

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté par

BOUAROURI KATIBA

Pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : Génie Chimique

Thème

***Synthèse et Caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques
nanostructurés. Application dans le domaine des nanocomposites***

Soutenue devant la commission d'examen :

Devant le jury :

Président :	M. Boutahala	professeur	U.F.A.S
Rapporteur :	B. Djellouli	professeur	U.F.A.S
Examineurs :	M. El kolli	Maître de conférence	U.F.A.S
	F.Ammari	Maître de conférence	U.F.A.S

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, Brahim Djellouli, de m'avoir confié ce travail. Merci. Pour sa gentillesse.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : Monsieur Boutahala Mokhtar qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, mes dames El Kolli Meriem et Ammari Fatima qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour examiner ce travail.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à ma famille pour leurs encouragements. Je suis particulièrement reconnaissante à mon époux de son soutien moral et de sa patience, C'est à lui que je dédie cette thèse.

Enfin, je n'oublie pas mes amies Rahima et Fatma.

Les mots ne sont pas suffisants pour remercier sans qui je n'aurais probablement pas écrit ces lignes.

*Remerciement**Sommaire**Introduction générale**Chapitre I : Synthèse bibliographique*

I.1 Généralités sur les minéraux argileux	1
I.2 Classification des minéraux argileux	1
<i>a) Les minéraux de type 1/1 (T-O)</i>	2
<i>b) Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)</i>	2
<i>c) Les minéraux de type 2/1/1 (T-O-T-O)</i>	2
I.3 Structure de la montmorillonite	2
I.4 Principales caractéristiques physiques et chimiques de la montmorillonite	3
<i>a) La capacité d'échange cationique</i>	3
<i>a-1) Calcul de la capacité d'échange cationique</i>	4
<i>b) La surface spécifique</i>	4
<i>c) Hydratation et gonflement</i>	4
<i>d) Microstructuration</i>	5
I.5 L'organophilisation de la montmorillonite	6
I.6 Importance de la montmorillonite dans les nanocomposites	7
I.7 Généralité sur les nanocomposites	9
I.8 Différentes voies de synthèse	9
<i>a) Polymérisation in situ</i>	10
<i>b) Intercalation du polymère en solution</i>	11
<i>c) Intercalation à l'état fondu</i>	11
<i>c-1) Intercalation en phase fondue avec une étape unique</i>	12
I.9 Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/Mont	12

I.10 Propriétés des nanocomposites polymère/Montmorillonite	13
<i>a) Les propriétés mécaniques</i>	13
<i>b) Stabilité thermique</i>	14
<i>c) Résistance au feu</i>	14
<i>d) Propriétés barrière</i>	14
I.11 Intérêt des nanocomposites	15
I.12 Introduction sur les polysaccharides	17
I.13 Synthèse	17
I.14 Caractères distinctifs des polysaccharides	20
I.15 Les différents types de PSA	21
I.16 Fonctions des polysaccharides	22
<i>a) Les polysaccharides de structure</i>	22
<i>b) Les polysaccharides de réserve</i>	22
I.17 Métabolisme des polysaccharides	23
<i>a) Exemple : L'effet de lysozyme</i>	23
I.18 Quelques exemples des polysaccharides	25
I.19 L'importance des PSA	26
I.20 Synthèse bibliographique sur les argiles appliquées dans le domaine des nanocomposites	27
Conclusion et but de travail	30

Bibliographie I

Chapitre II : Etudes et méthodes expérimentales

II-1 Protocole opératoire	31
<i>a) Purification, homogénéisation et obtention de la montmorillonite sodique</i>	31
<i>b) Etape d'organophilisation de la montmorillonite sodique</i>	32
II-2 Caractérisation des matériaux étudiés et méthodes expérimentales	35

<i>a) Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)</i>	35
<i>b) Diffraction des rayons X</i>	35
<i>c) Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	36
<i>d)Analyse thermique</i>	36
<i>d-1) Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	36
<i>d-2) Analyse thermique différentielle (ATD)</i>	37
<i>d-3) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	37
<i>e) Mesures texturales</i>	37
<i>e-1) Mesure de la surface spécifique (BET)</i>	37

Bibliographie II

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Caractérisation des montmorillonites	40
a) Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)	40
<i>a-1)Montmorillonite sodique</i>	40
<i>a-2)Montmorillonite organophile</i>	41
b) Caractérisation par diffraction des rayons X	44
<i>b-1)Montmorillonite sodique</i>	44
<i>b-2)Montmorillonite organophile</i>	45
c) Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	51
<i>c-1)Montmorillonite sodique</i>	51
<i>c-2)Montmorillonite organophile</i>	51
d) Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)	54
<i>d-1)Montmorillonite sodique</i>	54
<i>d-2)Montmorillonite organophile</i>	55
e) Caractérisation par analyse thermique différentielle (ATD)	59
<i>e-1)Montmorillonite sodique</i>	59

<i>e-2)Montmorillonite organophile</i>	59
f) Caractérisation par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	62
<i>f-1)Montmorillonite sodique</i>	62
<i>f-2)Montmorillonite organophile</i>	62
g) Analyse texturale	65
<i>g-1) Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ sur les montmorillonites</i>	65
<i>g-2) Méthode BET</i>	66
<i>g-2) Méthode fractale</i>	67

Bibliographie III

Conclusion générale

Liste des figures

Liste des tableaux

Annexes

Annexe A

Annexe B

Introduction générale

L'incorporation de charges dans les polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés électriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques.

Depuis quelques années, une nouvelle famille de polymère chargé est apparue, connue sous le nom de "nanocomposite". L'idée de départ consiste à incorporer des nanoparticules dans une matrice polymère. En effet, lorsque ces nanoparticules ou nanocharges sont dispersées dans un polymère, elles peuvent développer une interface bien supérieure aux charges classiques, avec une très faible quantité. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et la charge, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau final.

