rapport aux spectres des H-argiles figure 4.26-a et 4.26-b. Ces nouveaux pics nous indiquent la présence des groupements de 3-Chloropropyltriméthoxysilane dans ces argiles. On constate aussi une diminution de l'intensité des bandes OH, ce qui peut s'expliquer par les réactions de condensation sur ces sites. Ce résultat confirme que le greffage du chlorosilane a lieu sur les groupements silanols.

#### 4.3.2.3. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes des Cl-argiles (Cl-SWy-2 et Cl-SHCa-1) sont représentés aux figure 4.25. On remarque que les pertes de masse s'effectuent en trois étapes différentes. La première perte de masse de l'ordre de 1.68 % (Cl-SWy-2) et de 1.63 % (Cl-SHCa-1) correspond au départ de l'eau atmosphérique physisorbée. Les deux autres pertes de masse sont liées à la décomposition des chaînes propyloxy. Elles sont situées entre  $350\text{-}500\text{ °C}$  et  $500\text{-}750\text{ °C}$ , ce qui suggère la présence de deux types de molécules greffées : dans une première région, ce sont des espèces greffées à la surface ou physisorbées, et dans une seconde, ce sont des espèces fortement liées dans l'espace interlamellaire.

Il est intéressant de noter que les pertes liées à la déhydroxylation des H-argiles (4.69 % à  $650\text{ °C}$  pour H-SWy-2) et (2.4 % à  $850\text{ °C}$  pour H-SHCa-1) ne sont pas observés dans les Cl-argiles. Ceci confirme le greffage covalent du chloropropyltriméthoxysilane au sein de ces argiles, ce qui nous permet de conclure à l'obtention des matériaux, suite à des modifications dans la structure de ces argiles après les réactions de greffage.

#### 4.3.2.3.4. RMN du $^{13}\text{C}$ CP-MAS

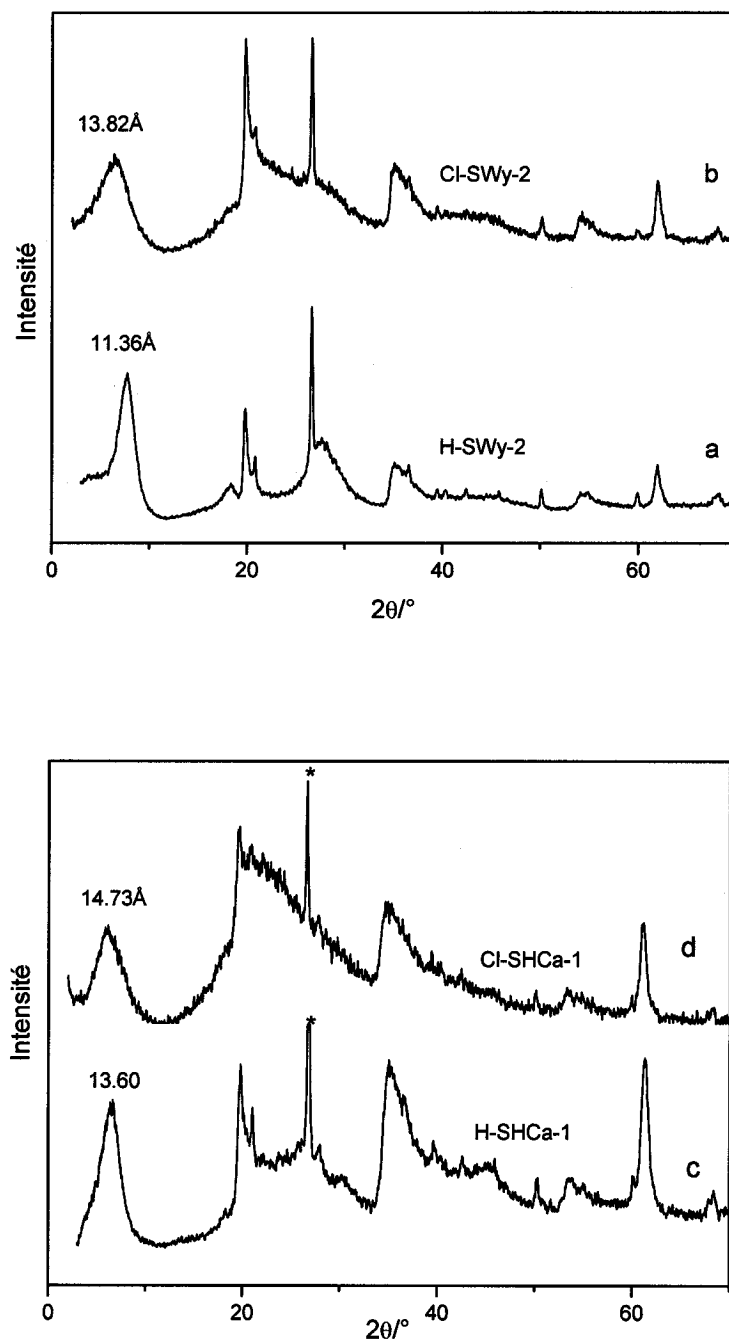
Les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  des deux Cl-argiles sont représentés sur la figure 4.26. Trois signaux sont observés dans chaque spectre à 11, 27 et 47 ppm correspondant aux

signaux des trois carbones de la chaîne du chloropropyle. Un quatrième signal est observé à 50.93 ppm dans le spectre du Cl-SHCa-1 correspond au groupement méthoxy (OCH<sub>3</sub>). Ce signal est absent dans le spectre du Cl-SWy-2 indiquant la possibilité du remplacement des groupements OCH<sub>3</sub> par OH via hydrolyse par l'eau physisorbée sur l'argile ou bien par l'humidité atmosphérique. Ce résultat est en accord avec celui rapporté dans la littérature.<sup>13, 79, 80</sup>

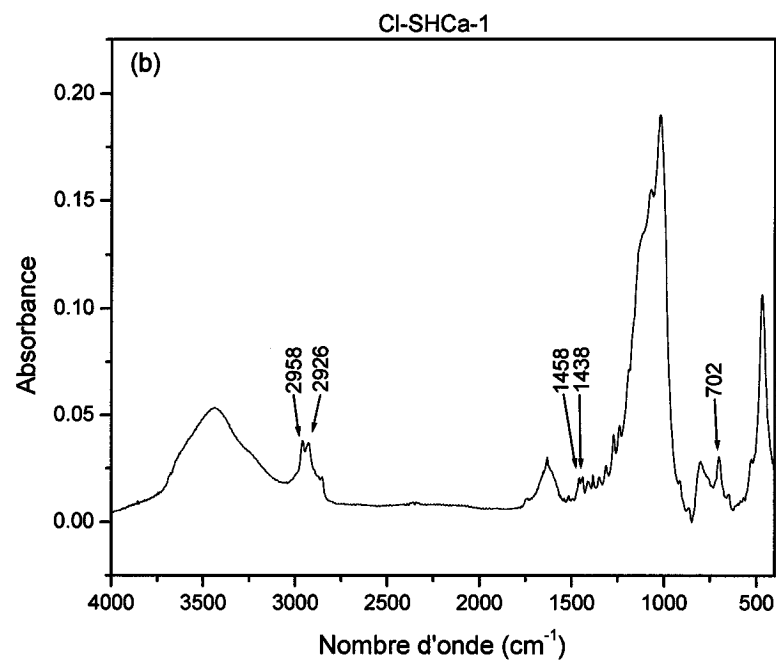
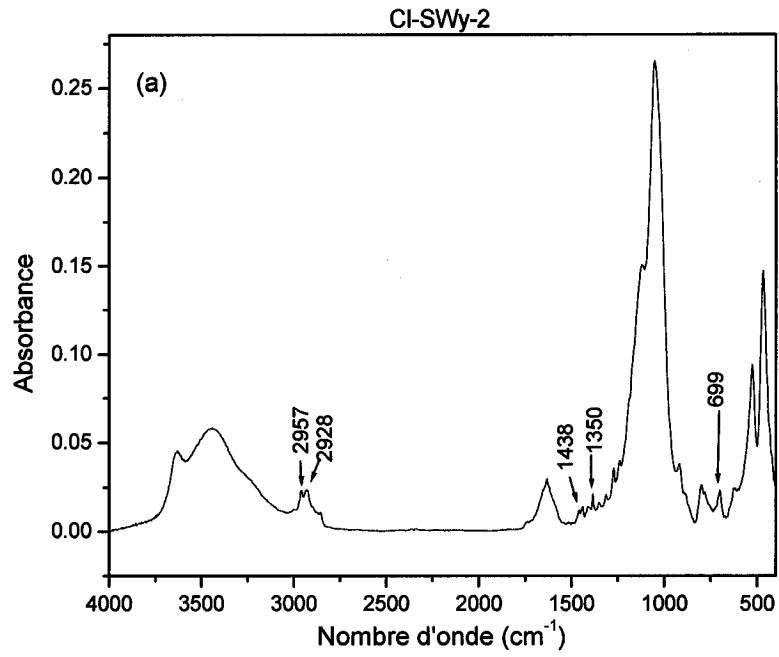
#### 4.3.2.3.5. RMN du <sup>29</sup>Si MAS

Les spectres RMN du <sup>29</sup>Si des deux Cl-argiles sont représentés aux figures 4.27. De nouveaux signaux apparaissent à -66.80, -60.17, -55.26 ppm pour Cl-SWy-2, et à -66.37, -59.91 et -55.64 ppm pour Cl-SHCa-1. Ces nouveaux pics additionnels sont attribués aux atomes de Si dans le chloropropyltriméthoxysilane qui sont greffés sur les groupements silanols de la surface interlamellaire des argiles. En général, les atomes de Si dans un tétraèdre SiO<sub>4</sub> des silicates ont des pics assignés aux Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup> qui varient entre -90 et -110 ppm, suivant la structure du silicate. Par contre, les atomes Si dans les molécules greffés sur les groupements silanols montrent des signaux différents, nommés T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup>. Ces atomes sont placés dans différents environnements : T<sup>1</sup> ((Si-O) Si (OR)<sub>2</sub> R), T<sup>2</sup> ((Si-O)<sub>2</sub> Si (OR)R) et T<sup>3</sup> ((Si-O)<sub>3</sub> Si R)<sup>84</sup>.

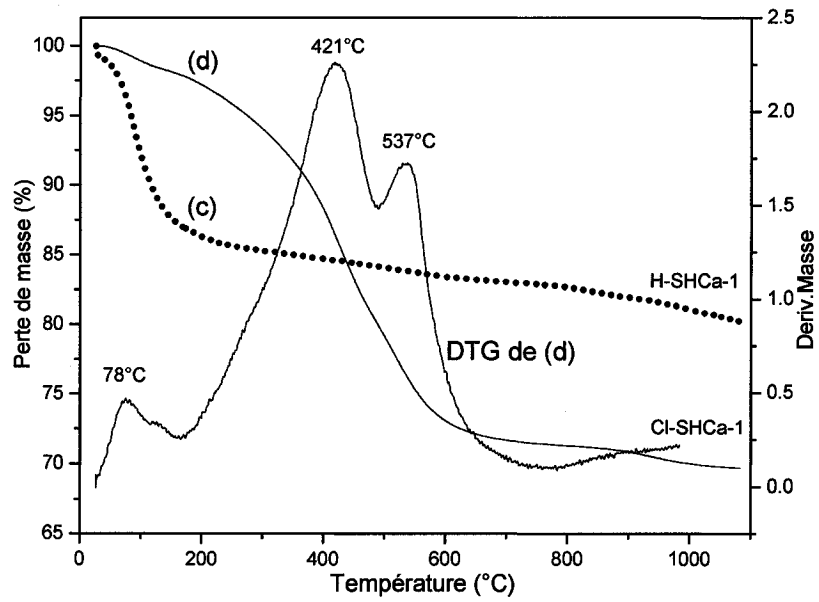
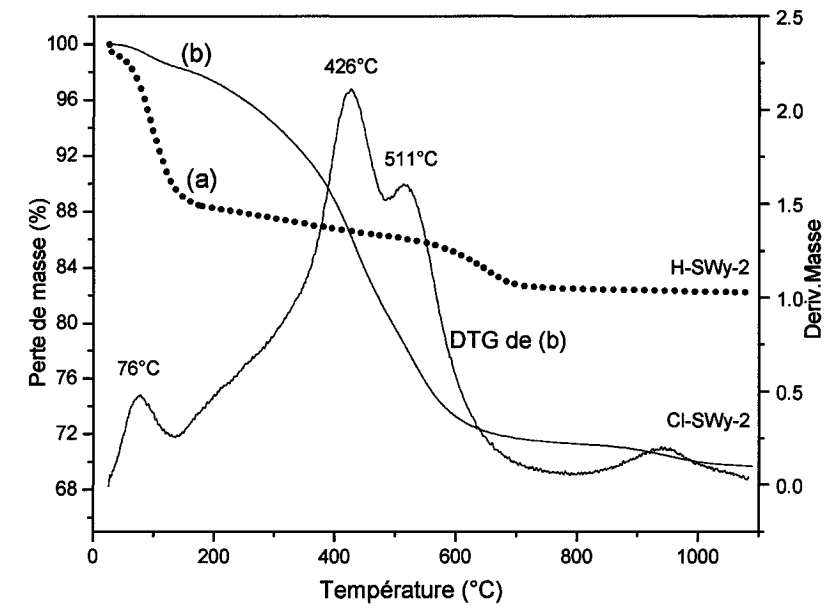
L'étude par la RMN du <sup>29</sup>Si confirme le greffage covalent des chaînes du chloropropyle sur les groupements silanols des argiles par la présence de ces nouveaux sites T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup>.



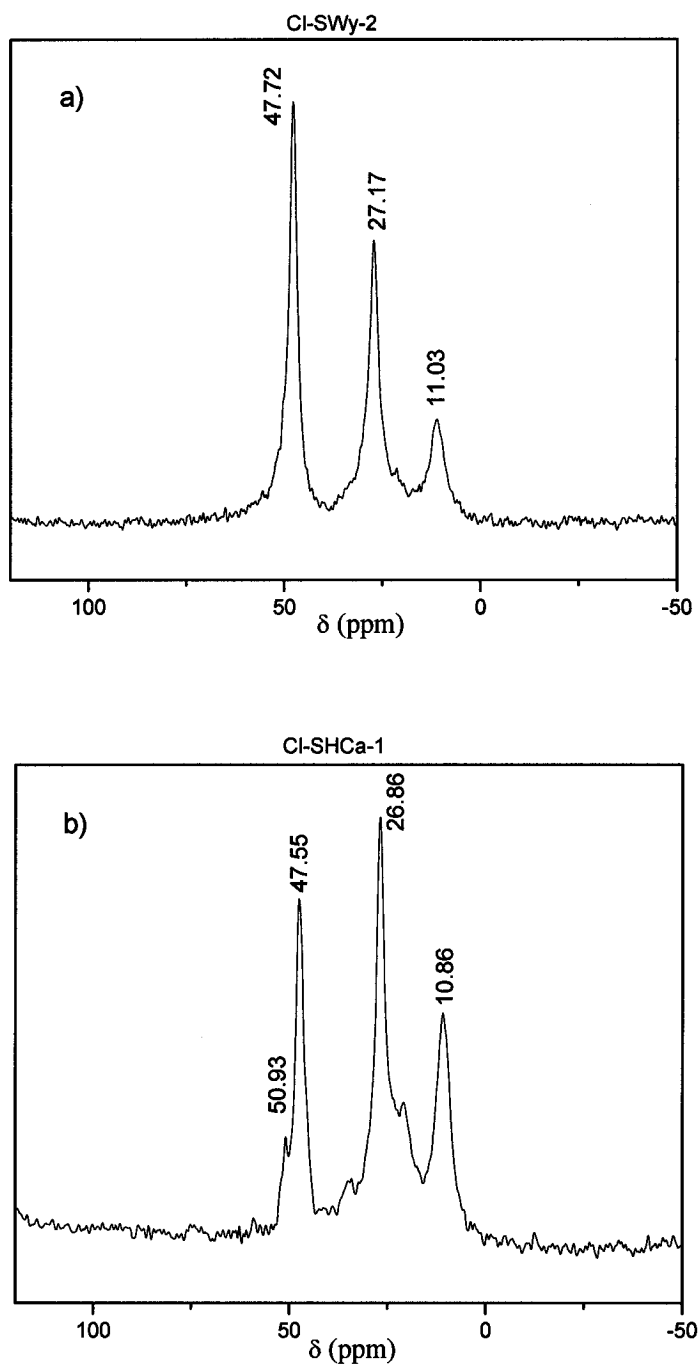
**Figure 4.23.** Diffractogrammes des rayons X de a) H-SWy-2 b) Cl-SWy-2 c) H-SHCa-1 et d) Cl-SHCa-1 (\* : Quartz)



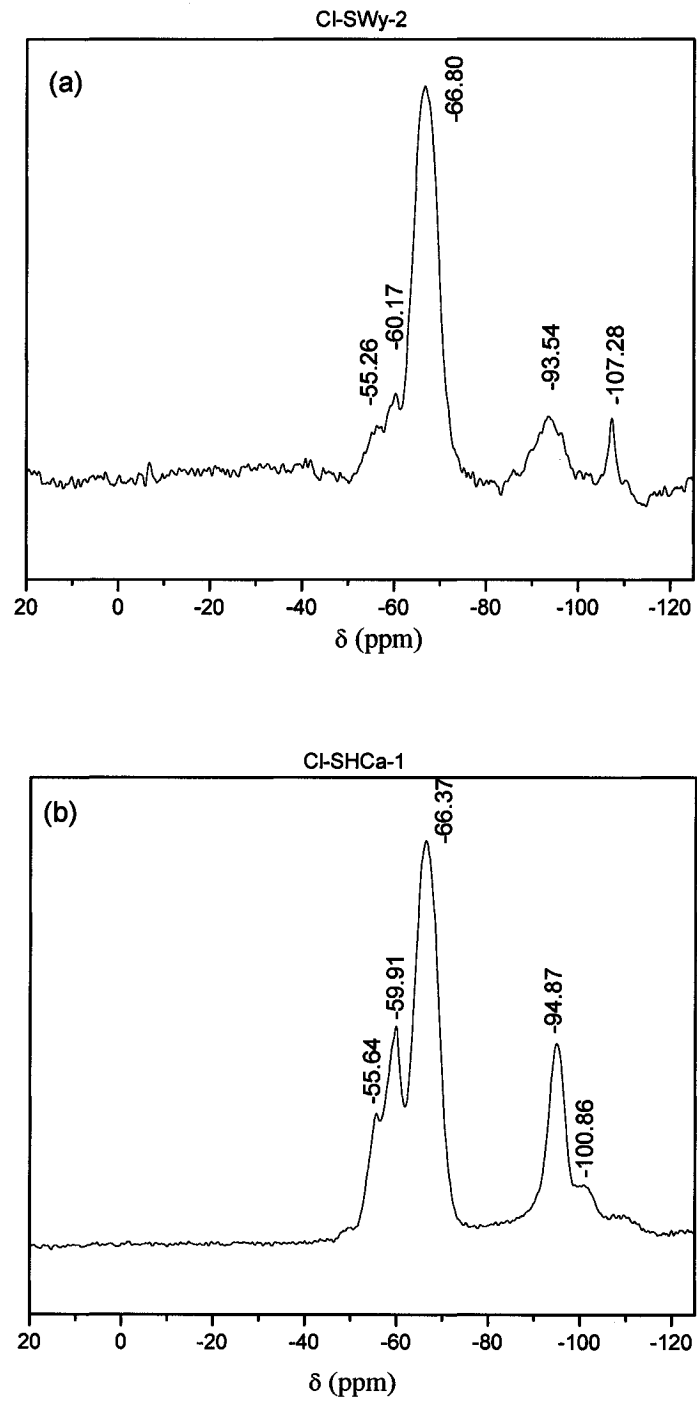
**Figure 4.24.** Spectres infrarouge de a) Cl-SWy-2 et b) Cl-SHCa-1



**Figure 4.25.** Thermogrammes de : a) H-SWy-2, b) Cl-SWy-2 c) H-SHCa-1 et d) Cl-SHCa-1



**Figure 4.26.** Spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de a) CI-SWy-2 et b) CI-SHCa-1



**Figure 4.27.** Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) Cl-SWy-2 et b) Cl-SHCa-1

### **4.3.3 Fonctionnalisation de Cl-SWy-2 et Cl-SHCa-1 par NaSH**

La fonctionnalisation des argiles greffées (Cl-SWy-2 et Cl-SHCa-1) a été faite par substitution nucléophile de Cl des chaînes chloropropyle greffées dans l'espace interlamellaire, par le groupement SH.

#### **4.3.3.1 SH-SWy-2 et SH-SHCa-1**

##### **4.3.3.1.1 Préparation**

Le mélange réactionnel a été effectué de la même manière pour les deux argiles. 1g de Cl-argile et 4 g de NaSH ont été placés dans 75 ml d'éthanol. Le mélange a été agité et porté à reflux pendant 24 heures. Le produit obtenu a été filtré, lavé avec de l'eau et le méthanol, par la suite lavé par extraction avec soxhlet pendant 24 heures avec un mélange de solvant (3 :1 éthanol/eau)

##### **4.3.3.1.2 Caractérisation**

###### **4.3.3.1.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

Les diffractogrammes des rayons X sont présentés sur la figure 4.28. On peut remarquer que les diagrammes de diffraction des SH-argiles ne sont pas très différents de ceux des Cl-argiles correspondants. Les espacements basaux des SH-argiles sont inférieurs à ceux des Cl-argiles correspondants. Ils passent de 13.82 Å à 13.26 Å pour la montmorillonite et de 14.73 Å à 14.11 Å pour l'hectorite. La diminution de l'espacement basal fournit une indication sur des pertes d'une partie de greffons de l'entrecoche. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés précédemment<sup>13, 79</sup>.