La difficulté principale pour réaliser des nanocomposites vient du fait qu'à l'état naturel les feuillets d'argile sont groupés, formant des particules très fines, dont la taille peut varier de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns. Il faut alors parvenir à les séparer et les distribuer au sein de la matrice. Pour cela, on passe tout d'abord par la modification des feuillets d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. En effet, les argiles sont généralement des matériaux hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. Cette étape préalable consiste à remplacer les cations compensateurs situés entre les feuillets par des cations organiques [1,2,3].

Un autre aspect, aussi important que la modification des argiles, concerne les techniques de fabrication. On peut citer trois méthodes principales que l'on rencontre le plus souvent :

** La polymérisation in situ, où la séparation des feuillets se passe durant la polymérisation des monomères dans l'espace entre les feuillets, conduisant à la séparation de ces derniers.

** L'utilisation de solvants dans lesquels l'argile est dispersée avant l'introduction dans une solution de polymère. Le solvant est ensuite éliminé.

** L'intercalation à l'état fondu, lorsque l'argile est mélangée directement dans un polymère fondu à l'aide d'un outil de mélange.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, qui présentera les charges argileuses, les différentes techniques utilisées pour réaliser les nanocomposites, et le polymère utilisé pour la synthèse.

Dans le second chapitre, nous présenterons les techniques utilisées pour caractériser l'état de dispersion. Dans la discussion qui suivra, nous tenterons d'expliquer les résultats obtenus. Enfin, cette étude se terminera par une conclusion générale.

Synthèse bibliographique

1.1 Généralités sur les minéraux argileux

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silice, d'aluminium et d'oxygène [1].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} et Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique [4].

1.2 Classification des minéraux argileux

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

- ❖ la combinaison de feuillets.
- ❖ le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre.
- ❖ la charge de la couche.
- ❖ la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

La classification principale, selon les minéralogistes, est la suivante :

a) Les minéraux de type 1/1 (T-O)

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique [5, 6]. Ces argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique, sont représentées par le groupe des kaolinites et des serpentites [7].

b) Les minéraux de type 2/1 (T-O-T)

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium [8, 9]. Ces argiles, qui présentent une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux groupes (illites, smectites, interstratifiés, vermiculites) [7].

c) Les minéraux de type 2/1/1 (T-O-T-O)

Ce groupe d'argile représente en général les chlorites. Il est nécessaire de citer les chlorites du fait que leurs propriétés se rapprochent de celles des argiles. Leur structure est assez complexe. Elle se compose de deux feuillets ayant une structure *T-O-T*. Cependant, l'espace entre les feuillets n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans le cas précédent, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite ou de gibbsite [1].

1.3 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est un phyllosilicate qui fait partie de la famille des smectites et se présente sous forme de feuillets empilés et liés par des forces électrostatiques [10]. Les feuillets sont composés essentiellement des atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium, qui forment des couches octaédriques (*O*) et tétraédriques (*T*) suivant l'empilement *T-O-T* (ou 2/1), comme présenté sur la figure (I-1).

La formule générale de la montmorillonite est :



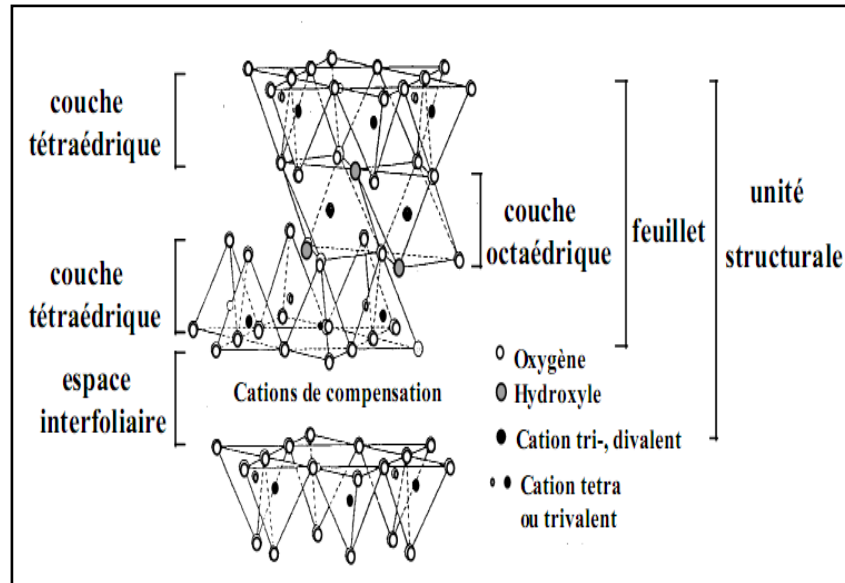


Figure I-1: Structure des 2:1 phyllosilicates [12].

I.4 Principales caractéristiques physiques et chimiques de la montmorillonite

La localisation des cations, le type et le nombre de cations sont les paramètres principaux déterminant les propriétés physiques et chimiques de la montmorillonite.

a) La capacité d'échange cationique

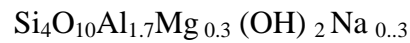
La capacité d'échange cationique CEC est définie comme la quantité de cations retenus par l'ensemble des charges négatives de 100g d'argile [13]. La valeur de CEC de la montmorillonite signifie que les cations ne sont pas irrémédiablement liés aux feuillets et que l'hydratation influence les liaisons cations-feuillets [14]. La charge négative des particules est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium [15].

Ces cations sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ils peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système [16]. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ [10,17]. Cette substitution entraîne un déficit de charge au niveau du feuillet [18].

L'échange de cations n'est pas possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes [19]. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre [16].

a-1) Calcul de la capacité d'échange cationique

Soit une montmorillonite dont la demi-maille a pour formule :



- La masse de la demi-maille est : 367g.
- La charge est : 0.33.

La CEC est calculée suivant la relation :

$$\text{CEC} = (\text{charge/masse}) \cdot 10^5$$

Donc : CEC = 89.9meq/100g

Cette valeur de CEC correspond à la capacité d'échange des sites interfoliaires [19]. Il s'y ajoute la CEC liée aux surfaces externes des cristaux. L'ensemble varie de 90 à 120 meq /100g [20].

b) La surface spécifique

La surface spécifique correspond à la somme des surfaces de tous les sites échangeables accessibles à un ion ou une molécule donnés (*figure I-2*) [13]. Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante. La mesure *BET* donne des valeurs de l'ordre de 77.54 à 104 m²/g [21].

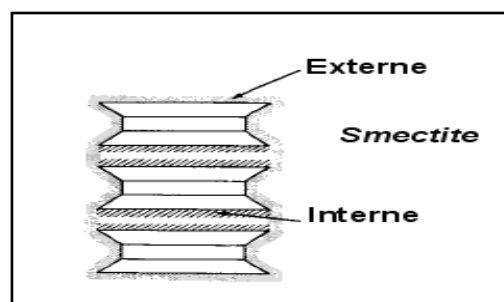


Figure I-2: Surface totale de la montmorillonite (interne et externe) [22].

c) Hydratation et gonflement

La montmorillonite possède des ions interfoliaires minéraux essentiellement de type Na⁺ et Ca⁺. A l'état naturel, la montmorillonite est donc hydrophile ce qui lui permet entre

autre d'absorber des molécules d'eau, augmentant ainsi la distance interfoliaire qui fait passer l'équidistance basale. C'est le phénomène de gonflement (*figure I-3*) [23].

En présence d'eau, les cations sont à l'état hydraté. Cet état modifie les forces électriques et provoque un éloignement des feuillets les uns des autres, d'où le gonflement. L'influence de l'état d'hydratation de l'argile sur le gonflement de la structure peut être comprise qualitativement en considérant les forces électriques existant entre le cation interfoliaire et la surface. Ces forces diminuent lorsque des molécules d'eau viennent écranter les interactions électrostatiques [14.24].

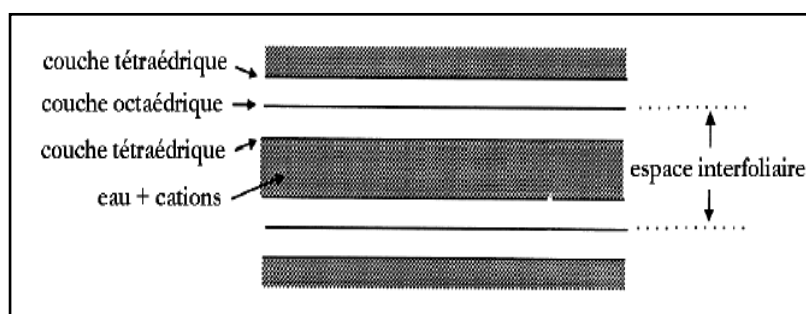


Figure I-3: Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite [4].

d) Microstructuration

Les montmorillonites se présentent au microscope électronique sous la forme de feuillets ou des bords enroulés [13]. Chaque couche peut être vue comme des lamelles d'environ 100 à 200 nm de diamètre et de 1 nm d'épaisseur (*figure I-4*). Cinq à dix lamelles sont associées par des ions existants dans les particules primaires (8-10 nm dans la direction transversale) qui, à leur tour, forment de plus grands agrégats irréguliers (0,1-10 µm de diamètre) [22].

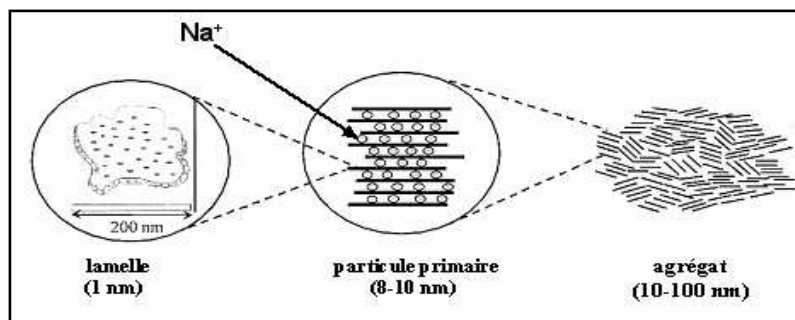


Figure I-4 : Microstructure de la montmorillonite. Les billes dans la particule primaire représentent les cations compensateurs dans l'espace interfoliaire (Na^+ par exemple) [23].

1.5 L'organophilisation de la montmorillonite

Les argiles organophiles sont définies comme étant des argiles échangées avec des agents de surfaces spécifiques pour acquérir des propriétés favorisant leur dispersion dans les milieux organiques [25]. Le rôle du cation organique sur le silicate modifié est double : réduire l'énergie de surface du silicate afin d'améliorer la mouillabilité de la charge par le polymère ou le monomère et augmenter l'espace interfoliaire de la charge (figure I-5) [26].