#### 4.3.3.1.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouge des SH-argiles (SH-SWy-2 et SH-SHCa-1) sont présentés sur la figure 4.29. On peut remarquer que les spectres des SH-argiles ne sont pas différents de ceux des Cl-argiles correspondants.

#### 4.3.3.1.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

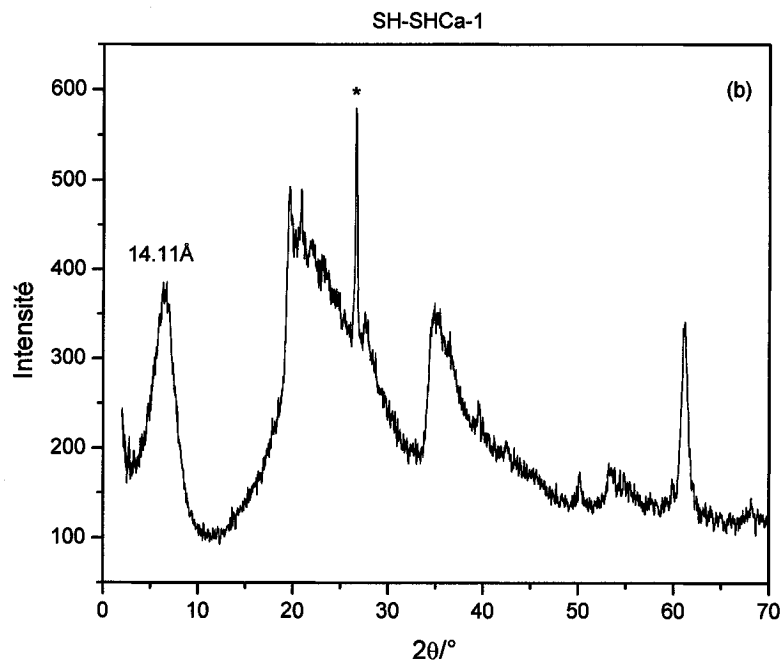
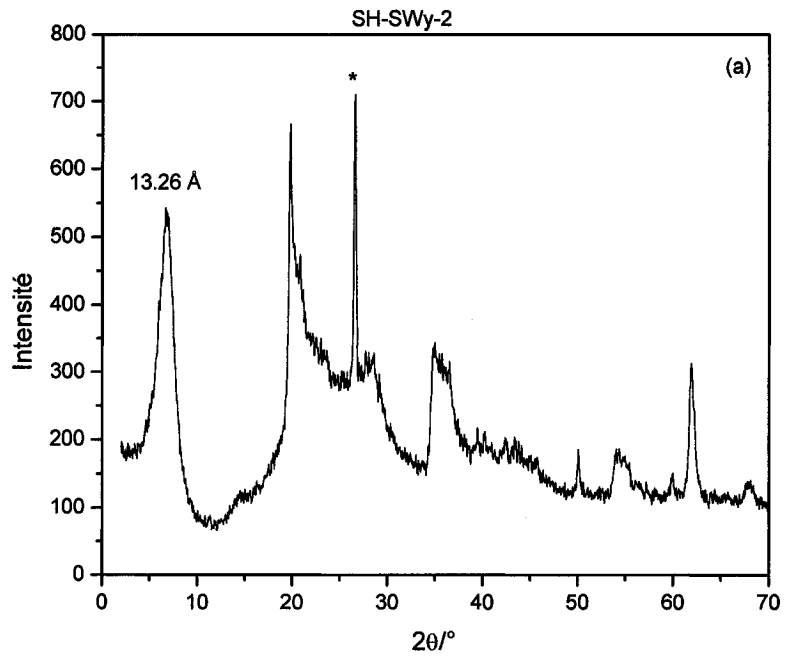
Les courbes thermiques des argiles thiolées sont présentées sur la figure 4.30. On remarque que les profils ATG des SH-argiles sont similaires à ceux des Cl-argiles. Ils présentent deux pertes de masse au delà de 300 °C. Les premières pertes de masse sont respectivement de 17.88 % pour Cl-SWy-2 et de 20.88 % pour Cl-SHCa-1. Dans le cas des SH-argiles ces premières pertes sont un peu moins importantes par rapport à celle des Cl-argiles, elles sont de l'ordre de 16.0% (SH-SWy-2) et de 17.37 % (SH-SHCa-1). Cette diminution peut s'expliquer par la perte d'une partie des molécules greffées à la surface, qui sont moins stables thermiquement par rapport à ceux qui sont greffées dans l'espace interlamellaire. Les deuxièmes pertes de masse restent constantes entre les argiles chlorées et leurs homologues argiles thiolées. Soulignons, lors de l'analyse thermique des SH-argiles, le dégagement d'une forte odeur de soufre.

#### 4.3.3.1.2.4 RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS

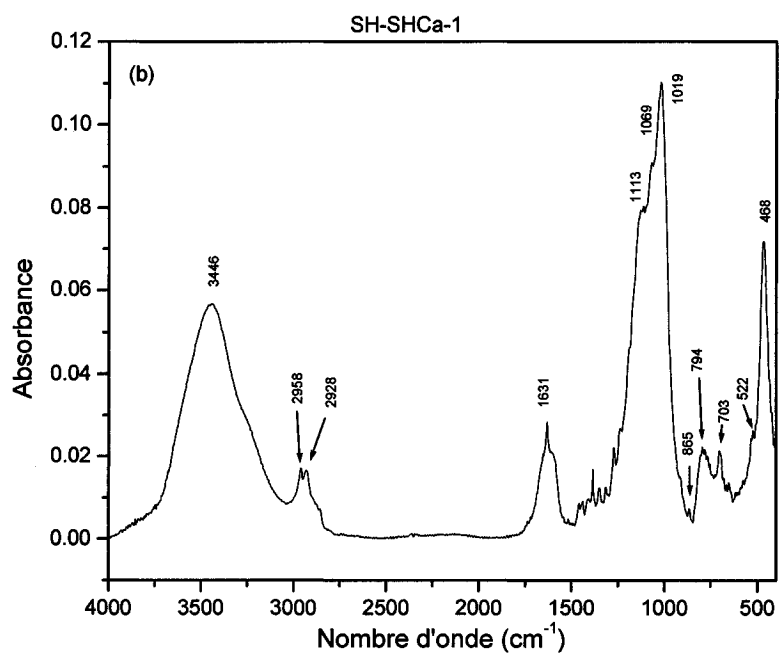
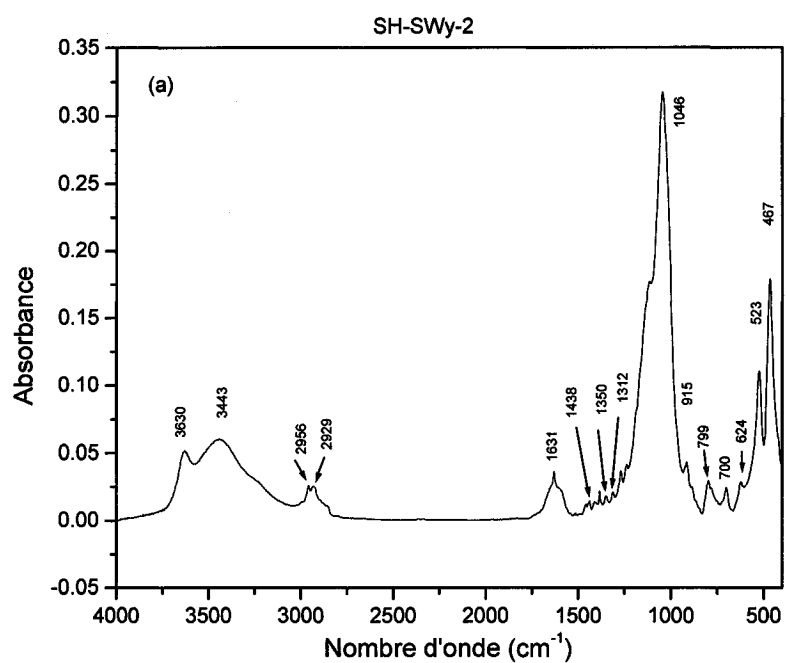
Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  des SH-argiles sont présentés sur la figure 4.31. Les mêmes signaux sont observés dans les SH-argiles comparant avec les Cl-argiles, avec la disparition des pics de type T<sup>1</sup> lors de la fonctionnalisation. Ceci peut être due à de nouvelles réactions de greffage et de condensation, formant des sites T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> par rapport aux sites T<sup>1</sup>.

#### 4.3.3.1.2.5 RMN du $^{13}\text{C}$ CP-MAS

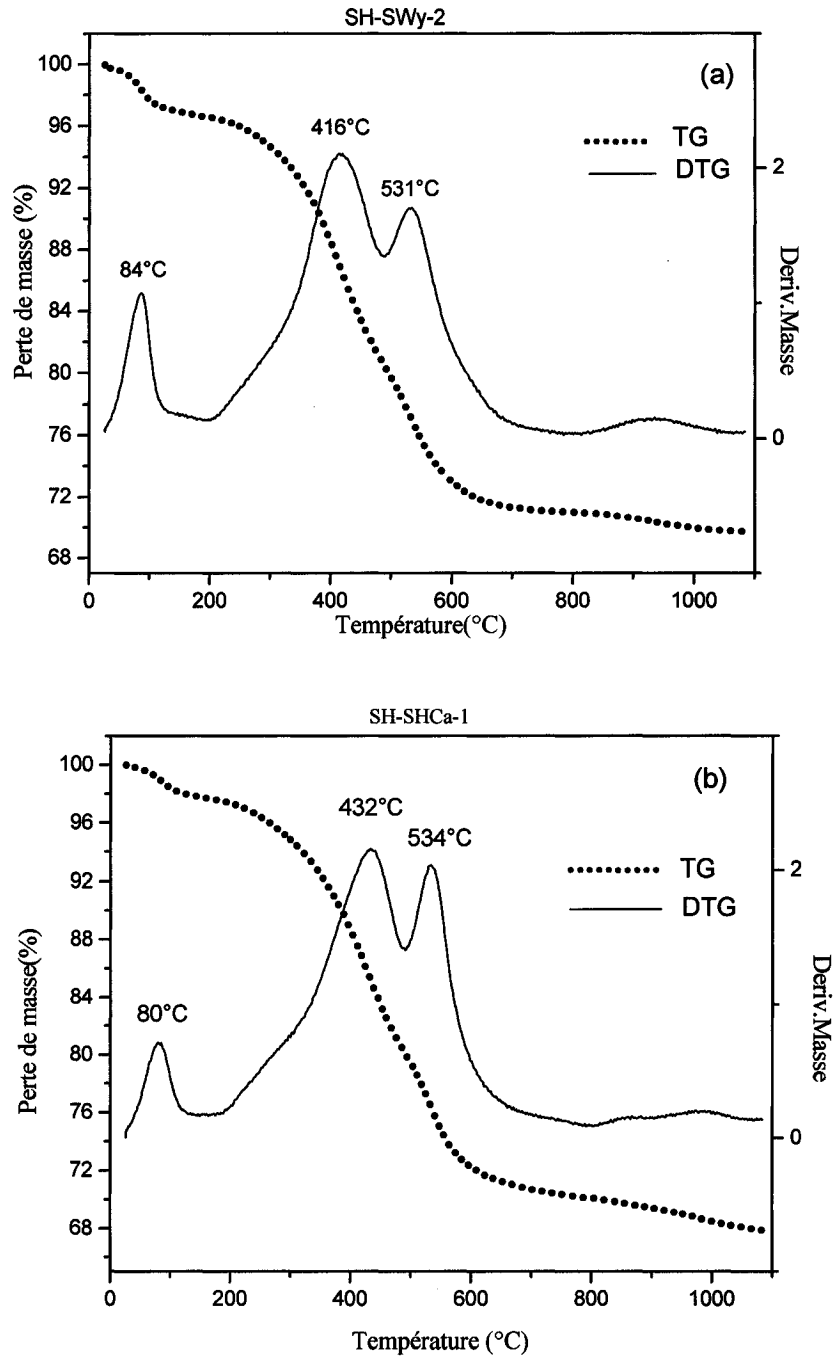
Les spectres RMN CP-MAS du  $^{13}\text{C}$  des SH-argiles (figure 4.32) présentent eux aussi trois signaux comme dans le cas des Cl-argiles, correspondants aux carbones des chaînes chloropropyle.



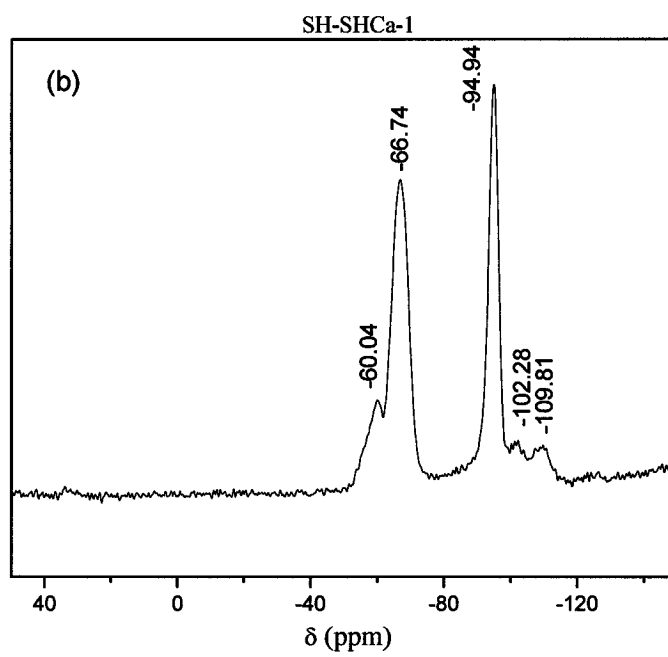
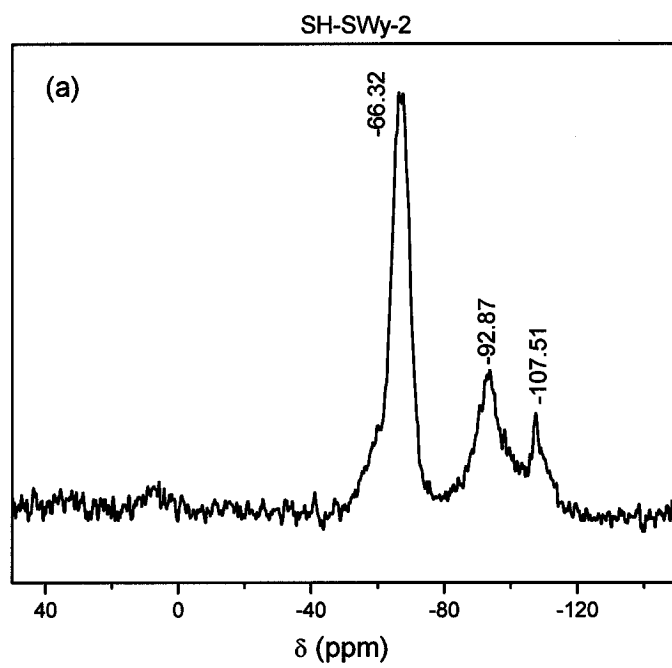
**Figure 4.28.** Diffractogrammes des rayons X de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1 (\* : Quartz)



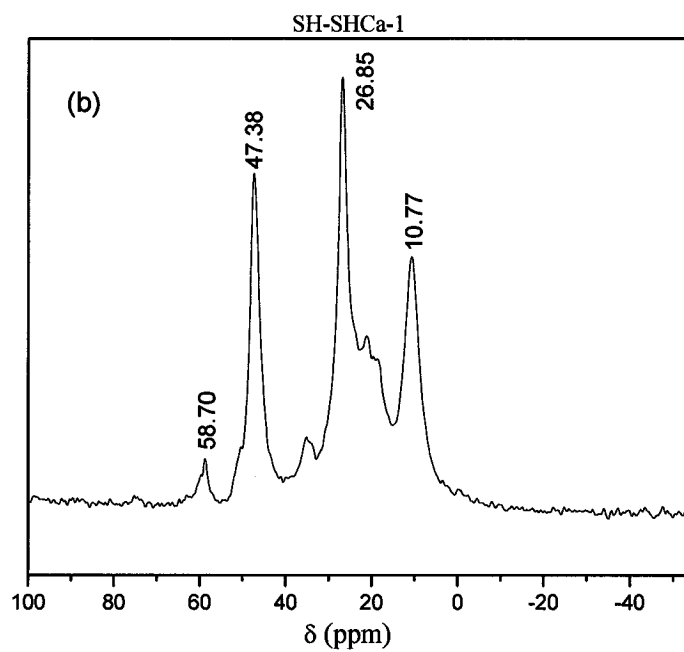
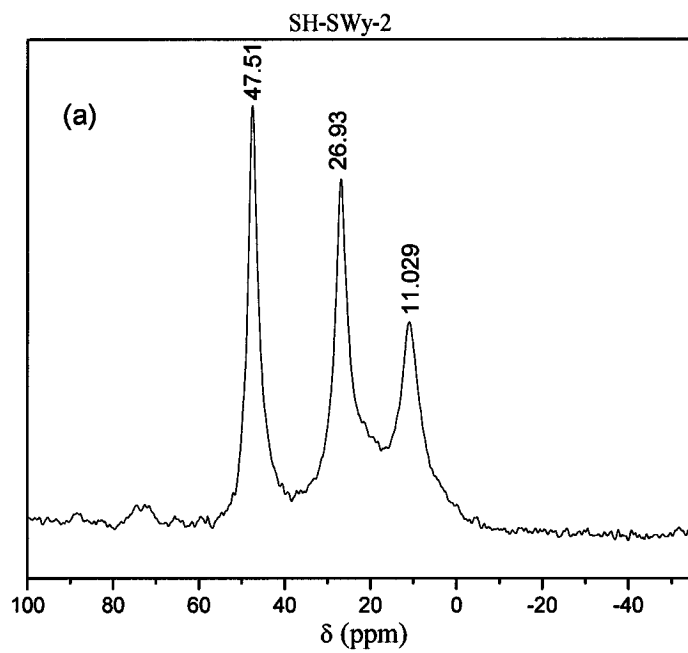
**Figure 4.29.** Spectres infrarouge de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1



**Figure 4.30.** Thermogrammes de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1



**Figure 4.31.** Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1



**Figure 4.32.** Spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de a) SH-SWy-2 et b) SH-SHCa-1

#### **4.3.4 Greffage covalent de 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMs) avec H-SWy-2 et H-SHCa-1**

##### **4.3.4.1 Préparation**

L'organosilane 3-mercaptopropyltriméthoxysilane ( $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) nommé MPTMs, réagit avec H-montmorillonite et H-hectorite, en suivant la même procédure utilisée pour le greffage de 3-Chloropropyltriméthoxysilane avec ces argiles. Ainsi, 1 gramme de l'argile acidifiée est séchée à une température de 120 °C sous vide, en présence d'un desséchant ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Ceci a pour but d'enlever toutes les molécules d'eau physisorbées afin d'éviter les réactions d'hydrolyse des groupements  $\text{OCH}_3$  du Mercaptopropyltriméthoxysilane. L'argile acidifiée est traitée par 3 ml de MPTMs, dans 200 ml de toluène (préalablement distillé en présence de  $\text{CaH}_2$ ). La réaction est effectuée dans un ballon rond, qui est placé dans un bain d'huile de silicone. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant trois jours. Le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec le toluène (distillé en présence de  $\text{CaH}_2$ ), pour enlever les molécules organiques non greffés. Le séchage est effectué dans l'étuve sous vide à une température de 60 °C, en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pendant 2 jours. Après le séchage le produit résultant a été caractérisé par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire de  $^{13}\text{C}$  (CP-MAS) et du  $^{29}\text{Si}$  (MAS) et par l'analyse thermogravimétrique (ATG).

##### **4.3.4.2 Caractérisation**

###### **4.3.4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

Les spectres de diffraction des composés MPTMs-argiles sont montrés sur les figures 4.33 b et 4.33 d. En comparant les spectres des produits de départ (H-argiles) représentés sur les figures 4.33 a et 4.33 c et ceux des produits du greffage, on constate qu'on a un déplacement du  $d_{001}$  vers des valeurs plus élevées. En effet, on obtient un pic correspond à  $d_{001} = 14.21 \text{ \AA}$  pour MPTMs-SWy-2 et  $d_{001} = 17.12 \text{ \AA}$  pour MPTMs-SHCa-

1. L'augmentation de la distance interlamellaire est indicative de la présence des molécules de MPTMs au sein de la structure de ces argiles.

#### **4.3.4.2.2 Spectroscopie infrarouge (IR)**

Les spectres infrarouge obtenus pour les deux composés MPTMs-SWy-2 et MPTMs-SHCa-1 après les réactions de greffage sont représentés sur la figure 4.34 a-b. L'incorporation du Mercaptopropyltriméthoxysilane est évidente par la présence de ses bandes caractéristiques. En effet, on observe l'absorption de la liaison C-H asymétrique et symétrique des groupements CH<sub>2</sub> aliphatiques à environ 2950 cm<sup>-1</sup> et la bande correspondant à la liaison C-S à l'entour de 700 cm<sup>-1</sup>. Les bandes observées sont conformes à la présence de MPTMs dans la structure lamellaire des deux argiles.