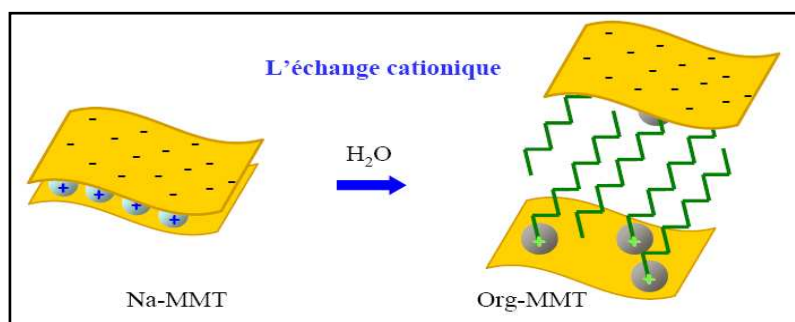


Figure I-5 : Représentation de l'échange cationique [27].

Par un processus d'échange cationique, l'argile initialement hydrophile peut agir avec des sels d'amine aliphatiques ou avec des sels et bases d'ammonium, pour donner une argile organophile. Ces produits sont préparés à partir de la montmorillonite, par l'ajout de cations amino-organiques à une suspension aqueuse d'argile. Le groupement amine prend la place du cation échangeable (Na^+ ou Ca^{2+}) présent initialement dans l'espace interfoliaire et la chaîne hydrocarbonée prend celle des molécules d'eau absorbées [25, 28, 29].

Par ailleurs, la structure finale de l'espace interfoliaire est également gouvernée par la capacité des chaînes et leur organisation. En effet, pendant l'échange d'ions, les têtes cationiques des alkylammoniums vont s'adsorber préférentiellement sur les feuillets chargés négativement, en laissant les chaînes organiques s'organiser librement par rapport à la surface. Ces chaînes peuvent prendre différents arrangements, parallèles ou inclinés par rapport à la surface du feuillet comme l'illustre la figure (I-6) [16, 30, 31].

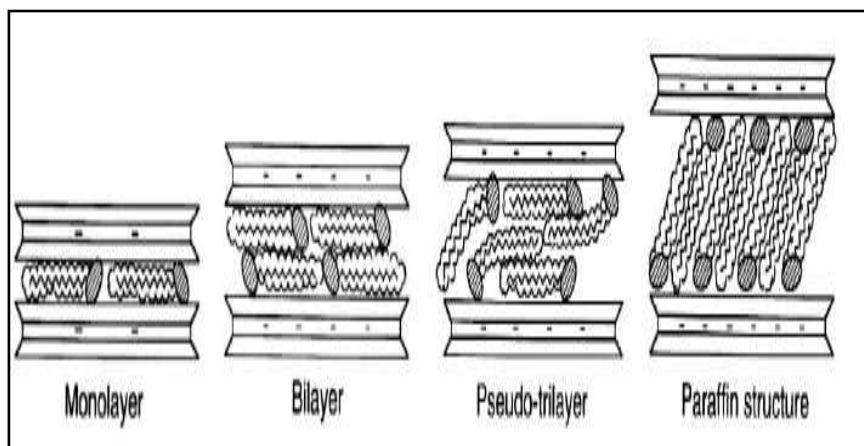


Figure I-6 : Différents arrangements des chaînes alkylammonium dans les espaces interfoliaires [32].

1.6 Importance de la montmorillonite

L'ajout de la montmorillonite dans une matrice polymère vise à améliorer ainsi leur comportement mécanique en rigidité et à l'impact, leur conductivité électrique ou une perméabilité plus faible aux gaz, comme l'oxygène ou la vapeur d'eau [33]. Elles ont d'autres applications dans différents domaines comme la géologie, l'agriculture, la construction, la cosmétique, etc.

Dans l'industrie chimique, Les montmorillonites ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées. Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants [8].

Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers et les déchets radioactifs (barrières ouvragées) [4].

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés adsorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les montmorillonites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques: savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice... [8].

1.7 Généralité sur les nanocomposites

Ces dernières années ont vu le développement d'une nouvelle classe de matériaux, les nanocomposites à matrice polymère et notamment l'utilisation de l'argile comme élément renforçant [34]. Cet engouement s'explique par l'amélioration globale des propriétés d'usage du matériau comparées à celle d'un composite classique, et ceci pour des taux de charge relativement faible de l'ordre de 2 à 5% en poids [34,35].

Des nanocomposites polymère-argile ont été rapportés, pour la première fois dans la littérature dès 1961 quand *Blumstein* a effectué la polymérisation de monomères de vinyle intercalés dans l'argile montmorillonite. Des nanocomposites type nylon 6-argile ont été obtenus par polymérisation du caprolactame entre les feuillets d'une argile organophile, le résultat fut une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques du matériau initial. La première application industrielle fût réalisée par le groupe *Toyota* en 1988 [10].

La formation du matériau nanocomposite nécessite une exfoliation complète dans la matrice polymère hôte des plaquettes d'argile d'environ 1nm d'épaisseur [36,37]. Celles-ci doivent être rendues organophiles par un traitement préalable, tel qu'un échange des cations alcalins par des sels alkyl d'ammonium [38].

1.8 Différentes voies de synthèse

On peut distinguer trois stratégies pour synthétiser des nanocomposites:

- ❖ Polymérisation in situ.
- ❖ Intercalation du polymère en solution.
- ❖ Intercalation à l'état fondue.

La figure (I-7) décrit chaque technique utilisée.

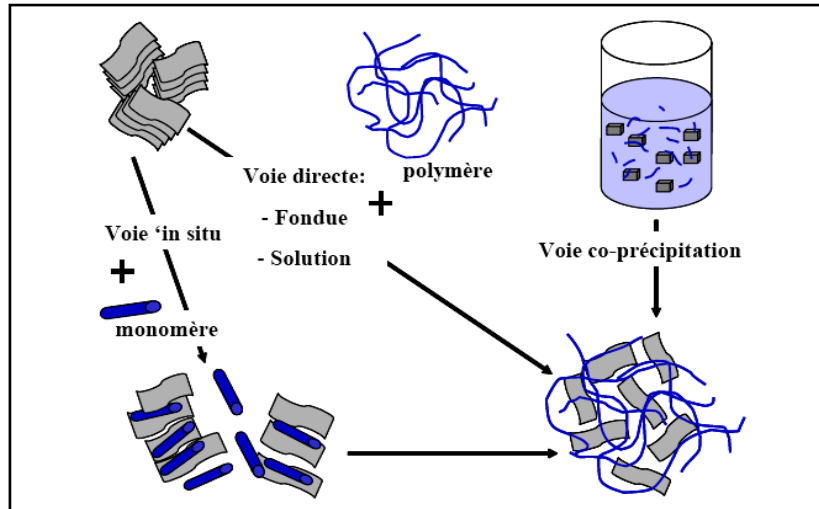


Figure I-7: Les différents modes de réalisation des nanocomposites [16].

a) Polymérisation in situ

Cette méthode consiste en général en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace entre les feuillets (*figure I-8*). Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et une éventuelle exfoliation à la fin de la polymérisation [1,39].

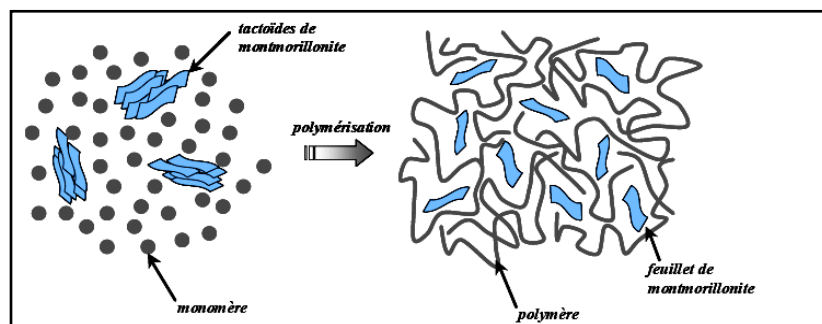


Figure I-8: Schématisation de la polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire [16].

b) Intercalation du polymère en solution

Cette technique est également appelée exfoliation-adsorption. Elle se divise en trois grandes étapes de synthèse (*figure I-9*). L'argile est d'abord gonflée dans un solvant, ensuite on introduit le polymère, et enfin le solvant est évaporé [1]. Les forces liant les feuillets les uns aux autres étant faibles, il est alors facile de les disperser dans un solvant adéquat. Les chaînes de polymère vont pouvoir s'adsorber sur les feuillets délamérés [10]. Il faut pour cela un solvant à la fois capable d'exfolier les plaquettes et de solubiliser le polymère [32,40].

Cette méthode présente au moins deux inconvénients. D'une part, il y a compétition entre trois affinités : argile/solvant, argile/polymère et polymère/solvant. D'autre part, lorsque le solvant est évaporé, on obtient le plus souvent un système intercalé [32]. L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité [10].

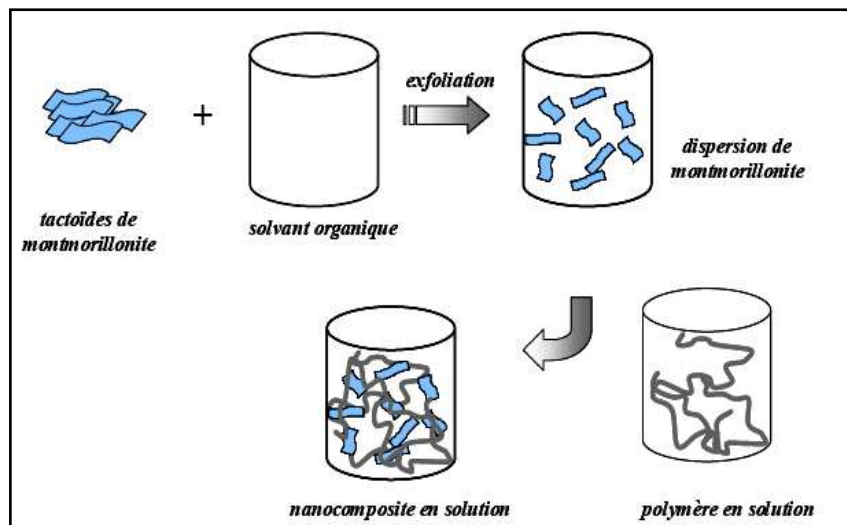


Figure I-9: Elaboration de nanocomposites par voie directe en solution [22].

c) Intercalation à l'état fondu

L'intercalation en phase fondue consiste à faire fondre le polymère puis y disperser les feuillets d'argiles. L'ensemble est mélangé mécaniquement par malaxage et/ou extrusion, puis recuit. Cette technique ne nécessite pas de solvants, éliminant ainsi la compétition entre

solvant et polymère (ou monomère) lors de l'intercalation en solution, cette voie de synthèse permet l'industrialisation des nanocomposites [23].