#### **4.3.4.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)**

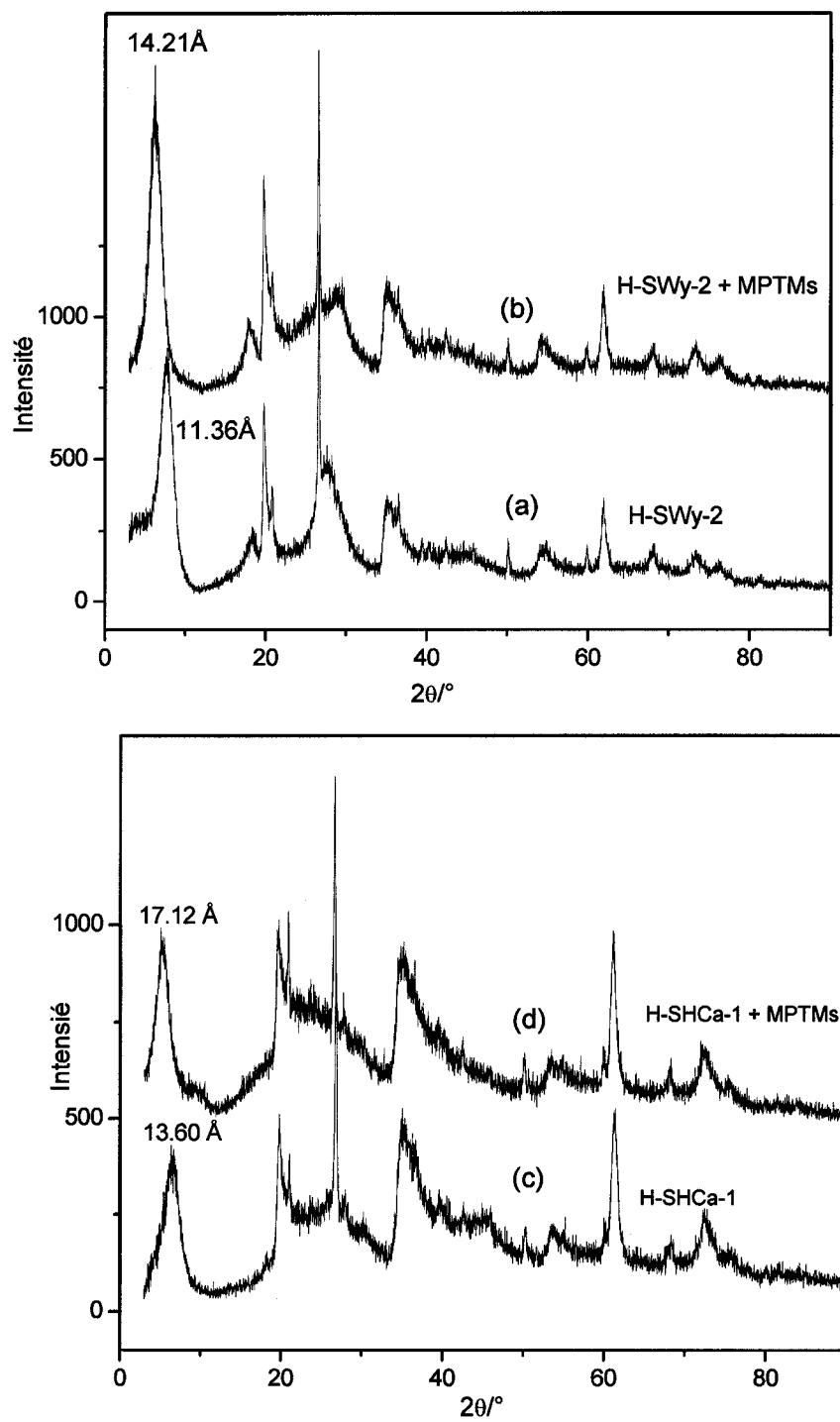
Les figures 4.35 a et 4.35 b représentent les courbes thermogravimétriques de MPTMs-SWy-2 et MPTMs-SHCa-1. La première perte de masse en dessous de 200 °C est attribuée à la désorption de l'eau de surface. Les deux pertes de masse qui ont lieu à environ 309 °C et 580 °C sont dues à la perte de matières organiques

#### **4.3.4.2.4 RMN du <sup>13</sup>C CP-MAS**

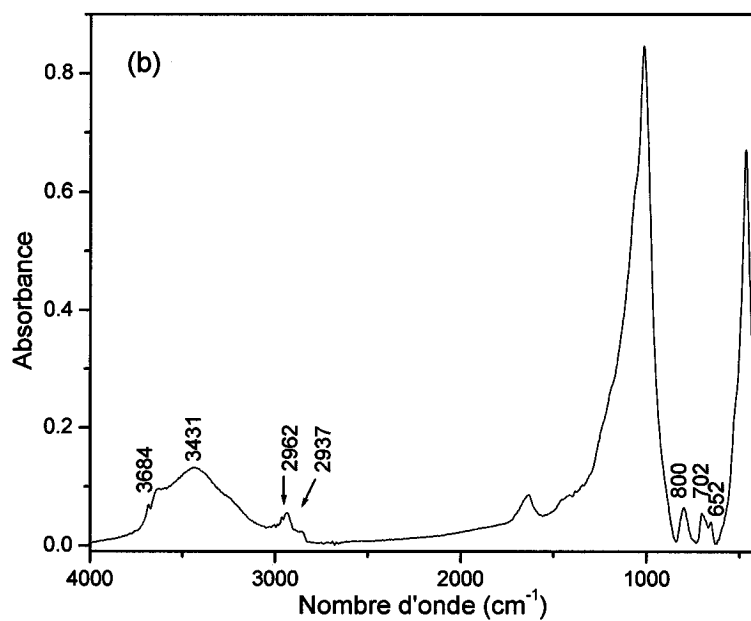
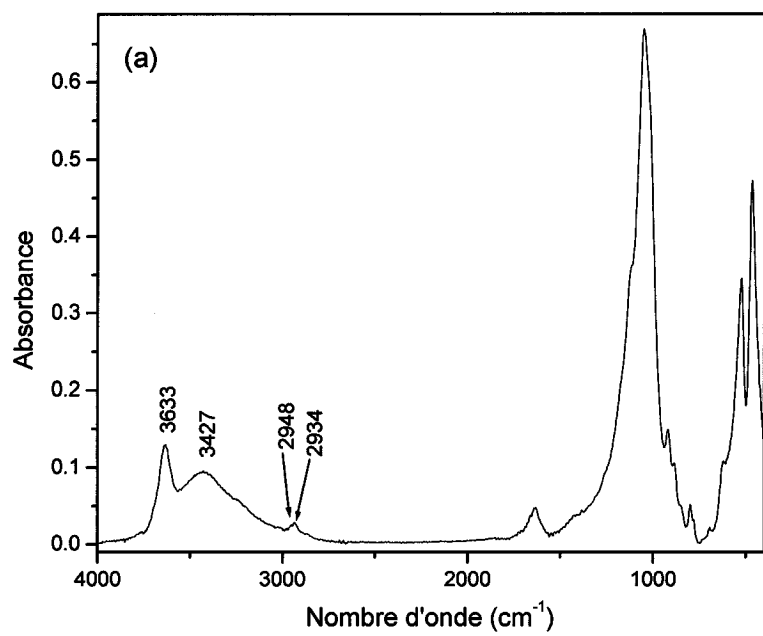
Les spectres du <sup>13</sup>C des deux composés MPTMs-SWy-2 et MPTMs-SHCa-1, présentés respectivement sur les figures 4.36a et 4.36b montrent clairement la présence des chaînes propyloxyliques. Ils montrent des pics de résonance associés avec les différentes positions des atomes de carbone de la molécule du Mercatopropyltriméthoxysilane à 12, 28 et 38 ppm.

#### 4.3.4.2.5 RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS

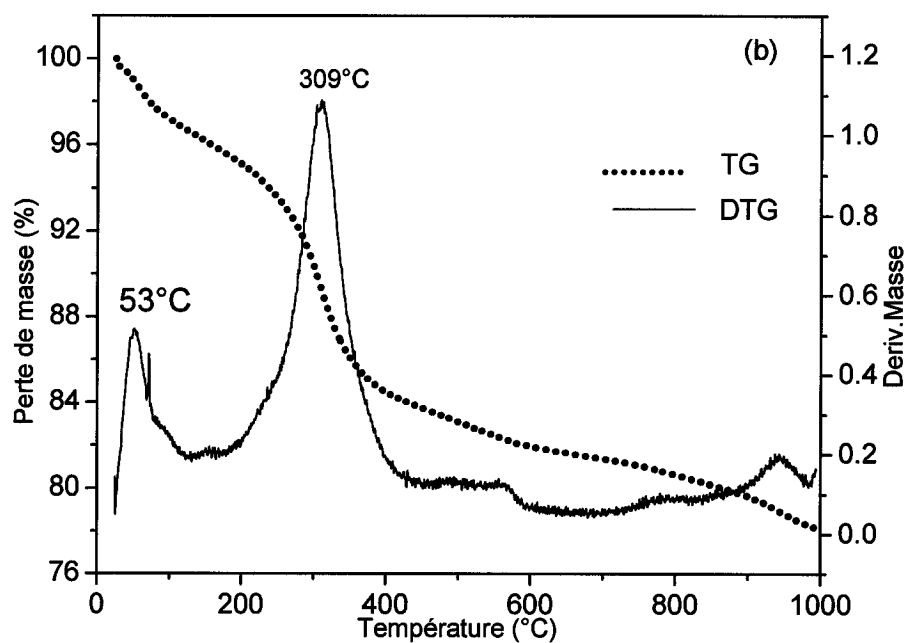
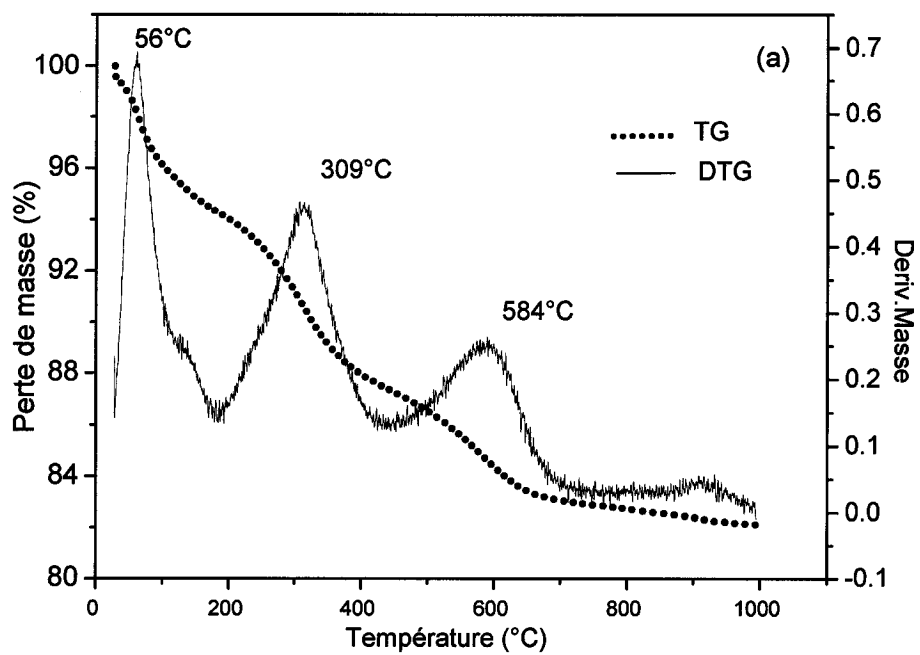
L'analyse par RMN du silicium a été réalisée afin de confirmer le greffage covalent de MPTMs sur les groupements silanols des H-argiles. Les expériences ont été effectuées en rotation à angle magique. Les spectres sont représentés sur la figure 4.37. Ils montrent la présence de nouveaux pics de type  $T^2$  et  $T^3$  indiquant la formation des liaisons covalentes entre la molécule organique et l'argile. Les résultats de déconvolution des spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  des Na-argiles, H-argiles et argiles greffées par MPTMs sont représentés sur les figures 4.38 et 4.39 et les tableaux 4.3 et 4.4 respectivement pour la montmorillonite et l'hectorite. Ces résultats confirment le greffage de la molécule organique MPTMs sur les sites hydroxyles des deux argiles. Plus particulièrement dans le cas de la montmorillonite, l'absence des sites  $Q^2$  après la réaction, indique la fixation de la molécule sur ses sites.



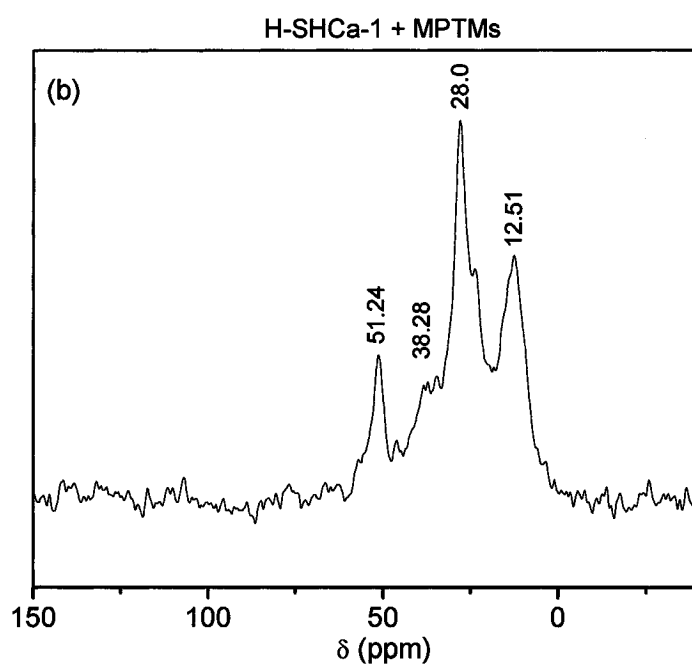
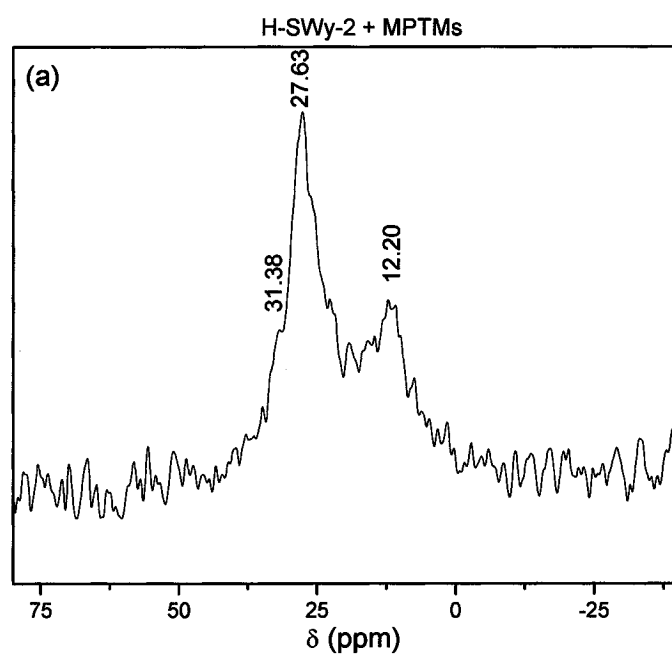
**Figure 4.33.** Diffractogrammes des rayons X de a) H-SWy-2 b) MPTMs-SWy-2 c) H-SHCa-1 et d) MPTMs-SHCa-1



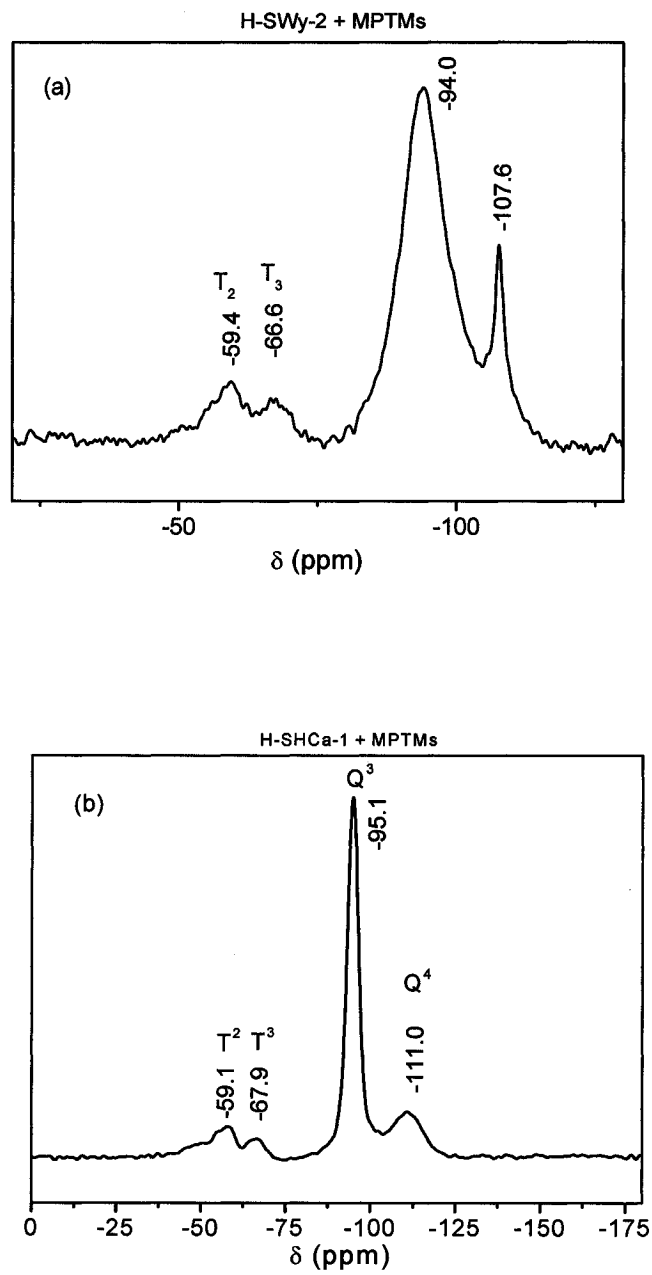
**Figure 4.34.** Spectres infrarouge de a) MPTMs-SWy-2 et b) MPTMs-SHCa-1



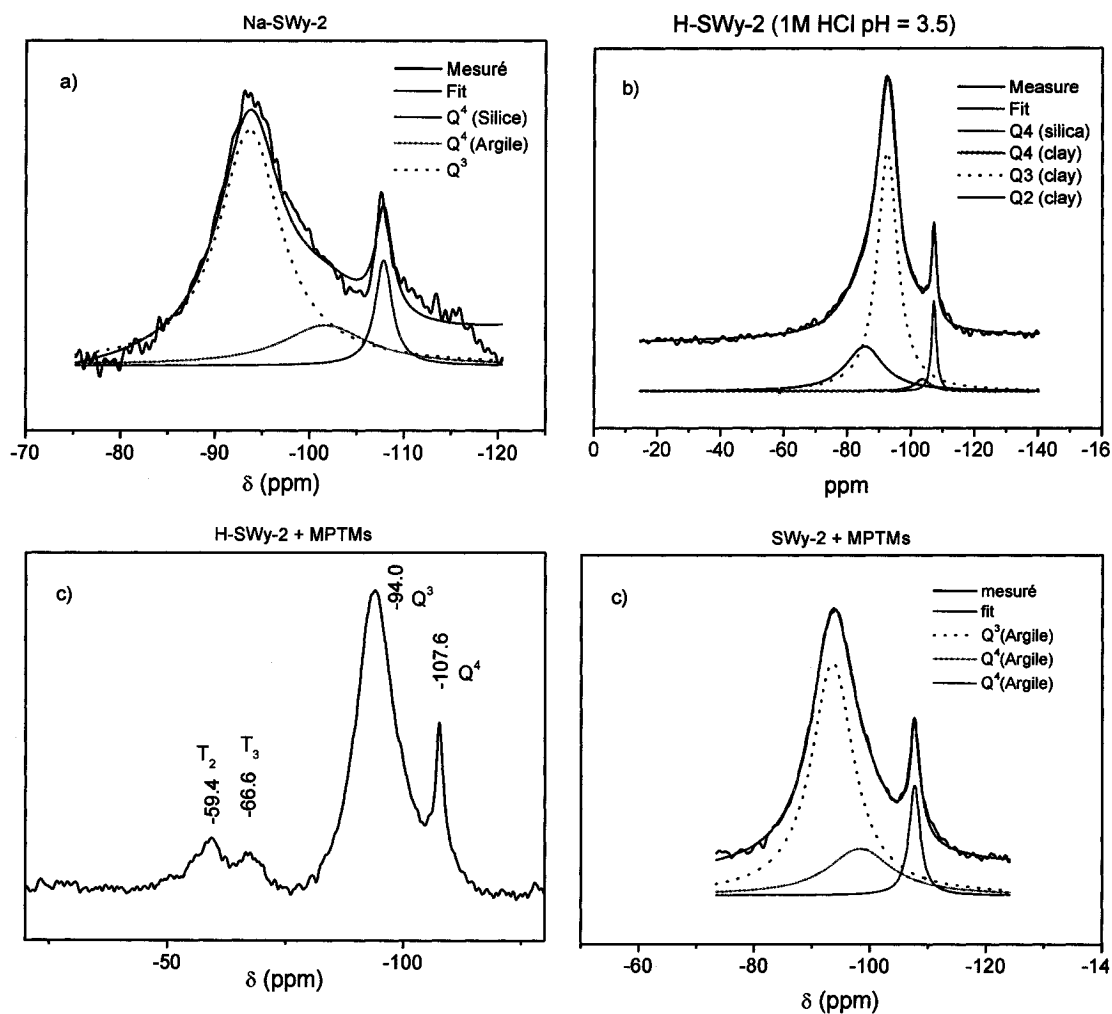
**Figure 4.35** Thermogrammes de a) MPTMs-SWy-2 et b) MPTMs-SHCa-1