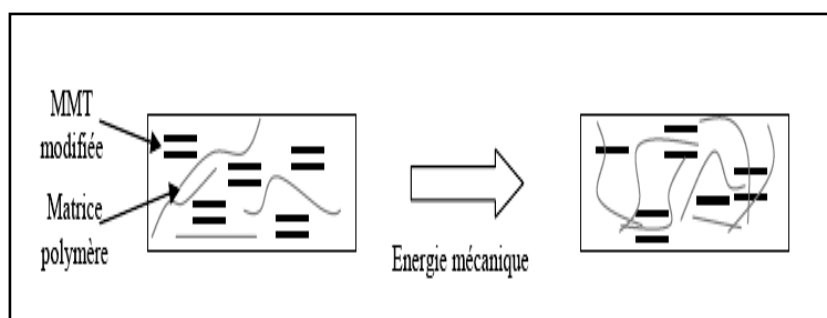


Figure I-10 : Schématisation de l'intercalation en phase fondue [23].

c-1) Intercalation en phase fondue avec une étape unique

Cette méthode est dérivée de la méthode précédente. Elle consiste à introduire séparément la Mnt et le modifiant organique. La Mnt utilisée est alors une Mnt naturelle. La modification de la Mnt s'effectue dans l'extrudeuse.

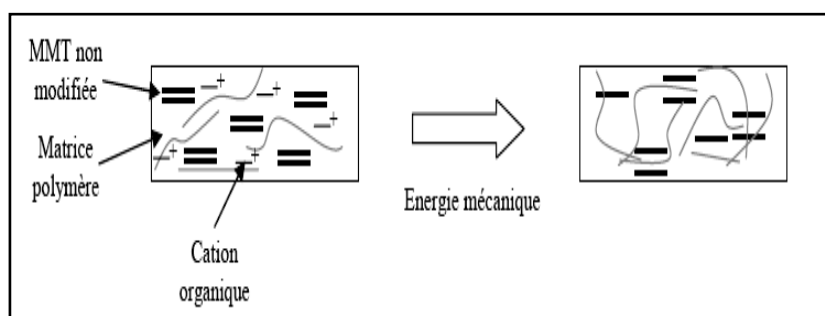


Figure I-11: Schématisation de l'intercalation en phase fondue avec une étape unique [23].

I.9 Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/Mont

Suivant la méthode de préparation, la mise en oeuvre et la nature des polymères et de la montmorillonite, la morphologie des nanocomposites peut varier de trois façons (figure I-12):

** Les nanocomposites conventionnels, dans ce cas le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micro sont dispersés dans la matrice [41].

** Les nanocomposites intercalés, dans lesquels la distance entre feuillets augmente légèrement, quelques chaînes de polymère ou des extrémités de chaînes ont partiellement pénétré dans l'espace interfoliaire sans toutefois séparer les particules [41,39].

** Enfin, on parle de nanocomposite exfolié si les feuilles sont complètement séparées les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymère. Cette dernière morphologie est particulièrement recherchée. Elle est potentiellement la plus apte à améliorer les propriétés d'un matériau. Mais il est rare d'obtenir uniquement une structure bien spécifique lors de la préparation d'un nanocomposites [10,42].

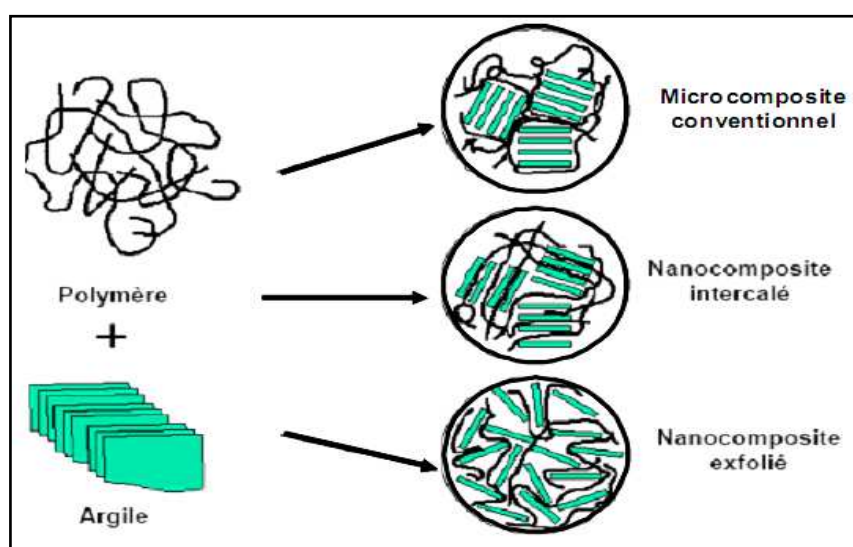


Figure I-12: Les différentes morphologies des nanocomposites [22].

1.10 Propriétés des nanocomposites polymère/Montmorillonite

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, l'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide [2].

a) Les propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant une amélioration. Les

feuilletés ont une surface de contact feuillet /polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young [10,43].

b) Stabilité thermique

Les améliorations de la stabilité thermique sont attribuées à la formation d'une couche est favorisée par la dispersion fine des particules intercalées ou exfoliées de montmorillonite qui jouent un rôle de support inorganique .L'obtention d'une couche uniforme avec des charges conventionnelles nécessite l'incorporation d'une quantité beaucoup plus importante de matière inorganique .Ce sont les propriétés barrière de cette couche qui permettent de ralentir la diffusion des gaz et celle des produits de dégradation dans la matrice [41].

c) Résistance au feu

Les charges lamellaires présentent un intérêt pour l'amélioration des propriétés de résistance au feu des matériaux polymères. La présence des argiles nanométriques dans le polymère permet de diminuer la vitesse de propagation du feu ainsi que la quantité de chaleur dégagée. Elles augmentent ainsi la résistance au feu des câbles et assurent une continuité de fonctionnement durant un incendie, ce qui permet l'évacuation des bâtiments. Ce comportement est notamment attribué à la formation d'une couche cohésive en surface (céramisation) lors de la combustion [39].

d) Propriétés barrière

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère .Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière [10].

En effet, si l'on schématise sur la figure (I-13) le chemin parcouru par une molécule organique de gaz ou de solvant pour un composite classique (a) et pour un nanocomposite à charges lamellaires (b), il apparaît clairement que dans le second cas la tortuosité, c'est-à-dire le chemin de diffusion, est augmentée. La molécule prend donc plus de temps à traverser le matériau et les propriétés barrière du nanocomposite sont meilleures que celles d'un composite classique [16].

Cette propriété est particulièrement intéressante en vue d'une utilisation des nanocomposites polymère/montmorillonite dans le domaine de l'emballage alimentaire, pour lequel les normes en matière de perméabilité aux gaz et aux arômes ne permettent pas l'utilisation de polymères sans réaliser des matériaux multicouches [41].

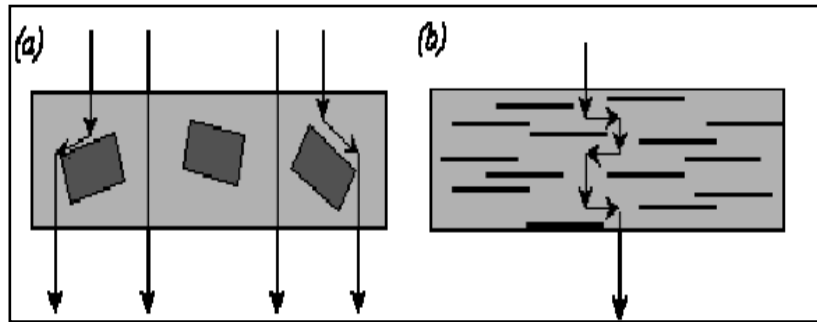


Figure I-13: Augmentation de la tortuosité dans les polymères nanocomposites [16].

1.11 Intérêt des nanocomposites

Les matériaux composites sont constitués d'un assemblage d'au moins deux phases non miscibles. La synergie entre ces phases distinctes peut donner des propriétés qu'individuellement chaque élément ne possède pas. Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort. La matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère. Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres (courtes, longues ou continues) [44].

Les nanocomposites présentent un intérêt considérable en raison de l'importance de leurs nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique, et leurs applications dans différents secteurs industriels:

- ❖ Automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs).
- ❖ Construction (sections d'édifices et panneaux structurels).
- ❖ Aérospatiale (panneaux ignifuges et composants haute performance).
- ❖ Electricité et électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).

- ❖ Emballage alimentaire (contenants et pellicules).
- ❖ Electrique et électronique (circuit imprimée, composant électrique) [39,45].

I.12 Introduction sur les polysaccharides

De nos jours, dans différents domaines tels que l'industrie agro-alimentaire, la médecine, l'industrie cosmétique, l'industrie papetière ou encore l'industrie pétrolière, l'utilisation des polysaccharides est de plus en plus importante [46].

Les polysaccharides remplissent-ils au sein des cellules des fonctions qu'aucune autre molécule ne pourrait remplir ? La réponse à cette question n'est pas aisée. Les cellules consacrent une énergie considérable et une fraction très importante des métabolites dont elles disposent à bâtir des macromolécules [47].

I.13 Synthèse

Les PSA sont des macromolécules, soit des polymères composés de quelques centaines à quelques milliers de monosaccharides unis par des liaisons glycosidiques (figure I-14) [48]. Les monosaccharides sont des hydrates de carbone (ou glucides), qui sont littéralement des combinaisons de carbone et d'eau liés covalamment dans un rapport un pour un $(\text{CH}_2\text{O})_n$, où n égale 3, 4, 5, 6 ou 7. Les hexoses ($n = 6$) et les pentoses ($n = 5$) sont les monosaccharides les plus courants. Tous les monosaccharides contiennent des groupements hydroxyle (-OH) et un groupement aldéhyde ou un groupement céto comme représenté le tableau (I-1) [49,50].

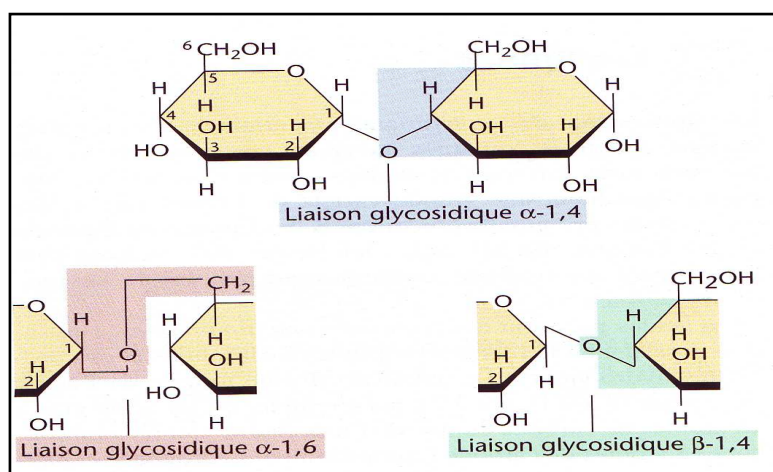
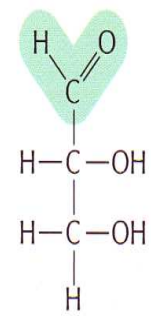
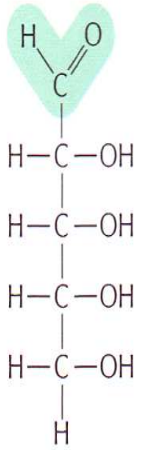
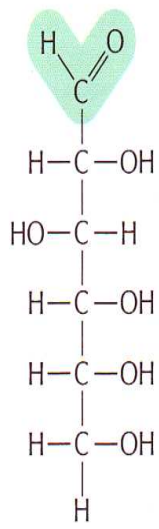
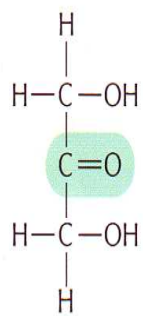
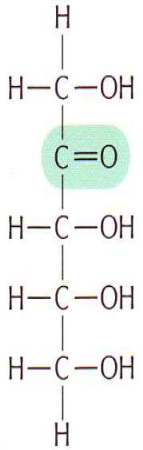
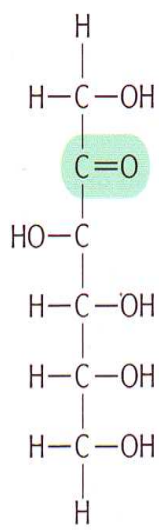