**Figure 4.36.** Spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de a) MPTMs-SWy-2 et b) MPTMs-SHCa-1



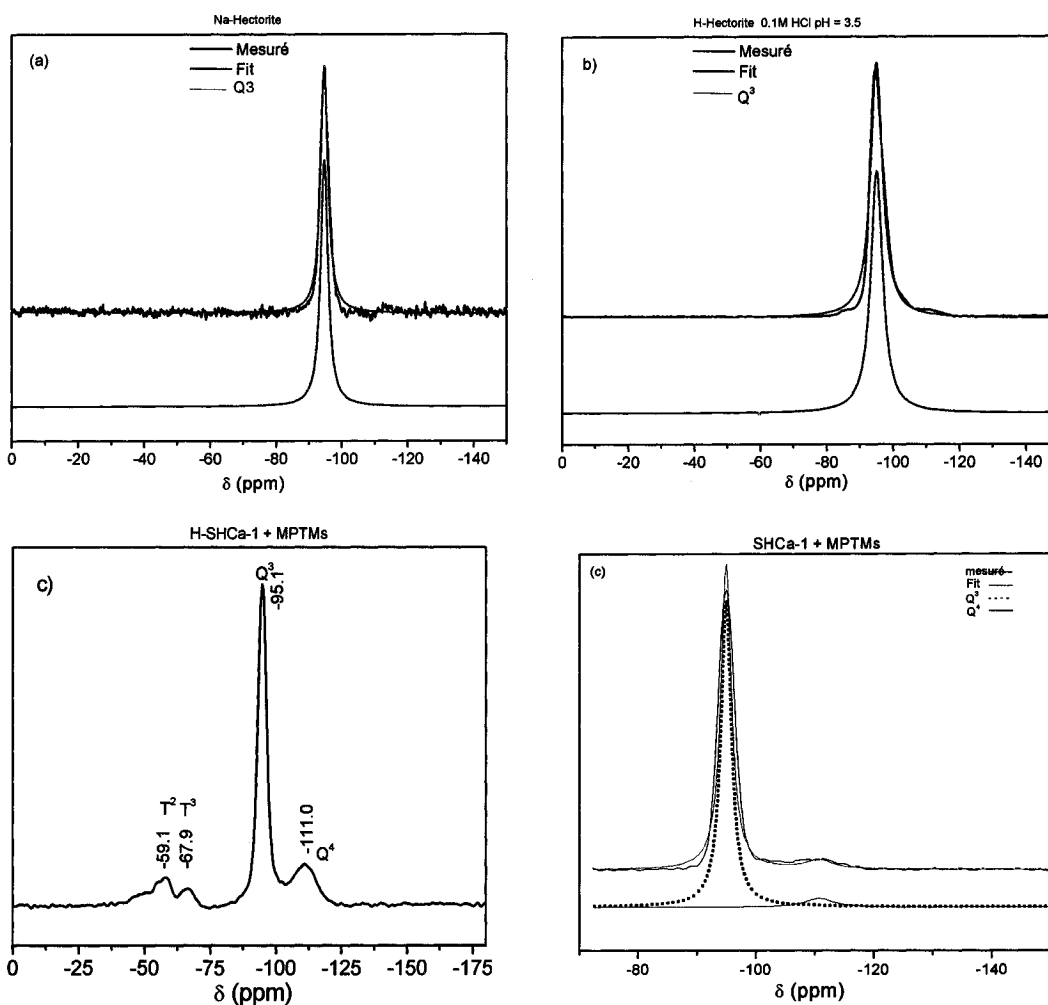
**Figure 4.37.** Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) MPTMs-SWy-2 et b) MPTMs-SHCa-1



**Figure 4.38.** Spectres de déconvolution RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) Na-SWy-2, b) H-SWy-2 et c) MPTMs-SWy-2

	Connectivité	Déplacement chimique (ppm)	Abondance%	Normalisation
SWy-2	Q <sup>4</sup> Silice	-107.60	9.63	----
	Q <sup>4</sup> Argile	-102.16	11.25	12.4
	Q <sup>3</sup>	-93.93	79.13	87.5
	Q <sup>2</sup>	----	----	----
H-SWy-2	Q <sup>4</sup> Silice	-107.3	4.73	----
	Q <sup>4</sup> Argile	-106	3.54	3.7
	Q <sup>3</sup>	-92.67	69.14	72.5
	Q <sup>2</sup>	-84.83	22.58	23.7
SWy-2 + MPTMs	Q <sup>4</sup> Silice	-107.71	7.12	----
	Q <sup>4</sup> Argile	-105.3	6.09	6.5
	Q <sup>3</sup>	-93	86.79	93.4
	Q <sup>2</sup>	----	----	----

**Tableau 4.4.** Résultats de la déconvolution des spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) Na-SWy-2, b) H-SWy-2 et c) MPTMs-SWy-2



**Figure 4.39.** Spectres de déconvolution RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) Na-SHCA-1, b) H-SHCA-1 et c) MPTMs-SHCA-1

	Connectivité	Déplacement chimique (ppm)	Abondance%	$r^2$
SHCA-1	$\text{Q}^3$	-94.30	100	0.9783
H-SHCA-1	$\text{Q}^3$	-94.35	100	0.9832
SHCA-1 + MPTMs	$\text{Q}^3$ $\text{Q}^4$	-94.9 -110.8	91 9	0.9829

**Tableau 4.5.** Résultats de la déconvolution des spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) Na-SHCA-1, b) H-SHCA-1 et c) MPTMs-SHCA-1

### **4.3.5. Greffage covalent de N-[3-(triméthoxysilane) propyl]éthylènediamine avec H-hectorite**

#### **4.3.2.1. Préparation**

Le greffage de N-[3-(triméthoxysilane) propyl]éthylènediamine [(MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>] (TMSPED) sur les groupements hydroxyles de l'hectorite acidifiée a été préparé suivant la même procédure expérimentale que celle utilisée précédemment, pour la préparation de MPTMs-hectorite. Durant la préparation, 1 gramme de l'argile acidifiée est séchée à une température de 120°C sous vide pendant quatre heures, en présence du pentoxyde de phosphore. L'argile est mélangée avec un volume de 3ml de TMSPED dans 200 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant trois jours. Le lavage du produit résultant TMSPED-hectorite, s'est avéré être très important pour éliminer les molécules non greffées. Le lavage a été effectué avec le toluène et finalement le composé TMSPED-hectorite a été séché à l'air.

#### **4.3.2.2. Caractérisation**

##### **4.3.2.2.1. Diffraction des rayons X**

Le spectre de diffraction de TMSPED-hectorite comparé avec celui de H-hectorite, est présenté à la figure 4.40. Il possède un espacement basal de 17.89 Å qui correspond à un arrangement en monocouche de TMSPED dans l'espace interlamellaire de l'hectorite.

##### **4.3.2.2.2. Spectroscopie infrarouge**

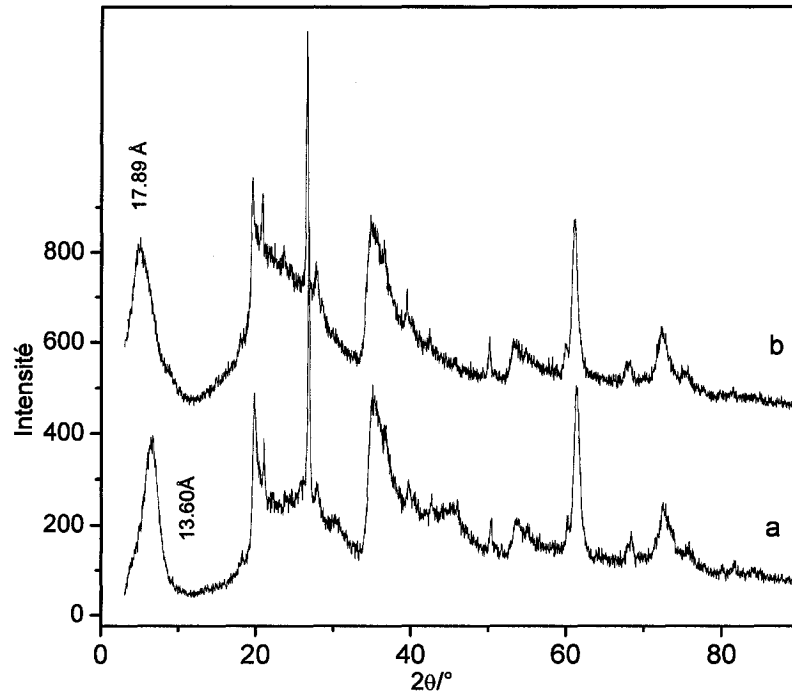
Le spectre du composé TMSPED-SHCa-1 est montré à la figure 4.41. Il présente toutes les bandes caractéristiques des chaînes de TMSPED en plus de celles associées à la couche de l'argile. Ainsi, on peut observer la bande à 1468 cm<sup>-1</sup> associée au cisaillement des groupements CH<sub>2</sub> et les bandes correspondants aux étirements C-H asymétrique à 2927 cm<sup>-1</sup> et symétrique à 2850 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2.2.3. RMN du $^{29}\text{Si}$

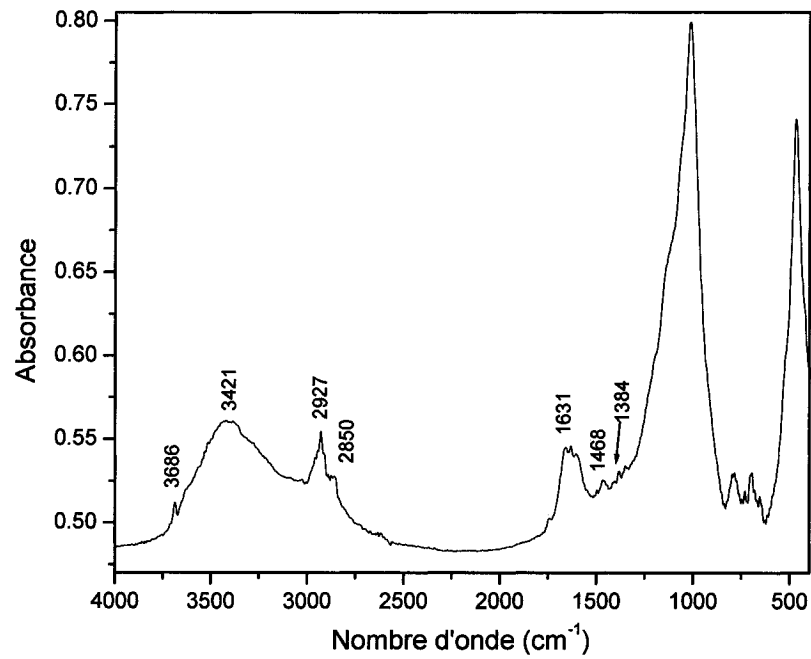
Le spectre de résonance magnétique du  $^{29}\text{Si}$  est montré à la figure 4.42 et nous indique la présence des nouveaux pics. On observe le signal caractéristique des atomes de silicium de l'hectorite  $\text{Q}^3$ , un nouveau pic de type  $\text{Q}^4$  du à la formation d'une liaison covalente entre les groupements OH et les groupements méthoxy formant ainsi des sites  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ . Les signaux à -66.3 ppm ( $\text{T}^3$ ) et -59.3 ppm ( $\text{T}^2$ ) correspondent aux siliciums de TMSPED liés par des liaisons covalentes avec les groupements silanols de l'hectorite.

#### 4.3.2.2.4. RMN du $^{13}\text{C}$

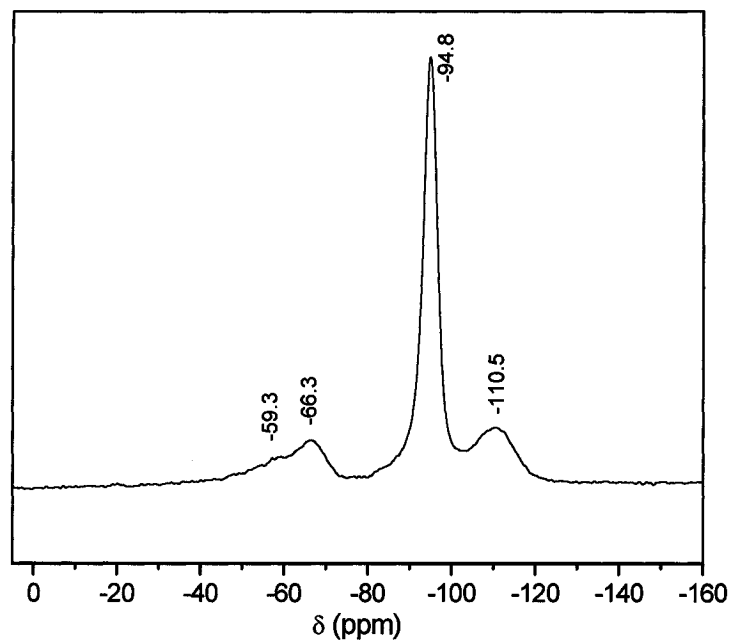
Le composé a été analysé par RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS, le spectre obtenu est présenté à la figure 4.43. On remarque la présence de quatre bandes à 10.67, 21.18, 44.73 et 51.44 associées respectivement aux carbones de la chaîne de la molécule de TMSPED et du groupement méthoxy. Ceci est en accord avec le spectre de référence du TMSPED.



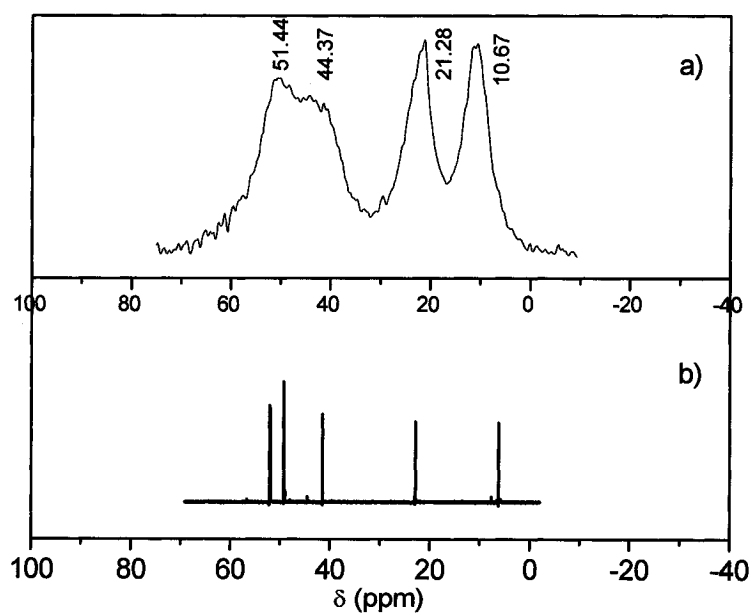
**Figure 4.40.** Diffractogrammes des rayons X de a) H-SHCa-1 et b) TMSPED-SHCa-1



**Figure 4.41.** Spectre infrarouge de TMSPED-SHCa-1



**Figure 4.42.** Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de TMSPED-SHCa-1



**Figure 4.43.** Spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de a) TMSPED-SHCa-1 et b) TMSPED pure

## Chapitre 5

### Synthèse hydrothermale et fonctionalisation de la magadiite

Dans ce chapitre, la préparation de la magadiite et sa caractérisation par les différentes méthodes d'analyse seront discutées. La magadiite a été obtenue par synthèse hydrothermale telle qu'utilisée par plusieurs auteurs<sup>62, 66, 79, 85-88</sup>. Le but de cette synthèse est de greffer quelques molécules organiques dans la région interlamellaire du polysilicate. Cependant, la procédure du greffage consiste en premier lieu à un traitement de la magadiite sodique par l'acide chlorhydrique dans le but d'augmenter le nombre des groupements silanols dans la région interlamellaire. En effet, les groupements hydroxyles formés seront des sites réactifs pour former des liaisons covalentes avec des molécules organiques. Dans une autre voie de recherche, il s'agit du gonflement de l'espace interlamellaire par un alkylammonium qui sert à briser les fortes liaisons hydrogènes entre les feuillets. Ce gonflement, facilite la rentrée de nouvelles molécules organiques dans l'espace interlamellaire et facilite aussi leur réaction avec les groupements silanols.

Par ailleurs dans ce chapitre le greffage d'un organosilane (N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylène diamine) et d'un diol (1,8-octanediol) seront discutés. La prochaine section sera réservée à la synthèse et à la caractérisation de la magadiite

#### 5.1. Synthèse et caractérisation de la magadiite.

##### 5.1.1. Synthèse

La magadiite a été préparée par synthèse hydrothermale, en suivant la même procédure décrite dans la littérature<sup>62, 79, 85, 86</sup>. Un mélange de 32 g de gel de silice, 4 g de pastilles d'hydroxyde de sodium et 80 ml d'eau distillée a été placée dans un autoclave en acier inoxydable muni d'un récipient interne en verre. Ce mélange a été bien agité pendant 1 heure à la température ambiante. Le système a été bien fermé et placé dans un bain d'huile de silicone, chauffé à 170 °C pendant 20 heures sans agitation de cette

solution. Le produit obtenu était une poudre très fine de couleur blanche. Par la suite, ce produit a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée dans l'ordre d'enlever l'excès de l'hydroxyde de sodium et de la silice solubilisée. Le produit final a été caractérisé afin de confirmer sa nature comme magadiite.

### 5.1.2. Caractérisation

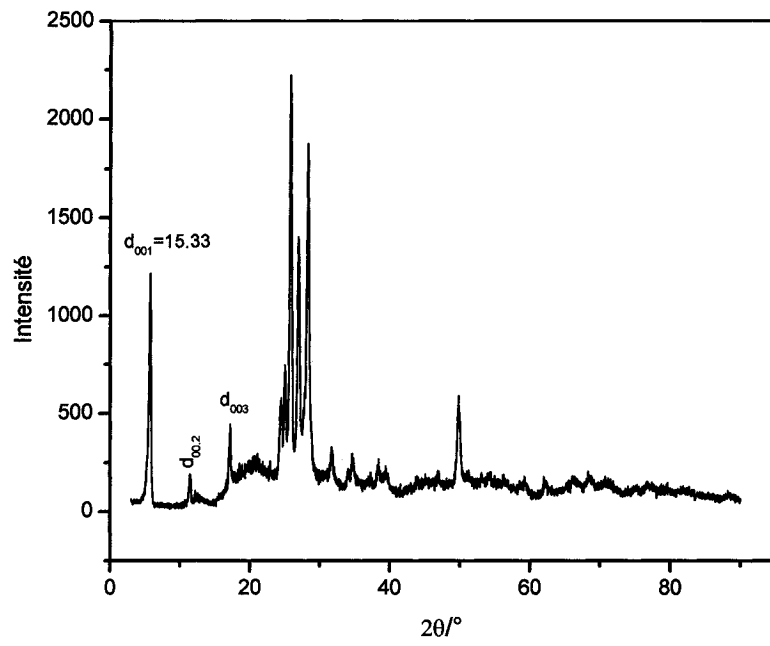
La magadiite obtenue a été caractérisée par la diffraction des rayons X, la résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$ , l'infrarouge et par analyse thermogravimétrique.

#### 5.1.2.1. Diffraction des rayons X

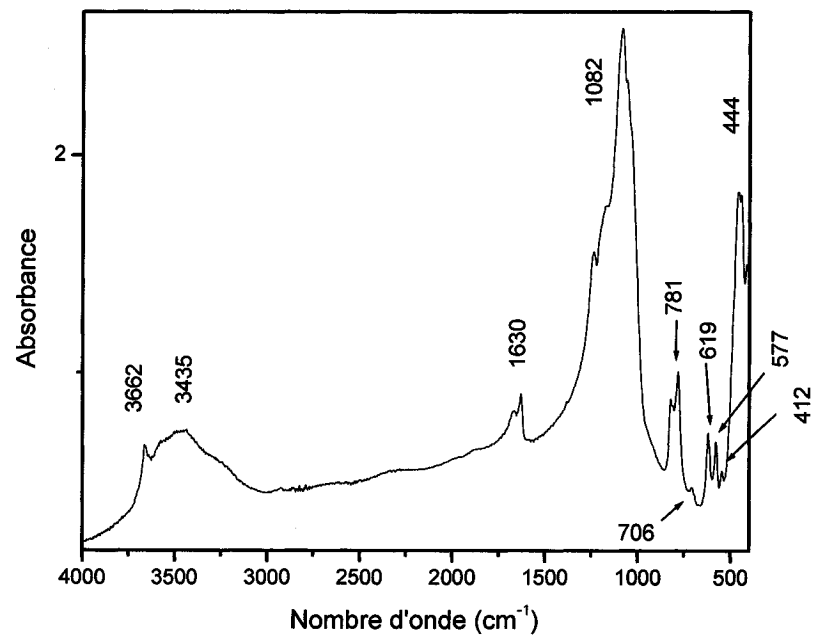
Le diffractogramme des rayons X (figure 5.1) confirme l'identité du produit obtenu comme magadiite. Le spectre DRX concorde pratiquement avec des résultats existants dans la littérature <sup>18-20, 62, 79, 85, 86</sup>. L'analyse de ce spectre dévoile la présence de pics fins avec un espacement basal ( $d_{001}$ ) de l'ordre de 15.33 Å qui est bien comparable avec les résultats trouvés dans la littérature <sup>18-20, 79, 85, 86</sup>.

#### 5.1.2.2. Spectroscopie infrarouge IR

Le spectre infrarouge de la magadiite (figure 5.2) présente un signal à  $3662\text{ cm}^{-1}$  associé aux étirements des fonctions OH libres des groupements Si-OH, un signal large à  $3435\text{ cm}^{-1}$  attribué aux groupements OH formant des liaisons hydrogènes ou bien à des groupements OH de l'eau interlamellaire. Notons aussi la présence d'une multitude de bandes Si-O correspondants aux fréquences d'étirement et de cisaillement situées dans la région  $400 \sim 1200\text{ cm}^{-1}$ . La bande située à  $444\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au cisaillement Si-O, celle à l'entour de  $800\text{ cm}^{-1}$  est associée à l'étirement symétrique Si-O et celle à  $1082\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirement asymétrique Si-O. Le pic situé à  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande de cisaillement de l'eau. Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés dans les spectres précédents de la littérature <sup>79, 85, 86</sup>.



**Figure 5.1.** Diffractogramme des rayons X de poudre de la magadiite



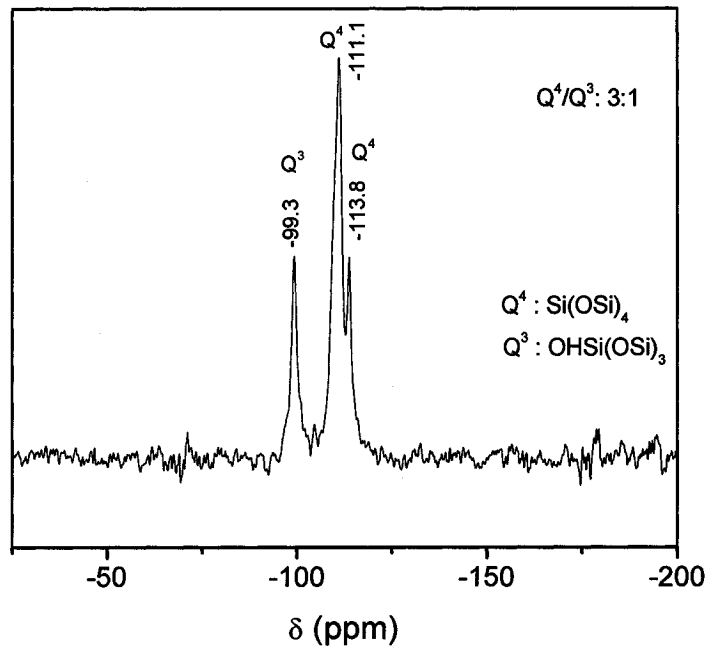
**Figure 5.2.** Spectre infrarouge de la magadiite

### 5.1.2.3. RMN du $^{29}\text{Si}$

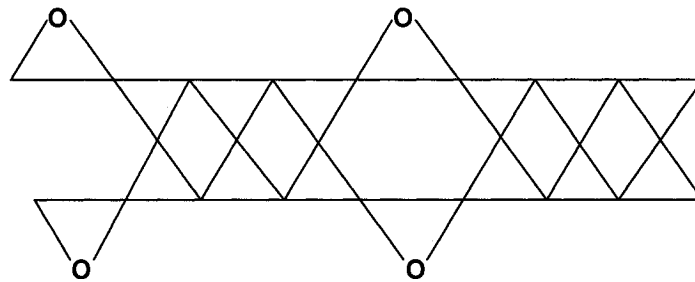
Le spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  (figure 5.3) de la magadiite présente deux types de silicium  $\text{Q}^3$  ( $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ ) ou  $(\text{SiO})_3\text{SiONa}$ ) et  $\text{Q}^4$  ( $(\text{SiO})_4\text{Si}$ ). Ce spectre a été enregistré à l'aide de la technique de l'angle magique dans le but d'obtenir un spectre quantitatif pour la population des atomes de silicium. La possibilité d'obtenir un spectre quantitatif peut se faire à l'aide des délais  $d_1$  (temps entre deux impulsions successives) assez suffisants entre deux impulsions successives. Dans ce travail le délai utilisé est de l'ordre de 240 secondes. Le rapport des intensités des signaux  $\text{Q}^4$  par rapport à  $\text{Q}^3$  est de l'ordre de 3 :1, cette valeur concorde avec les résultats rapportés dans la littérature<sup>70</sup>. Ce résultat est en accord avec le modèle précédemment proposé (figure 5.4) par différents groupes pour la structure de la magadiite.

### 5.1.2.4. Analyse thermogravimétrique

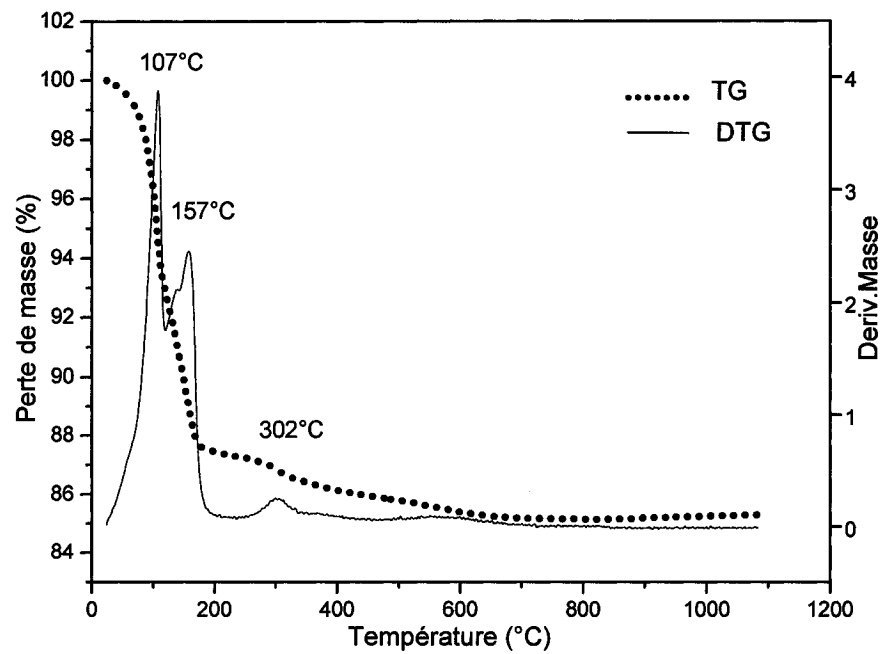
La courbe thermique de la magadiite est présentée sur la figure 5.5. L'allure de cette courbe montre deux pertes de masse entre 100 et 170 °C associé à la déshydratation de la magadiite. La première perte d'environ 7 % correspond à la perte des molécules d'eau interlamellaire physisorbées, tandis que la deuxième perte d'environ 5.56 % est attribuée à l'eau qui est fortement retenue dans l'espace interlamellaire par des liaisons hydrogènes avec la surface interlamellaire du silicate ou bien par l'hydratation des ions sodiums. La troisième perte de masse d'environ 1.5 % à 300 °C correspond au phénomène de dehydroxylation des groupements Si-OH présents dans la région interlamellaire de la magadiite<sup>1-3</sup>. Cette observation est en accord avec le résultat du spectre IR, qui montre l'existence d'une bande à  $3662\text{ cm}^{-1}$  associée aux groupements Si-OH.



**Figure 5.3.** Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  de la magadiite obtenu par la méthode de l'angle magique (MAS)



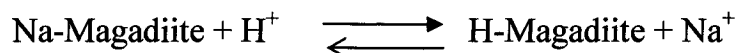
**Figure 5.4.** Modèle structural de la magadiite tel que proposé par Pinnavaia et col.<sup>70</sup>



**Figure 5.5.** Thermogramme de la magadiite

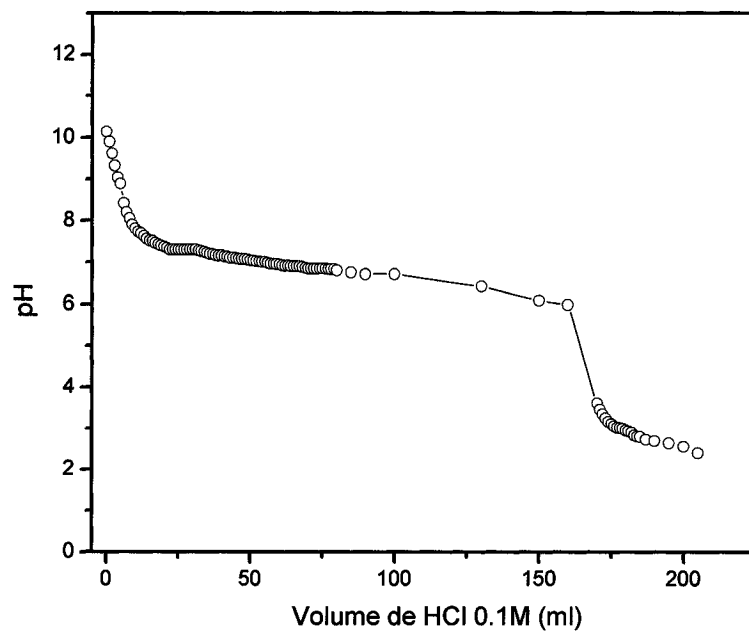
## 5.2. L'acide polysilicique : H-magadiite

Le traitement de la magadiite sodique avec des solutions acides diluées mène à la formation de l'acide silicique correspondant (H-magadiite). Ce processus se fait par un simple échange des ions sodiums par les protons dans l'ordre d'obtenir des régions interlamellaires complètement hydroxylées (figure 5.7).

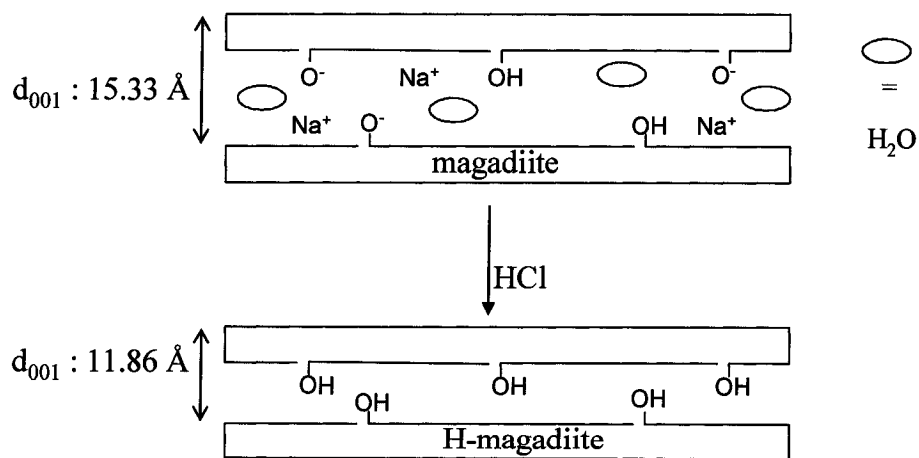


### 5.2.1. Titrage de Na-magadiite avec HCl 0.1M

La préparation de l'acide silicique a été effectuée en dispersant 9.6 g de la magadiite sodique dans un volume de 100 ml d'eau distillée. La suspension a été agitée pendant 1 heure et traitée tout doucement par une solution diluée d'acide chlorhydrique (HCl) 0.1M. A chaque cinq minutes, 1 ml de la solution acide est ajouté jusqu'à une valeur de pH de 2. Par la suite, la solution a été laissée sous agitation pendant vingt-quatre heures en gardant le pH à environ deux. Le mélange a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. La courbe de titrage obtenue (figure 5.6) est similaire à celles dans la littérature pour la même étude de titrage des polysilicates<sup>42, 79, 85, 86, 90</sup>. On remarque la présence de deux points de virage sur cette courbe, le premier est attribué à la transformation des carbonates en hydrogénocarbonates, le second virage correspond à la formation des groupements silanols<sup>85, 86</sup>.



**Figure 5.6.** Courbe de titrage de la magadiite avec HCl 0.1M



**Figure 5.7.** Représentation schématique de l'acidification de la magadiite

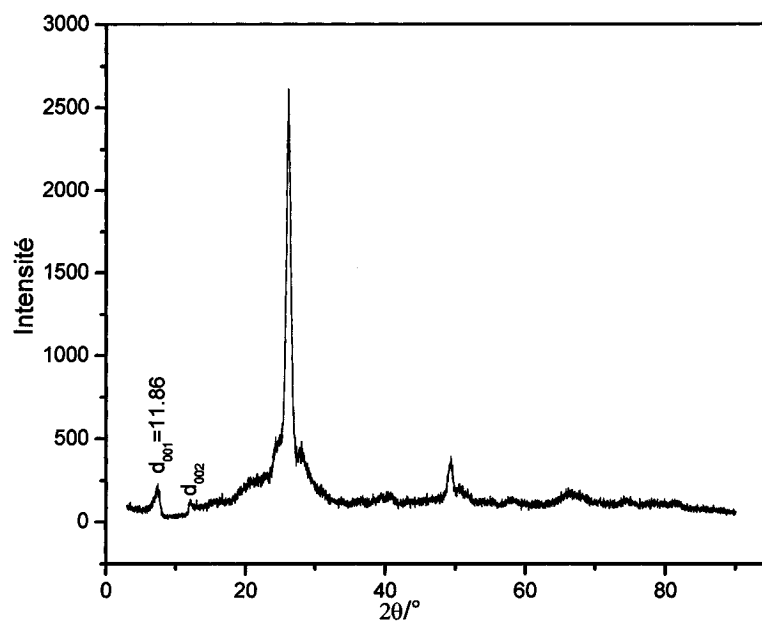
### **5.2.1.1. Caractérisation de H-magadiite**

#### **5.2.1.1.1. Diffraction des rayons X**

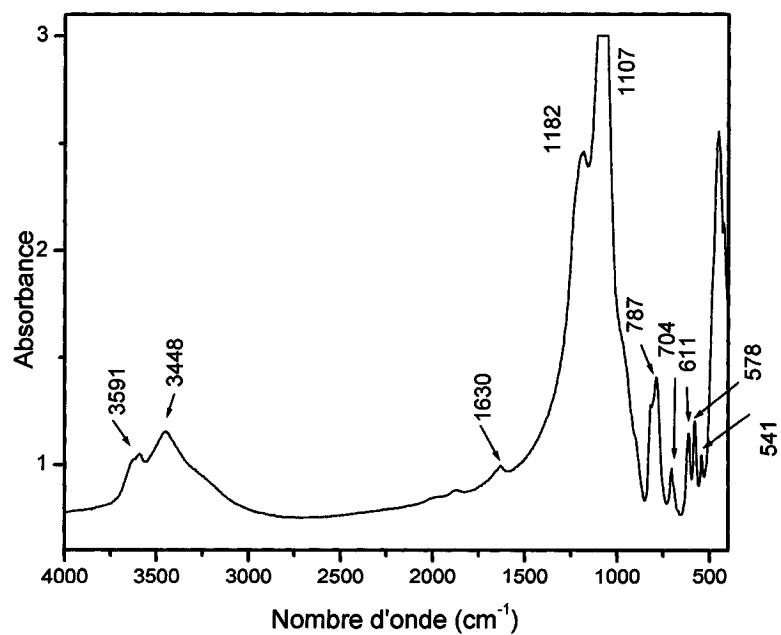
Le diffractogramme des rayons X de la magadiite acidifiée (figure 5.8) montre une diminution de la cristallinité en comparaison avec le spectre de la magadiite sodique de départ (figure 5.1). Le spectre de H-magadiite présente seulement deux pics larges et de faible intensité attribués aux  $d_{001}$  et  $d_{002}$ . La diminution de la cristallinité de la H-magadiite est attribuée aux fortes liaisons hydrogènes des groupements hydroxyles présents dans l'espace interlamellaire provoque des distorsions dans l'empilement des couches. L'espacement basal de H-magadiite est de l'ordre de 11.86 Å, cette valeur est en accord avec celles présentées dans la littérature <sup>7, 79, 85, 86, 91</sup>. La diminution de l'espacement basal par rapport à celui de la magadiite mère (11.86 Å/ 15.33 Å) est expliqué par la disparition de l'eau interlamellaire à cause des fortes liaisons hydrogènes présentes entre les couches adjacentes de la magadiite acidifiée.

#### **5.2.1.1.2. Spectroscopie infrarouge IR**

Le spectre IR de la magadiite acidifiée est présenté à la figure 5.9. Ce spectre semble identique à celui de la magadiite parent (Na-magadiite). La bande caractéristique des groupements silanols qui apparaît à  $3591\text{ cm}^{-1}$  n'est pas plus importante que celle de la magadiite. Ceci peut être expliqué par le fait que la plupart des groupements hydroxyles formés lors du traitement acide sont engagés dans des liaisons hydrogènes avec d'autres groupements hydroxyles qui se trouvent au voisinage, et donc le signal des sites Si-OH est déplacé en une bande large à  $3448\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 5.8.** Diffractogramme des rayons X de poudre de la H-magadiite



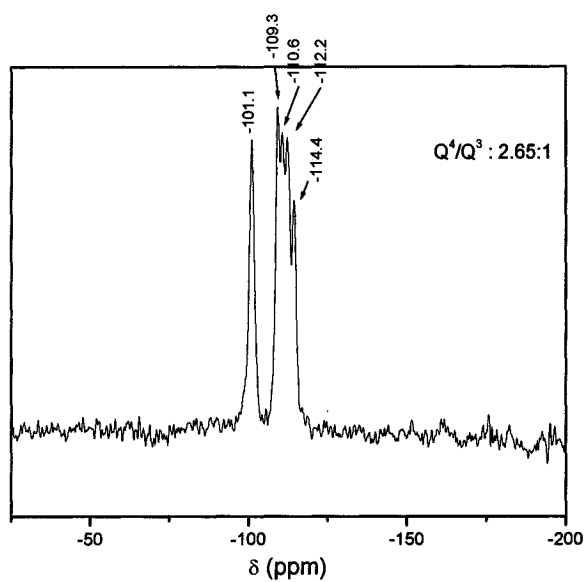
**Figure 5.9.** Spectre infrarouge de la H-magadiite

#### 5.2.1.1.3. RMN du $^{29}\text{Si}$

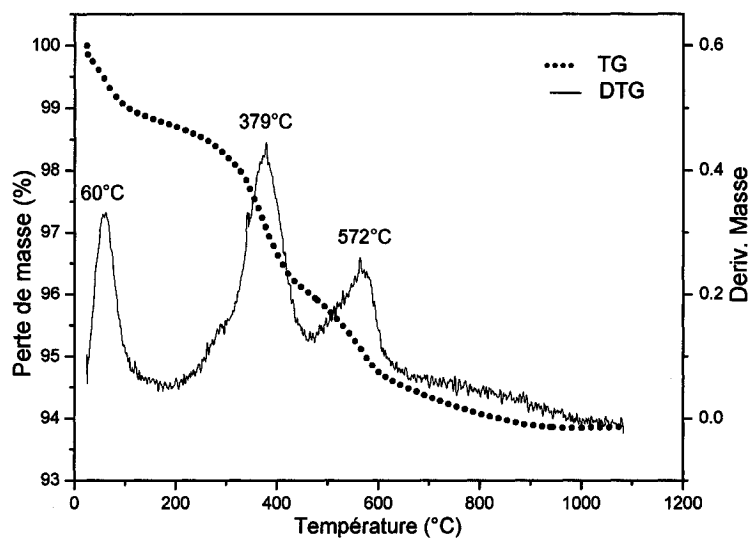
Le spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  de la H-magadiite (figure 5.10) a été enregistré en utilisant la technique de l'angle magique (MAS). Ce spectre semble identique à celui de la magadiite sodique. Il nous montre la présence des mêmes bandes que dans la magadiite de type  $\text{Q}^3$  (-101.1 ppm) et  $\text{Q}^4$  (-109.3, -110.6 et -114.4 ppm) avec un léger déplacement de ces bandes vers les champs forts, ce qui nous permet de dire que la structure de la magadiite reste quasi constante après le traitement avec un acide dilué de HCl (0.1M). On remarque que les signaux de type  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$  ainsi que le rapport  $\text{Q}^4/\text{Q}^3$  de 2.65 sont en accord avec ceux de la littérature<sup>79, 85, 86</sup>.

#### 5.2.1.1.4. Analyse thermogravimétrique.

La courbe de l'analyse thermique de H-magadiite (figure 5.11) est comparable aux résultats publiés dans différents travaux<sup>79, 88, 90</sup>, elle montre une perte de masse d'environ 1.1 % à une température inférieure à 100 °C, correspondant à la perte d'eau physisorbée et une perte de 2.73 % entre 300 et 450 °C associée au phénomène de condensation des groupements hydroxyles adjacents dans la région interlamellaire. La perte de masse observée entre 450 ~ 650 °C d'environ 1.47 % correspond à la condensation des groupements hydroxyles les plus isolés.



**Figure 5.10.** Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  de la H-magadiite obtenu par la méthode de l'angle magique (MAS)



**Figure 5.11.** Thermogramme de la H-magadiite

### **5.3. Réactions d'intercalation et d'échange ionique**

L'intercalation et l'échange ionique des espèces chimiques étrangères dans l'espace interlamellaire de la magadiite a pour résultat d'augmenter l'espace interlamellaire. Ce processus a pour objectif de briser les liaisons hydrogènes des groupements hydroxyles situés dans les deux côtés des couches de l'espace interlamellaire et pour faciliter l'incorporation des molécules organiques dans la magadiite. La section suivante discutera de l'intercalation de deux molécules organiques polaires, la N-méthylformamide (NMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) ainsi que l'échange ionique du chlorure de dodécyltriméthylammonium au sein de l'espace interfoliaire de la magadiite.

#### **5.3.1. Intercalation de la N-méthylformamide (NMF) et du diméthylsulfoxyde (DMSO)**

##### **5.3.1.1. Préparation**

La procédure d'intercalation de ces deux molécules organiques polaires au sein de la H-magadiite a été effectuée comme suit : 0.5 g de H-magadiite séchée sous vide à 100 °C pendant deux jours, a été mélangé avec 20 ml de solvant (NMF et DMSO) qui ont été séchés pendant cinq jours à l'aide d'un tamis moléculaire. La suspension a été bien agitée à la température ambiante pendant trois jours. Le produit ainsi obtenu sous forme d'un gel a été centrifugé et le surnageant liquide a été éliminé. Généralement les produits résultants NMF/H-magadiite et DMSO/H-magadiite peuvent être utilisés tels qu'ils sont, sans élimination du solvant qui reste en excès dans le produit. L'analyse de ces produits par les rayons X et l'ATG nécessite un lavage avec la dioxane afin d'obtenir un produit sous forme de poudre.

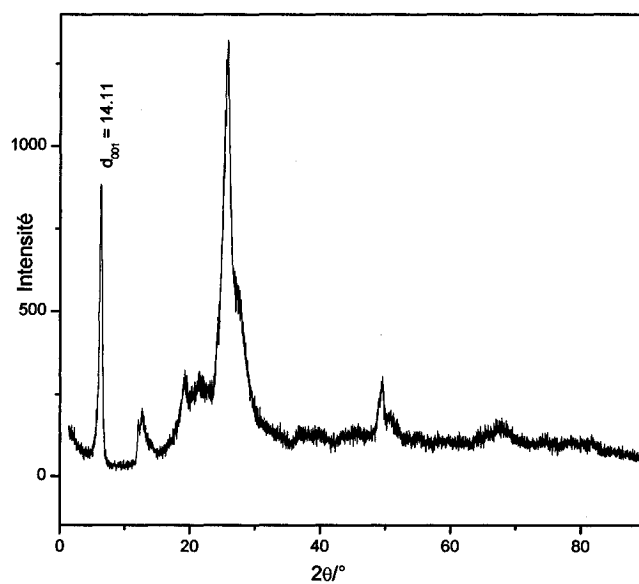
### **5.3.1.2. Caractérisation**

#### **5.3.1.2. 1. Diffraction des rayons X**

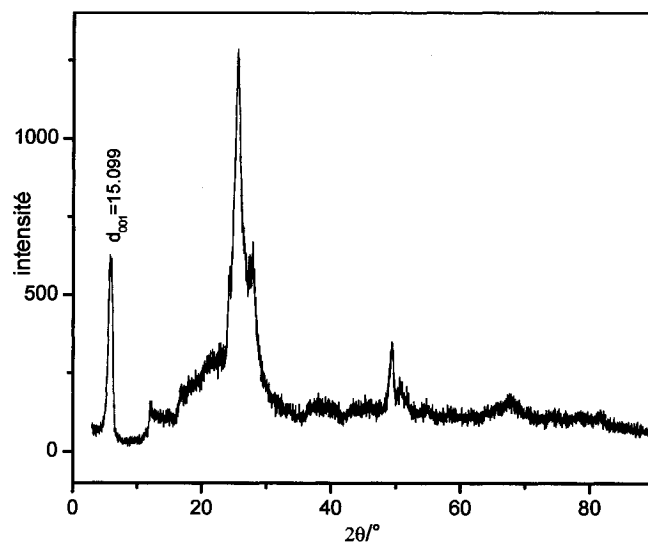
Le diagramme de diffraction des rayons X de NMF/H-magadiite et DMSO/H-magadiite est présenté à la figure 5.12 et 5.13 respectivement. L'espacement basal des produits intercalés est de 14.11 Å dans le cas de N-méthylformamide et de 15.10 Å dans le cas du diméthylsulfure, ces valeurs sont similaires à ceux présentés dans la littérature <sup>42, 65, 79, 85, 86</sup>. L'augmentation de l'espacement basal nous donne une indication sur la façon d'orientation de ces molécules dans l'espace interlamellaire. Dans le cas de NMF/H-magadiite la distance interfoliaire a augmenté de 2.25 Å, ce qui nous permet de dire que le NMF est parallèlement orienté entre les couches de la magadiite.

#### **5.3.1.2. 2. Analyse thermogravimétrique**

En effectuant une analyse thermogravimétrique des dérivés intercalés de la magadiite (NMF/H-magadiite et DMSO/H-magadiite), on constate des pertes de masse distinctes. La courbe thermique de NMF/H-magadiite présente une perte de masse de 8.85 % entre 100 et 350 °C associée à l'élimination des molécules de NMF intercalées. Dans le cas de DMSO/H-magadiite, on remarque l'existence de deux pertes de masse, ce qui nous permet de dire que certaines molécules sont fortement retenues par des liaisons hydrogènes entre les sites hydroxyles et le DMSO. D'autre part, pour les deux courbes thermiques des deux composés intercalés, on constate la perte de masse qui correspond à la désorption de l'eau de surface à une température inférieure à 100 °C et la perte de masse associée à la déhydroxylation entre 400 °C et 600 °C.



**Figure 5.12.** Diffractogramme des rayons X de NMF/H-magadiite



**Figure 5.13.** Diffractogramme des rayons X de DMSO/H-magadiite

### **5.3.3. Échange ionique des ions sodiums avec le dodécyltriméthylammonium**

L'intercalation des alkylammoniums est une autre méthode du gonflement de l'espace interlamellaire. Cette méthode est basée sur l'échange ionique des cations alcalins du polysilicate avec un large cation d'alkylammonium. Dans cette section, l'échange ionique des ions sodiums de la magadiite par le dodécyltriméthylammonium (DTMA) sera discuté.

#### **5.3.3.1. Préparation**

La magadiite (6 g) a été mélangée avec 200 ml d'une solution de 0.1M du chlorure de dodécyltriméthylammonium  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ . Le mélange a été agité à la température ambiante pendant cinq jours pour avoir un échange complet. Le produit obtenu (DTMA-magadiite) a été isolé par centrifugation et lavé plusieurs fois avec de l'eau et l'acétone.

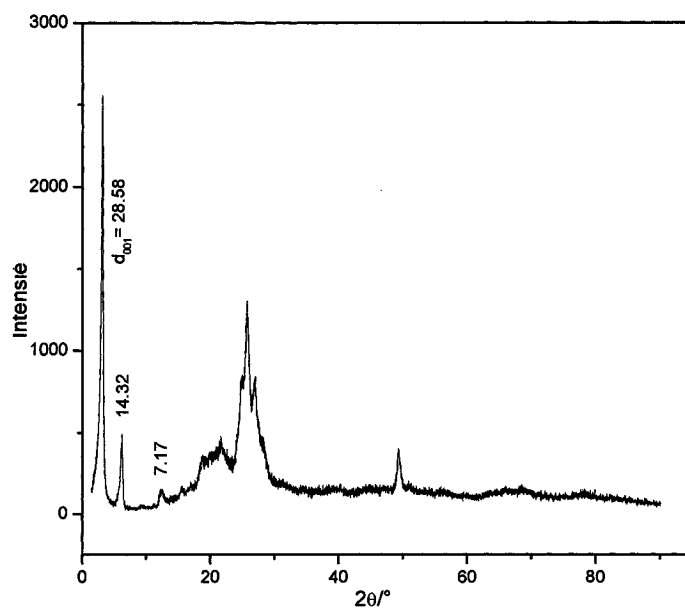
#### **5.3.3. 2. Caractérisation**

##### **5.3.3. 2.1. Diffraction des rayons X**

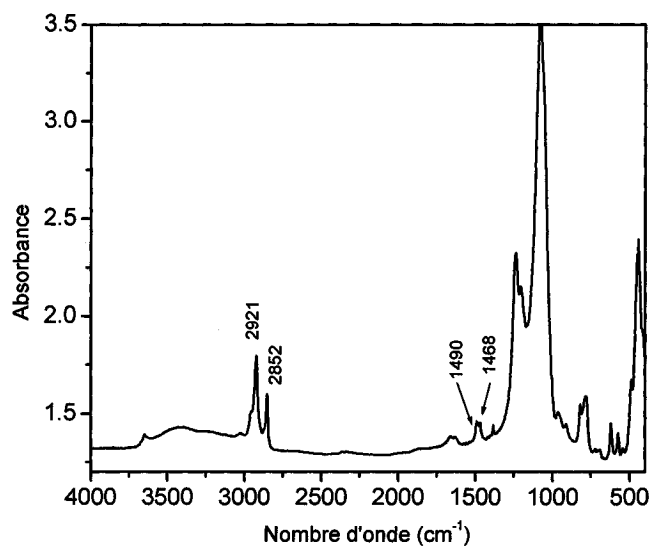
Le diagramme de diffraction des rayons X de DTMA-magadiite est présenté à la figure 5.14. On constate qu'il y'a augmentation de la valeur de  $d_{001}$  comparée à celle de la magadiite. En effet, dans le cas de la magadiite,  $d_{001}$  vaut 15.33 Å et après l'échange ionique,  $d_{001}$  vaut 28.58 Å, cette valeur est en accord avec celles de la littérature<sup>18-20</sup>. L'augmentation de l'espacement basal fournit une indication sur l'orientation du DTMA dans l'entrecoche de la magadiite. La valeur  $d_{001}$  de 28.6 Å est possiblement le résultat d'un arrangement perpendiculaire du DTMA entre les couches du polysilicate.

### 5.3.3.2.2. Spectroscopie infrarouge IR

Le spectre infrarouge de la DTMA-magadiite (figure 5.15) est similaire à ceux décrits dans la littérature <sup>18-20</sup> avec l'apparition des nouvelles bandes par rapport au spectre de la magadiite. Ces bandes sont caractéristiques des chaînes du dodécyltriméthylammonium. En effet, on observe des pics à  $2921\text{ cm}^{-1}$  et  $2852\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux étirements (C-H) asymétriques et symétriques. Le pic à  $1490\text{ cm}^{-1}$  correspond au cisaillement asymétrique des  $\text{CH}_2$  et le pic à  $1468\text{ cm}^{-1}$  correspond au cisaillement symétrique des  $\text{CH}_2$  du dodécyltriméthylammonium.



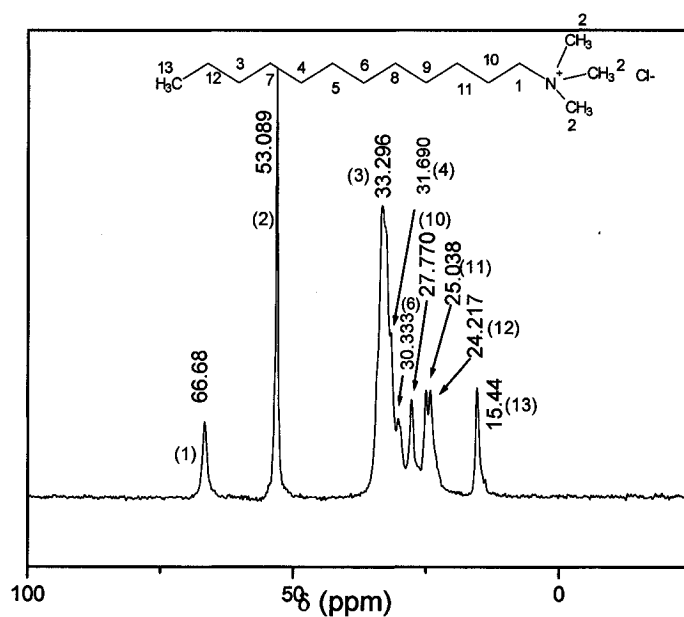
**Figure 5.14** Diffractogramme des rayons X de DTMA-magadiite



**Figure 5.15** Spectre infrarouge de DTMA-magadiite

### 5.3.3.2.2. RMN du $^{13}\text{C}$ CP/MAS

Le spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de DTMA-magadiite (figure 5.16) confirme l'intercalation de l'alkylammonium au sein de la magadiite. On constate la présence des différents pics avec différents environnements chimiques associés à la chaîne du dodécyltriméthylammonium. Ceci concorde avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X et en infrarouge.



**Figure 5.16.** Spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de DTMA-magadiite

### 5.3.3.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le thermogramme de la magadiite intercalée par le dodécyltriméthylammonium (DTMA) présente principalement quatre pertes de masse (figure 5.17). La première perte de 3.99 % observée à 81 °C correspond à la perte des molécules d'eau physisorbées. On observe ensuite une perte de 19.87 % à 219°C correspondant à la décomposition du dodécyltriméthylammonium. La perte de masse de 2.71 % observée à 375 °C correspond à la déhydroxylation de la structure de la magadiite. La dernière perte de masse de 4.27 % à 449 °C est attribuée à la décomposition du reste du dodécyltriméthylammonium.

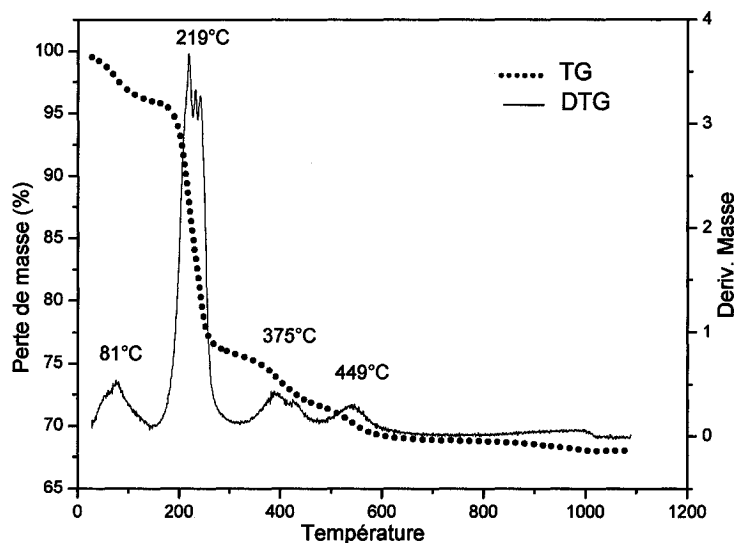
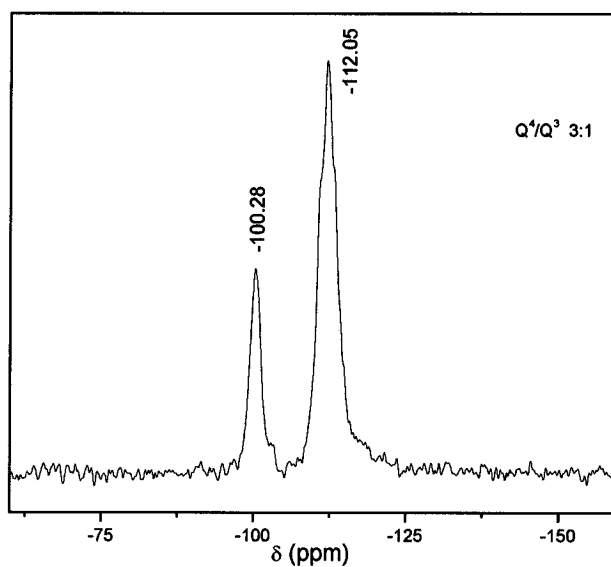


Figure 5.17. Thermogramme de DTMA-magadiite

#### 5.3.3.2.4. RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS

Le composé obtenu a également été caractérisé par RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS. Le spectre (figure 5.18) ne montre aucun changement comparativement avec celui de la magadiite pure. Ceci nous indique que les couches du polysilicate ne sont pas affectées par l'intercalation du dodécyltriméthylammonium au sein de la magadiite puisque le rapport  $Q^4/Q^3$  est maintenu comparativement au même rapport obtenu pour la magadiite.



**Figure 5.18.** Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de DTMA-magadiite

## 5.4. Réactions du greffage de la magadiite

Le greffage des molécules organiques dans la région interlamellaire de la magadiite a été étudié dans la littérature par plusieurs auteurs<sup>18-20, 79, 85, 86</sup>. Ce type de réaction conduit à la formation des dérivés organiques fonctionnels de la magadiite<sup>15, 18-20, 79, 85, 86, 92</sup>. Les molécules les plus utilisées peuvent être soit des silanes (alkoxysilanes et chlorosilanes) soit des agents de condensation (alcools et diols). Notons que les groupements hydroxyles OH jouent un rôle important dans ces types de réactions. Nous proposons de synthétiser des dérivés organiques de la magadiite par le greffage covalent des organosilanes et des diols. Ces composés seront discutés dans la section qui suit.

### 5.4.1. Réaction de silylation

Plusieurs réactions de greffage d'organosilane, d'alkoxysilane ont été effectuées sur la magadiite<sup>15, 18-20, 92</sup>. Ce greffage n'est possible que grâce à la présence des groupements silanols existant dans la région interlamellaire du polysilicate. Ces groupements hydroxyles (Si-OH) sont augmentés par échange ionique des ions sodiums ( $\text{Na}^+$ ) par les protons ( $\text{H}^+$ ) en milieu acide dilué.

Dans cette section la préparation et la caractérisation des dérivés de la magadiite, formés par le greffage covalent de N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylène diamine (TMSPED) et l'acide polysilicique (H-magadiite) sera présenté.

Le greffage covalent de la magadiite a été fait selon le mode opératoire suivant :

#### 5.4.1.1. Préparation

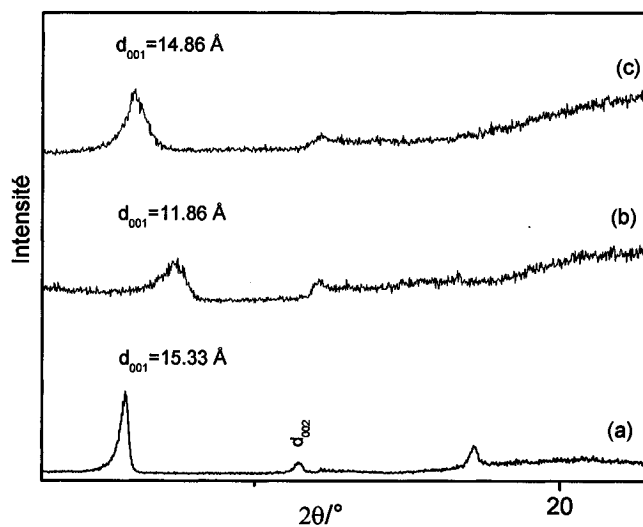
1g de H-magadiite (préparée selon le mode opératoire décrit dans la section 5.2, est séché à 100 °C pendant 4 heures. Ce séchage a pour but d'éliminer toutes les molécules d'eau physisorbées afin d'éviter l'hydrolyse des groupements methoxy (O-CH<sub>3</sub>) de TMSPED. La magadiite acidifiée a été ajoutée à 10 ml de TMSPED dans 50 ml du toluène (distillé en présence de CaH<sub>2</sub>). Le mélange réactionnel est porté à reflux à une température de 110 °C pendant trois jours. Le produit obtenu est filtré et lavé plusieurs

fois avec le toluène afin d'éliminer les molécules de TMSPED non greffées. Le séchage a été accompli à l'air. Le produit résultant a été caractérisé par diffraction des rayons X, par résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{13}\text{C}$ , par analyse thermogravimétrique et par la spectroscopie infrarouge.

#### 5.4.1.2. Caractérisation

##### 5.4.1.2.1 Diffraction des rayons X

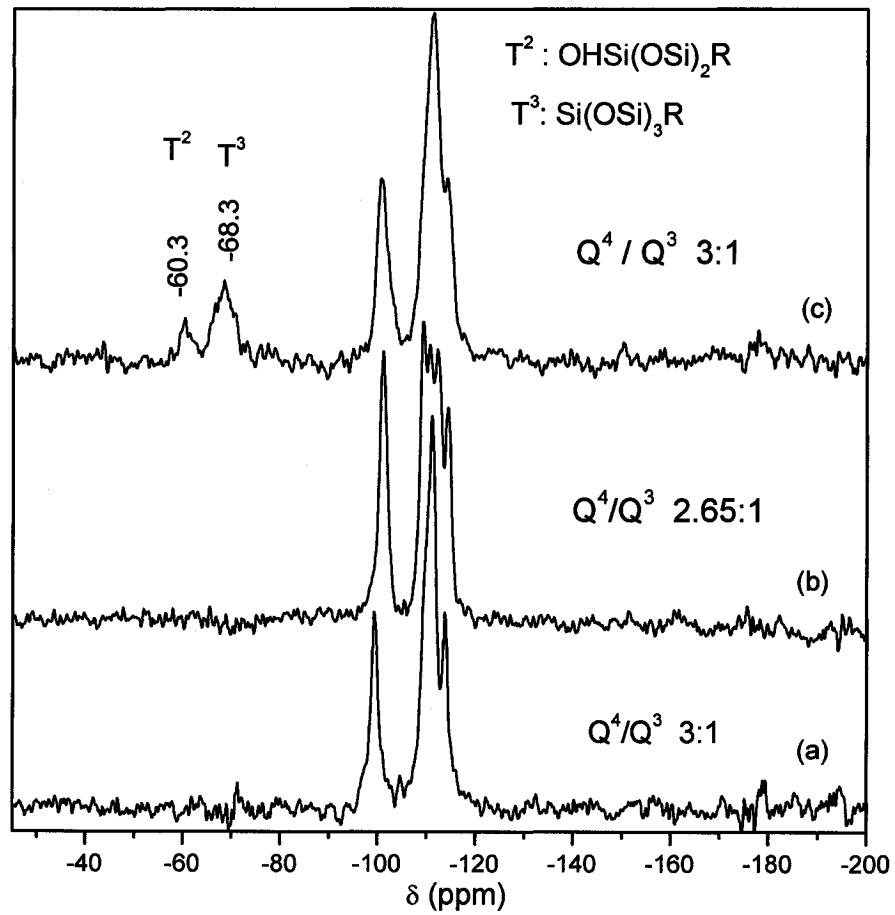
Le diffractogramme du produit préparé ci dessus comparé à celui de la magadiite (figure 5.19-a) et la magadiite acidifiée (figure 5.19-b) est présenté sur la figure 5.19-c. L'espace basal observé est de 14.86 Å, valeur qui correspond à une monocouche latérale de TMSPED dans l'espace interlamellaire de la magadiite.



**Figure 5.19.** Diffractogrammes des rayons X de a) Na-magadiite, b) H-magadiite et c) TMSPED-magadiite

#### 5.4.1.2.2. RMN du $^{29}\text{Si}$ MAS

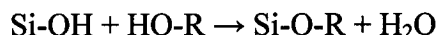
Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de la magadiite, H-magadiite et TMSEPD-magadiite sont représentés à la figure 5.20a-c. Ces spectres présentent des signaux de type  $Q^3$  et  $Q^4$  caractéristiques des atomes de silicium de la magadiite. Contrairement aux spectres de Na-magadiite et H-magadiite, le spectre  $^{29}\text{Si}$  MAS de TMSPED-magadiite (figure 5.20-c) présente deux signaux additionnels à  $-69.3$  ( $T^3$ ) et  $-60.3$  ( $T^2$ ). Ces nouveaux pics correspondent aux siliciums dans l'environnement chimique est :  $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{R}$  pour  $T^3$  et  $\text{HOSi}(\text{OSi})_2\text{R}$  pour  $T^2$  formés lors du greffage de TMSPED sur les sites hydroxyles. Les sites  $T^2$  et  $T^3$  correspondent aux atomes de siliciums de TMSPED liés par des liaisons covalentes avec les silanols de la magadiite. Nous observons que le rapport  $Q^4/Q^3$  passe de 3 à 2.65 après l'acidification ce qui est du à la création des autres sites de type  $Q^3$  suite à l'échange ionique des ions sodiums par les protons. On constate aussi que ce rapport a une valeur de 3 :1 après la silylation, ce qui signifie le greffage covalent des molécules de TMSPED sur les sites hydroxyles formés lors de l'acidification



**Figure 5.20.** Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) Na-magadiite, b) H-magadiite et c) TMSPED-magadiite

## 5.4.2. Condensation de l'octanediol

Cette partie est basée sur l'hypothèse que les fonctions alcools peuvent se condenser sur les sites Si-OH de la magadiite à hautes températures :



Le greffage des alcools sur les sites hydroxyles de la magadiite acidifiée et le gel de la silice a été rapporté dans la littérature <sup>79, 93-96</sup>. Cette section sera réservée au greffage covalent de 1,8-octanediol (diol) sur les groupements hydroxyles de la magadiite échangée avec le dodécyltriméthylammonium.

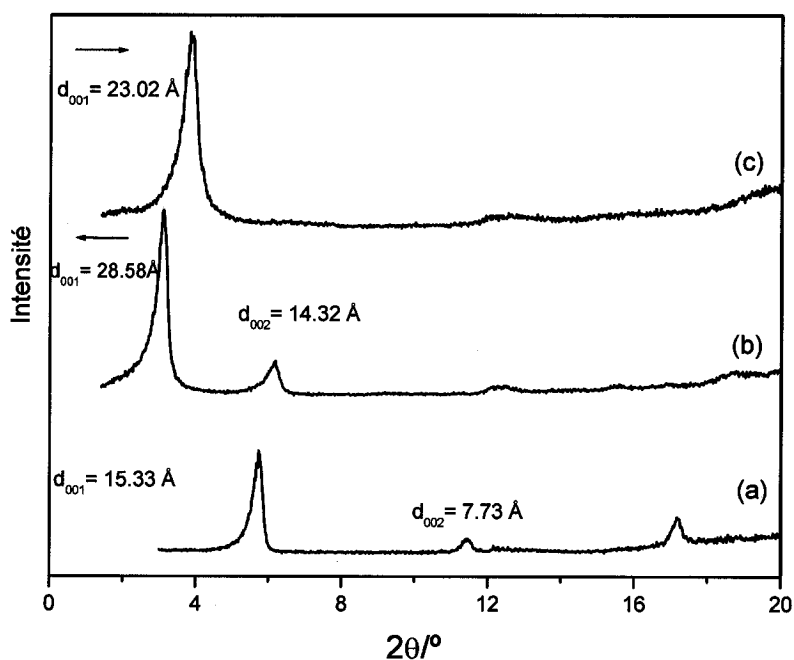
### 5.4.2.1. Préparation

L' octanediol est condensé sur les sites hydroxyles de la magadiite préalablement échangée avec le dodécyltriméthylammonim (DTMA). Ainsi, environ 6 g de l'octanediol a été solubilisé à une température de entre 60 et 70 °C. 1 g de Na-mag/DTMA séché dans l'étuve pendant 3 heures à une température de 100 °C, a été ajouté au diol liquide. La réaction est effectuée dans un ballon à fond rond qui est placé dans un bain d'huile de silicone. Le mélange a été chauffé à une température de 70 °C pendant 2 heures et par la suite à 170 °C pendant 4 jours. La réaction est arrêtée, le produit obtenu est centrifugé lavé plusieurs fois avec l'eau et l'acétone afin d'éliminer les molécules non greffés. Le séchage est exécuté à l'air. Le produit brun obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du <sup>29</sup>Si (MAS) et du <sup>13</sup>C (CP-MAS) et par analyse thermogravimétrique (ATG).

## 5.4.2.2. Caractérisation

### 5.4.2.2.1. Diffraction des rayons X.

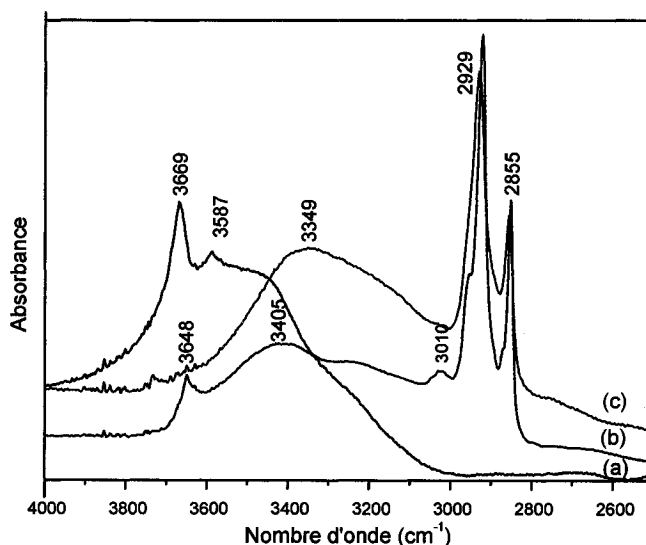
Le produit obtenu suite à la réaction de condensation de l'octanediol avec Na-Mag/DTMA a un espacement basal de 23.0 Å comparant avec celui du produit intermédiaire (Na-mag/DTMA) qui est de 28.6 Å et celui de la magadiite qui est de 15.3 Å (figure 5.21). Ceci nous donne une indication que le diol est présent dans la région interlamellaire de la magadiite.



**Figure 5.21.** Diffractogrammes des rayons X de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite et c) Diol-magadiite

#### 5.4.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La présence de l'octanediol dans la magadiite a été examinée en utilisant la spectroscopie infrarouge. Le spectre IR du Diol-magadiite (figure 5.22-c) montre dans la région des étirements OH un seul signal très large à  $3349\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'eau interlamellaire ou à des groupements OH participant à une liaison hydrogène entre eux. On remarque l'absence de la bande à  $3669\text{ cm}^{-1}$  associée aux groupements OH libres en comparant avec les deux spectres de Na-magadiite (figure 5.22-a) et DTMA-magadiite (figure 5.22-b). L'absence de cette bande renforce l'hypothèse de condensation (greffage covalent) du diol sur ces groupements hydroxyles. Dans la région des étirements (C-H), on observe sur le spectre Diol-magadiite la présence de deux bandes à environ  $2929\text{ cm}^{-1}$  et  $2855\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux étirements asymétrique et symétrique respectivement. Ceci confirme la présence des chaînes organiques dans la région interlamellaire de la magadiite.

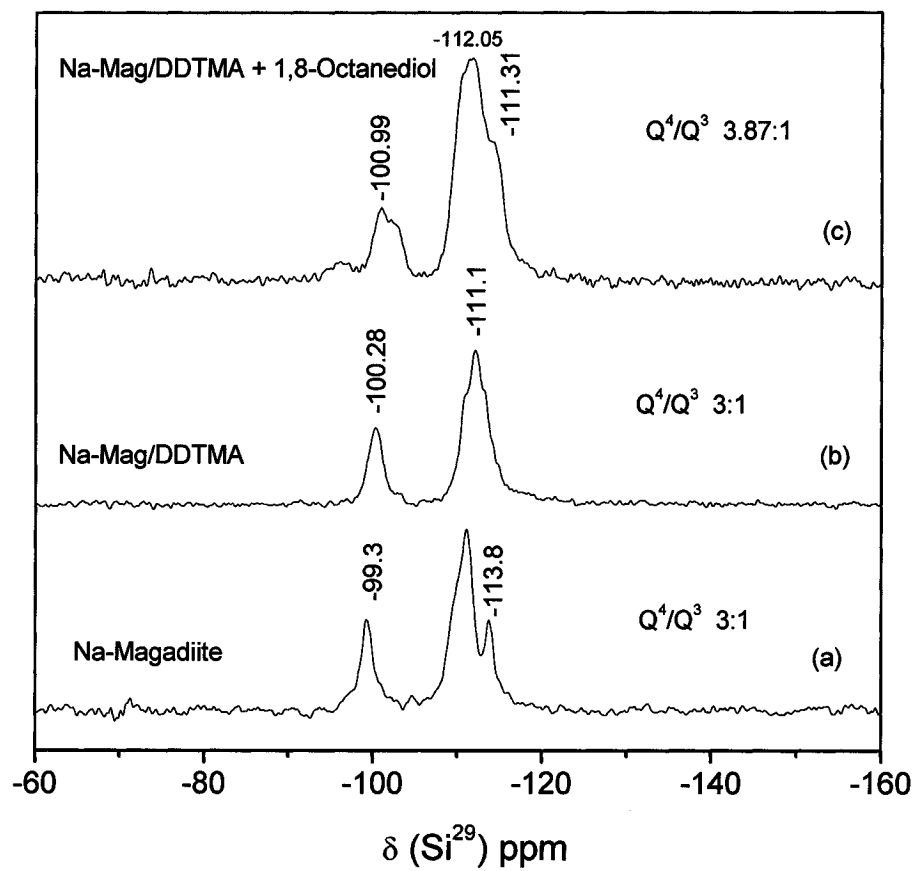


**Figure 5.22.** Spectres infrarouge de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite et c) Diol-magadiite

#### 5.4.2.2.3. RMN du $^{29}\text{Si}$

L'analyse par RMN du silicium a été réalisée afin de confirmer le greffage covalent du diol sur les sites hydroxyles de la magadiite. L'expérience a été effectuée par la technique de rotation à l'angle magique (MAS) qui donne des spectres quantitatifs. Les spectres de la magadiite, DTMA-magadiite et Diol-magadiite sont présentés sur la figure 5.23a-c.

Le spectre DTMA-magadiite démontre que la structure de la magadiite demeure intacte une fois le dodécyltriméthylammonium inséré dans l'espace interfoliaire. Ceci est basé sur le fait que le rapport des intensités relatives des signaux associés aux siliciums de type  $Q^3$  et de type  $Q^4$  reste inchangé ( $Q^4/Q^3 : 3 : 1$ ) si on le compare avec celui de la magadiite. L'analyse du spectre Diol-magadiite (figure 5.23-c) révèle que la structure des couches de silicate n'est pas affectée par la présence du diol puisque le rapport des intensités des signaux  $Q^3$  et  $Q^4$  a peu changé ( $Q^4/Q^3 : 3.8 : 1$ ) comparativement au rapport des mêmes signaux obtenu pour la magadiite et DTMA-magadiite ( $Q^4/Q^3 : 3 : 1$ ). Ceci est expliqué par la condensation du diol sur les sites de type  $Q^3$  de la magadiite favorisant ainsi la formation de nouveaux sites Si-O-C. Ces résultats nous prouvent que le diol est fixé sur les groupements hydroxyles de la magadiite.

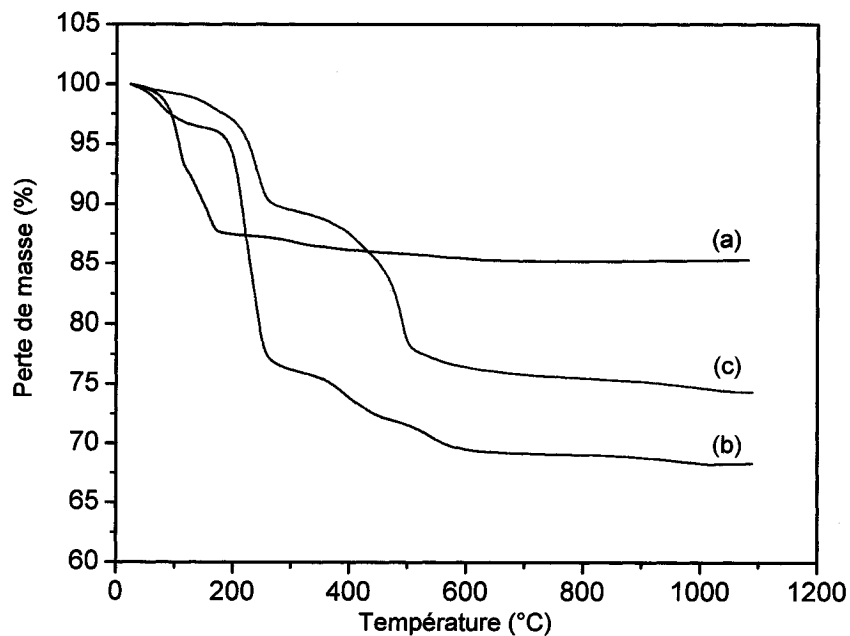


**Figure 5.23.** Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite et c) Diol-magadiite

#### 5.4.2.2.4. Analyse thermogravimétrique

Les courbes thermiques de Na-magadiite, DTMA-magadiite et Diol-magadiite sont présentés à la figure 5.24 a-c. On remarque que les pertes de masse pour diol-magadiite s'effectuent en deux étapes différentes. La perte de masse d'environ 7.52 % à 240 °C est attribuée à la perte du DTMA qui n'est pas expulsé totalement d'entre les couches lors de la réaction avec le diol. Ce qui nous montre que les molécules de DTMA sont fortement retenues entre les couches. La deuxième perte de masse de 11.01 % qui se manifeste jusqu'à 368 °C correspond à la décomposition du diol.

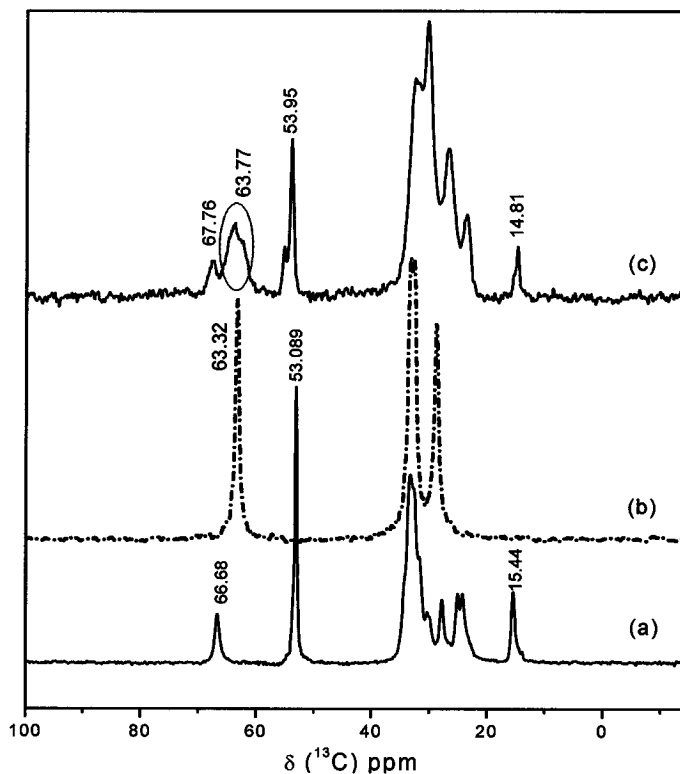
La comparaison des courbes thermiques des trois composés (figure 5.24a-c) montre que la décomposition du diol s'effectue à une température légèrement supérieure, ce qui montre une stabilité thermique importante. Ce résultat montre que le diol est fortement retenu dans l'espace interlamellaire de la magadiite, ce qui renforce l'hypothèse du greffage covalent de l'octanediol.



**Figure 5.24** Thermogrammes de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite et c) Diol-magadiite

#### 5.4.2.2.5. RMN du $^{13}\text{C}$ CP/MAS

Les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de DTMA-magadiite, diol pure et diol-magadiite sont montrés aux figures 5.25-a, 5.25-b et 5.25-c respectivement. Ils montrent le déplacement chimique et l'attribution des différentes bandes aux différents atomes. Le spectre du diol-magadiite (figure 5.25-c) montre la présence des bandes associées aux deux composés qui sont le diol et le DTMA entre les couches du polysilicate. Ainsi, la bande à 63.77 ppm correspond au carbone voisin de l'oxygène associé au groupement ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ) du diol. On peut constater la présence des bandes à 67 ppm, 53 ppm et 15 ppm qui nous assure de la présence du DTMA dans le produit final. Ce résultat est en accord avec l'analyse thermogravimétrique effectuée précédemment.



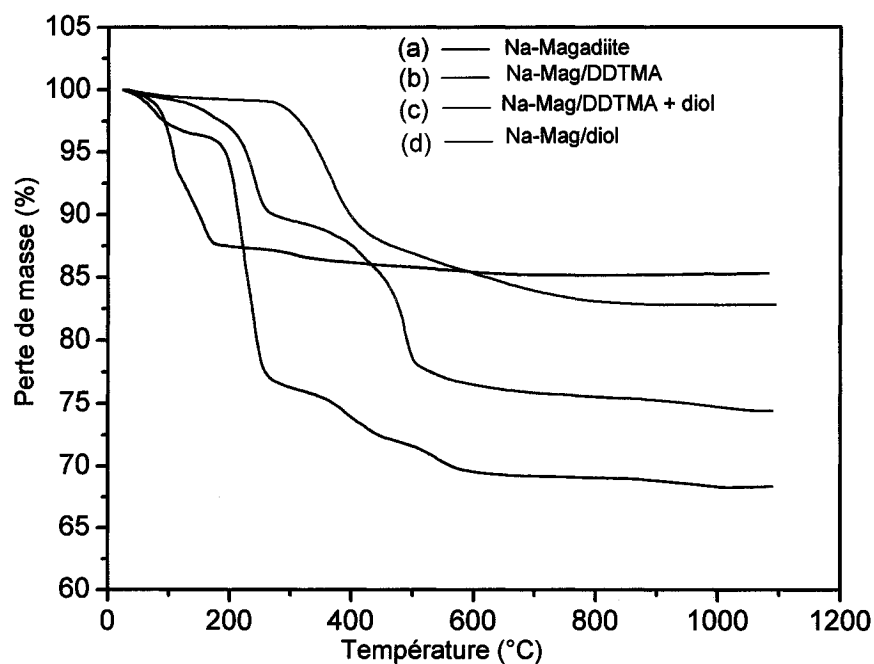
**Figure 5.25.** Spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de a) DTMA-magadiite, b) Diol pur et c) Diol-magadiite

### **5.4.2.3. Étude de la stabilité thermique du diol-magadiite**

Il nous apparut intéressant de chercher une méthode pour enlever le DTMA qui reste dans le produit final (diol-magadiite). Pour ce faire, on a fait subir à ce produit un traitement thermique dans le four pendant trois heures à une température de 250 °C. La température de chauffage doit être supérieure à la température de décomposition du DTMA et inférieure à celle du diol. Le produit beige résultant a été caractérisé par analyse thermogravimétrique (ATG), par diffraction des rayons X (DRX) et par résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  (CP-MAS) et du  $^{29}\text{Si}$  (MAS)

#### **5.4.2.3.1. Analyse thermogravimétrique**

Le thermogramme de l'échantillon chauffé est présenté sur la figure 5.26-d. On peut constater qu'après le chauffage le composé change. En effet, la perte de masse de 7.52 % observée à 240 °C (figure 5.26-c) n'est plus observée, masse qui correspond à la décomposition du DTMA. On peut donc conclure que pendant le chauffage, le DTMA est expulsé d'entre les couches et tous ce qui reste ce sont des molécules de l'octanediol greffées dans l'espace interlamellaire de la magadiite.



**Figure 5.26** Thermogrammes de a) Na-magadiite, b) DTMA-magadiite, c) Diol-magadiite et d) Diol-magadiite chauffé à 250°C (3 heures)

#### 5.4.2.3.2 Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés pour le diol-magadiite chauffé à 250 °C. Ces spectres sont représentés sur les figures 5.27 et 5.28 pour la RMN du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{29}\text{Si}$  respectivement.

#### RMN du $^{13}\text{C}$

Le spectre RMN/CP-MAS du  $^{13}\text{C}$  du diol-magadiite chauffé à 250 °C (figure 5.27) présente une différence par rapport à celui avant le chauffage (figure 5.25-c). On constate l'apparition des différents signaux associés au diol avec des intensités importantes. Les deux signaux qui apparaissent à 26.26 ppm et 31.28 ppm sont assignés à

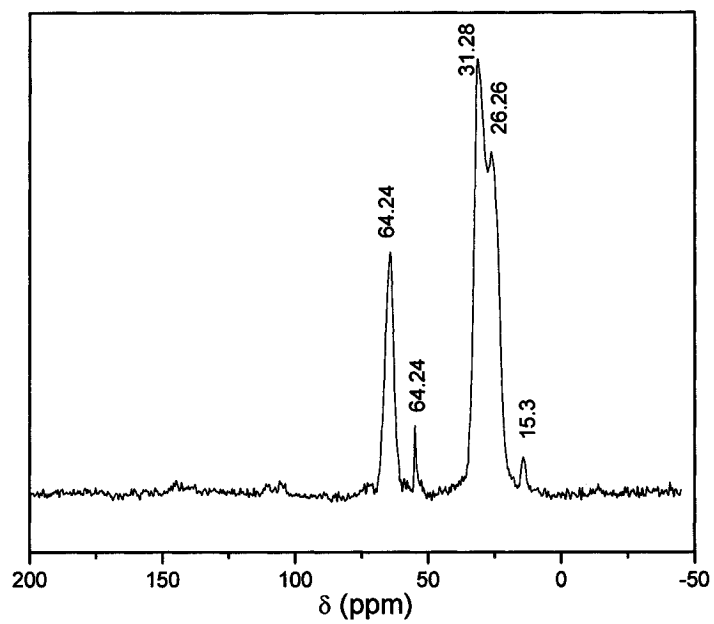
la présence de groupement méthylènes du diol et la bande qui apparaît à 64.24 ppm est associée au carbone voisin de l'oxygène (figure 5.27). On peut également observer la présence des deux bandes à faibles intensités correspondant au reste du DTMA dans l'échantillon. A partir de ces analyses, on peut dire que la composition interlamellaire a changé suite au chauffage qui cause l'expulsion presque totale du dodécyltriméthylammonium d'entre les couches de la magadiite.

### **RMN du $^{29}\text{Si}$**

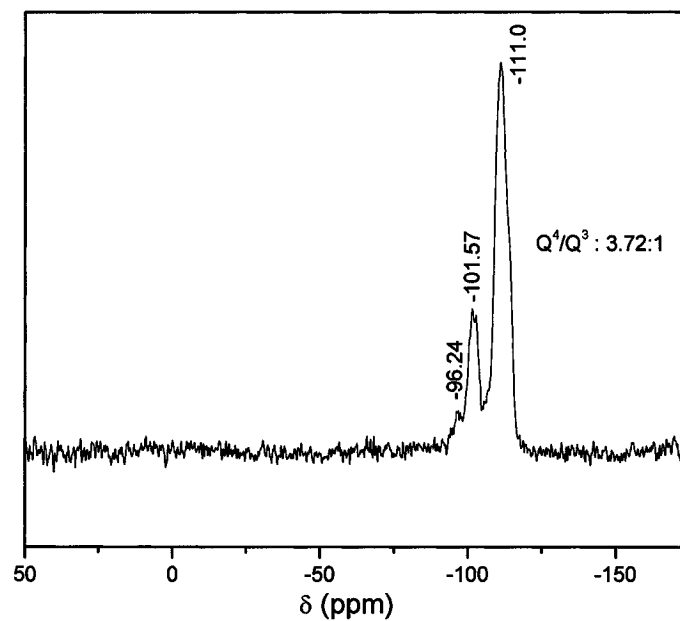
On constate que le produit traité à 250 °C (diol-magadiite) montre le même profil de résonance magnétique du  $^{29}\text{Si}$  MAS (figure 5.28) que celui du même composé avant le chauffage. Par ailleurs, on observe un léger déplacement des bandes vers les champs faibles.

#### **5.4.2.3.3 Diffraction des rayons X**

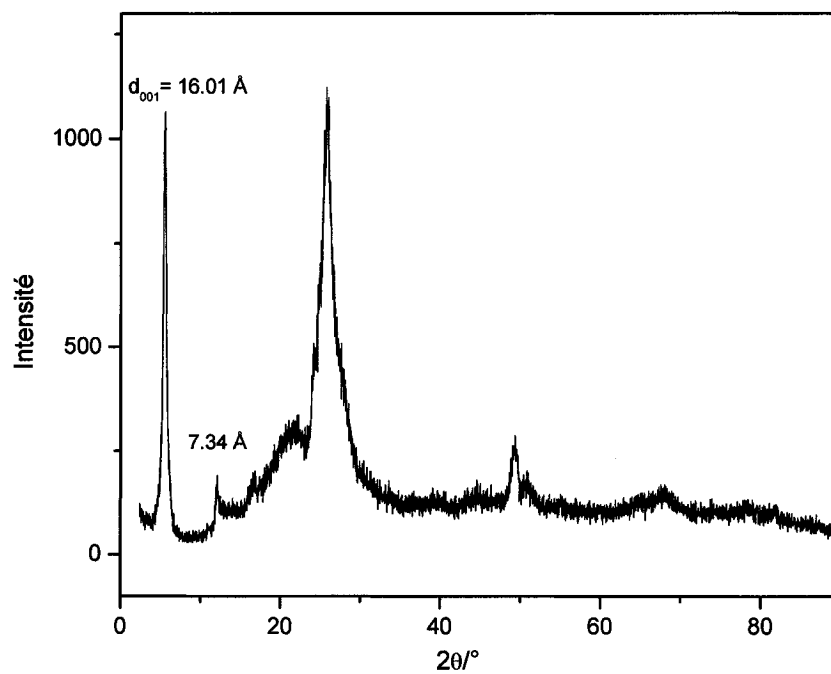
Lorsqu'on examine le spectre de diffraction du produit (diol-magadiite) chauffé à 250 °C durant trois heures (figure 5.29). On remarque que l'espacement basal a une valeur de 16.01 Å comparé avec la valeur de 23.02 Å du même produit avant le chauffage. Ce qui nous permettons de dire que le DTMA est délogé de l'espace interlamellaire de la magadiite. La valeur apportée par  $d_{001}$  (16.01 Å) donne un espacement interlamellaire d'environ  $16.01 - 11.86 = 4.15$  Å, espace prouvant la présence des molécules du diol orientées parallèlement par rapport aux couches de la magadiite.



**Figure 5.27.** Spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de diol-magadiite chauffé à 250 °C (3 heures)



**Figure 5.28.** Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  MAS de diol-magadiite chauffé à 250 °C (3 heures)



**Figure 5.29.** Diffractogramme des rayons X du diol-magadiite chauffé à 250° C

## Conclusion

Le travail que nous avons effectué s'est basé sur l'utilisation de deux minéraux argileux, la montmorillonite et l'hectorite d'une part, et la magadiite d'autre part, dans la préparation des composés organiques-inorganiques. Au cours de cette étude, on s'est intéressé à effectuer des réactions de greffage de molécules organiques fonctionnelles sur les groupements silanols de ses minéraux. Ces composés pourront être utilisés par la suite pour l'adsorption des métaux lourds.

Nous avons utilisé deux smectites, la montmorillonite et l'hectorite, qui comportent des propriétés intéressantes. Nous avons d'abord entrepris la purification de ces argiles. Par la suite elles ont été acidifiées par l'acide chlorhydrique dans le but d'augmenter le nombre des groupements silanols sur les surfaces externe/interne des argiles ainsi qu'aux extrémités des feuillets. Des matériaux argileux ont été préparés par greffage covalent de trois différentes molécules : 3-chloropropyltriméthoxysilane, 3-mercaptopropyltriméthoxysilane et N-[3-(triméthoxysilyl)propyl] éthylènediamine dans leur espace interlamellaire. Les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes.

Le polysilicate lamellaire magadiite est le troisième type de phyllosilicate que nous avons utilisé dans cette étude pour préparer des composés organiques-inorganiques. La magadiite a été obtenue par synthèse hydrothermale telle qu'utilisée par plusieurs auteurs. Le produit obtenu a été caractérisé par différentes méthodes. Ces analyses ont confirmé l'identité du produit obtenu comme magadiite. La magadiite obtenue a par la suite été acidifiée et intercalée par deux solvants organiques polaires : diméthylsulfoxyde (DMSO) et N-méthylformamide (NMF). L'échange ionique des ions sodium de l'espace interlamellaire de la magadiite par le chlorure de dodécyltriméthylammonium a été réalisé.

Un composé organique-inorganique a été préparé à partir de la magadiite acidifiée et du N-[3-(triméthoxysilyl)propyl] éthylènediamine par greffage covalent de ce dernier sur les

sites hydroxyles du polysilicate. La caractérisation du produit greffé résultant a été effectuée.

Finalement, nous avons réalisé la condensation de l'octanediol sur les groupements silanols de la magadiite. La préparation a été effectuée à partir de la magadiite acidifiée et préintercalée par le N-méthylformamide (NMF) d'une part, et à partir de la magadiite sodique échangée avec le dodécyltriméthylammonium d'autre part. La caractérisation des produits de condensation résultants a été effectuée.

Ce travail démontre la formation des composés à partir des phyllosilicates lamellaires et des molécules organiques fonctionnelles. Ces types de composés greffés pourront être utilisés dans l'adsorption de polluants.

## RÉFÉRENCES

- (1) Decarreau, A. Matériaux Argileux: Structure, Propriétés et Applications, **1990**, 1.
- (2) Bish D. L., *Clays Clay Miner.*, **1993**, 41, 738
- (3) Fripiat, J.; Chaussidon, J.; Jelli, A., *Chimie Physique des Phénomènes de Surface*, Mason, **1971**.
- (4) Abraham, C.; Mark, K.; in *Supramolecular Architecture*, Thomas, Bein, ACS Symposium Series, *American Chemical Society*, Washington, DC **1992**.
- (5) Wang, Z; Pinnavaia, T.J., *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1820.
- (6) Wang, D. and al. *Polymer Eng Science*, **2004**, 44, 1122.
- (7) Wang, Z; Pinnavaia, T.J., *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2127.
- (8) Binette, J.; Detellier, C., *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 1708.
- (9) Theng, B.K.G. *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes: Developments in Soil Science 9*; Elsevier, Scientific Publishing Company; Amsterdam, **1979**.
- (10) Boulet, P.; Bowden, A.; Coveney, P.V.; Whiting, A., *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2540.
- (11) Billingham, J.; Breen, C., Yarwood, J. *Vibrational Spectroscopy* **1997**, 14, 19.
- (12) Guo, Y.; Yang, Q.X; Li, G.D.; Wang, C.S; Cui, Z.C; Chen, J.S., *Solid State Sciences*, **2004**, 6, 1001.
- (13) Mercier, L.; Detellier, C., *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1318.
- (14) Ruitz-Hitzky, E.; Rojo, J.M., *Nature* **1980**, 287, 28.
- (15) Ruitz-Hitzky, E.; Rojo, J.M.; Lagaly, G., *Colloid. Polym. Sci.* **1985**, 263, 1025.
- (16) He, H.; Duchet, J.; Galy, J.; Gerard, J.F. *J. Colloid interface Sci.* **2005**, 288, 171
- (17) Park, K.W.; Kowon, O.Y. *J. Ind. Eng.m Chem.*, **2004**, 10, 252.
- (18) Fujita, I.; Kuroda, K.; Ogawa, M., *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3134.
- (19) Fujita, I.; Kuroda, K.; Ogawa, M., *Chem. Mater.* **2005**.
- (20) Isoda, K.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1702.
- (21) Pusino, A.; Micera, G.; Gessa, C.; Petretto, S., *Clays Clay Miner.* **1989**, 37, 558.

- (22) Pusino, A.; Micera, G.; Gessa, C.; Petretto, S., *Clays Clay Miner.* **1991**, 39, 50.
- (23) Nolan, T.; Srinivasan, R.; Fogler, H.S. *Clays Clay Miner.* **1989**.
- (24) Slabaugh, W.H.; Vasofsky, R.W. *Clays Clay Miner.* **1975**, 23, 458.
- (25) Haper, M.; Purnell, C.J. *Environ, Sci. Technol.* **1990**, 24, 55.
- (26) Darmawan, S.I.; Wada. *Applied Clay Science* **2002**, 20, 283.
- (27) Sikalidis, C.A.; Alexiades, C.; Misaelides, P. *Toxicol. Environ. Chem.* **1989**, 20-21, 175.
- (28) Miyake, M.; Sakata, S.; Endo, K.; Suzuki, T. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1599.
- (29) Pinnavaia, T.J. *Science* **1983**, 220, 365.
- (30) Letaïef, S. Thèse de Doctorat Université 7 Novembre à Carthage, Bizerte Tunisie, **2003**.
- (31) Butruille, J.R.; Pinnavaia, T.J. dans Multifuntional Mesoporous Inorganic Solids; Sesqueria, C.A.C.; Hudson M.J., Eds.; Kluwer Academic: **1993**, 259.
- (32) Choudary, B. M.; Prasad, A.D.; Bhuma, V.; Swapna, V. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5841.
- (33) McAtee, J.L.; Robbins, R.C. *Clays Clay Miner.* **1980**, 28-61.
- (34) Lao, H.; Latieule, S.; Detellier, C. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 1009.
- (35) Lao, H.; Detellier, C. *Clays Clay Miner.* **1994**, 4, 477.
- (36) Lao, H.; Detellier, C.; Matsuura, T.; Tremblay, A.Y. *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, 13, 895.
- (37) Lao, H.; Ph.D. Thesis, University of Ottawa, **1993**.
- (38) Johnston, C. T; Premachandra, G., S. *Langmuir* **2001**, 17, 3712.
- (39) Bailey, S.W.; dans Reviews in Mineralogy, 19: Hydrous Phyllosilicates, Bailey, S.W., Ed.; *Mineralogical Society of America*: Washington, **1988**, 531.
- (40) Mering, J. Soils Components. Vol. II. Inorganic Components, (Giesecking J.E., ed.), Springer-Verlag, New York, **1975**, 98-119.
- (41) Lagaly, G.; Beneke, K.; Weis, A., *Am. Mineral.*, **1975**, 60, 642.
- (42) Lagaly, G.; in *Advances in Colloid and interface Science*, Elsevier, Amsterdam, **1979**, 11, 105.
- (43) McBride, M. B., *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, **1994**.

- (44) Srinivasan, R.K.; Folger, S.H., *Clays Clay Miner* **1990**, 3, 277.
- (45) Vaughan, D.E.W., *Catal. Today*, **1988**, 2, 187.
- (46) Eugster, H.P. *Science* **1967**, 157, 1177.
- (47) Jones, B.F.; Rettig, S.L.; Eugster, H.P. *Science* **1967**, 158, 1310.
- (48) Arimura, T.; Kuroda, M.; Matsuda, T.; Manabe, O.; Shinkai, S. *Bull.Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1674.
- (49) Rooney, T.P.; Jones, B.F.; Neal, J.T. *Amer. Mineral.* **1969**, 54, 1034.
- (50) Sudam, R.C.; Eugster, H.P.; Mariner, R.H. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **1972**, 83, 2261.
- (51) McAtee, J.L, Jr.; House, R.; Eugster, H.P. *Amer. Mineral.* **1968**, 53, 2061.
- (52) Sheppard, R.A.; Gude, A.J.; III *Amer. Mineral.* **1970**, 55, 358.
- (53) Gude, A.J., III; Sheppard, R.A. *Amer.Mineral.* **1972**, 57, 1053.
- (54) Zedenek, J.; Maglione, G.F. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog.* **1972**, 95, 371-3.
- (55) McCulloch, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2453.
- (56) Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Acta Polymer.* **1994**, 45, 59.
- (57) Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Acta Polymer.* **1992**, 4, 1395.
- (58) Ruiz-Hitzky, E., *Adv. Mater.* **1993**, 5, 334.
- (59) Deuel, H.; Huber, G.; Iberg, R. *Helv. Chim. Acta.* **1950**, 33, 1229.
- (60) Deuel, H.; Iberg, R. *Helv. Chim. Acta* **1953**, 36, 808.
- (61) Garofalini, S. H.; Martin, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1311.
- (62) Fletcher, R. A.; Bibby, D.M *Clays Clay Miner.* **1987**, 35, 318.
- (63) Wang, Z; Lana, T.; Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2200-2204.
- (64) Schwieger, W.; Selvanm, T.; Gravenhorst, O.; Pfyzänderm N.; Schlögl, R.; Mabande, G.T.P. *J. Phys. Chem. Sol.* **2004**, 65, 413-420.
- (65) Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss. A. *Amer. Mineral.* **1975**, 60, 650.
- (66) Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss. A. *Amer. Mineral.* **1975**, 60, 642.
- (67) Lagaly, G. *Adv. Coll. Interf. Sci.* **1979**, 11, 105.
- (68) Annehed, H.; Falth, L.; Lincoln, F. J. Z. *Cristallogr.* **1982**, 159, 203.
- (69) Schwieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K.-H. *Rev. Chim, Miner.* **1985**, 22, 639.
- (70) Pinnavaia, T.J.; Johnson, I.D.; Lipsicas, M. *J. Solid State Chem.* **1986**, 63, 118.
- (71) Rojo, J. M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J.; Serratos, J.M. *Rev. Chem. Miner.* **1983**, 20, 807.

- (72) Rojo, J.M.; Sanz, J.; Ruiz-Hitzky, E.; Serratosa, J.M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 540, 541, 227.
- (73) Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk, K-H. *Rev. Chem. Miner.* **1987**, 24, 564.
- (74) Graces, J. M.; Rocke, S. C.; Crowder, C. E.; Hasha, D.L. *Clays Clay Miner.* **1988**, 36, 409.
- (75) Van-Olphen, H.; Fripiat, J.J.; *In Data Handbook for Clay Materials and other Non- Metallic Minerals*, Van Olphen, H.; Fripiat, J.J., EDS Pergamon Press, New York, **1979**.
- (76) Brevard, C.; Granger, P., *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley-Interscience, New York, **1981**.
- (77) Fyfe C. A., *Solid State NMR for Chemists*, C. F. C Press, **1983**.
- (78) Andrew E. R., *Magic Angle Spinning*, International Reviews in Physical Chemistry, 1, **1981**, 195.
- (79) Mercier, L. Ph.D. Thesis, University of Ottawa, **1995**.
- (80) Harouna, D. Ph.D. Thesis, University of Ottawa, **1998**.
- (81) Colilla, M.; Darder, M.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. *Chem. Mater.* **2005**, 15, 3844.
- (82) Madejovà, J.; Bujadàk, J. ; Janek, M. ; Komadel, P., *Spec. Chimica Acta Part A* **54**, **1998**, 1397
- (83) Van Rompaey, K; Van Ranst, E.; De Coninch, F.; Vindevogel, N., *Applied Clays Sci.* **2002**, 21, 241.
- (84) Ruiz-Hitzky, E.; Letaïef, S.; Prévot, V, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 6.
- (85) Binette, M-J. ; Detellier. C. *Clays Clays Miner.* **1998**, 46, 478.
- (86) Binette, M-J. Ph.D. Thesis, University of Ottawa, **2000**.
- (87) Beneke, K.; Lagaly, G. *Amer. Mineral.* **1983**, 68, 818.
- (88) Sprung, R.; Davis, M.E.; Kauffman, J.S.; Dybowski, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 213.
- (89) Muraishi, H. *Amer. Mineral.* **1989**, 74, 1147.
- (90) Rojo, J. M.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2785.
- (91) Kooli, F.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 77,134.
- (92) Tsuneo, Y.; Kazuyuku, K., Chuzo, K., *Reactivity of Solids*, Elsevier

Science Publishers B-V., Amsterdam, **1988**, 5, 167.

- (93)** McDonald, R.S. *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 1168.
- (94)** Borello, E.; Zecchina, A.; Morterra, C. Ghiotti, G. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 2938.
- (95)** Borello, E.; Zecchina, A.; Morterra, C. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 2945.
- (96)** Kitahara, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3389.