Figure I-14 : Représentation de la liaison glycosidique [51].

Tableau I-1: Les structures chimiques des groupes aldoses et cétooses [50].

	3 atomes de carbone (TRIOSES)	5 atomes de carbone (PENTOSES)	6 atomes de carbone (HEXOSES)
ALDOSES	 <p>glycéraldéhyde</p>	 <p>ribose</p>	 <p>glucose</p>
CÉTOSES	 <p>dihydroxyacétone</p>	 <p>ribulose</p>	 <p>fructose</p>

Les liaisons glycosidiques sont généralement formées par des réactions de déshydratation au cours desquelles une molécule d'eau est perdue (figure I-15) :



Une telle liaison entre deux monosaccharides forme un disaccharide. Les trisaccharides sont constitués de trois monosaccharides [51]. L'addition de quelques monosaccharides supplémentaires forme un oligosaccharide. Les polysaccharides sont de longues chaînes de monosaccharides [52,53].

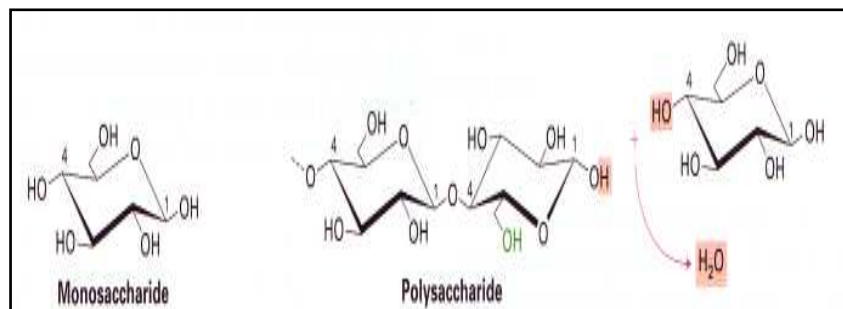


Figure I-15 : Formation du polysaccharide à partir d'un monosaccharide [49].

Les enzymes qui catalysent la formation des liaisons glycosidiques des monosaccharides en polysaccharides sont spécifiques de l'anomère α ou β d'un sucre et d'un groupement hydroxyle particulier de l'autre sucre. En principe, n'importe quelle paire de molécules de sucre peut être liée de différentes façons car chaque monosaccharide possède de multiples groupements hydroxyle susceptibles de participer à la formation de liaison glycosidiques [49].

De plus, n'importe quel monosaccharide a la possibilité de se lier à plus de deux autres monosaccharides, produisant alors un site de ramification et des polymères non linéaires. Les liaisons glycosidiques sont généralement formées entre un sucre modifié covalamment et la chaîne polymérique en cours d'élongation. De telles modifications mettent en jeu un phosphate (comme le glucose 6-phosphate) ou un nucléotide (comme l'UDP-galactose). Les épimérases qui interconvertissent différents monosaccharides utilisent le plus souvent lors de la catalyse des sucres liés à des nucléotides plutôt que des sucres non substitués [49]. La taille des polysaccharides est extrêmement variable, la masse moléculaire des PSA varie entre $M_r = 10^3 - 10^4$ pour l'inuline et $M_r = 10^7 - 10^9$ dans le cas du glycogène, par exemple. Plus que leur taille, c'est la régularité des formes et surfaces répétées tout au long de la chaîne qui est essentielle à la fonction de ces polysaccharides [47].

1.14 Caractères distinctifs des polysaccharides

Il est permis de se demander pour quelles raisons les cellules fabriquent des PSA, au point, parfois, de recourir à la gluconogénèse pour la production de molécules de glucides.

Les protéines sont relativement riches en azote alors qu'il s'agit d'un élément rare dans les PSA. C'est probablement là la raison pour laquelle les plantes, qui vivent souvent dans des milieux pauvres en azote, font appel à des PSA plutôt qu'à des protéines fibreuses pour soutenir et protéger leurs cellules. En dehors de leur composition chimique, les PSA se distinguent également par un certain nombre de facteurs se rapportant à leur structure ainsi qu'à leur taille.

La première différence est qu'une protéine possède toujours le même nombre et la même séquence d'acides aminés. Un PSA, au contraire, n'a pas de masse moléculaire (M_r) bien déterminée et on ne peut que mesurer la distribution de M_r . On peut les qualifier de grands ou de petites en se basant sur la valeur moyenne de leur M_r .

La seconde différence réside dans la variété de leurs constituants. Un PSA ne contient qu'un petit nombre de types de sucres, souvent un seul. Il peut par exemple être entièrement constitué de molécules de glucose (groupe des glucanes) ou de mannose (groupe des mannanes), etc. Le petit nombre de types de sucres dans un PSA donné limite sévèrement la variété de leurs structures, ce qui constate avec le foisonnement des structures protéiques.

La troisième différence est que la monotonie des séquences polysaccharidiques quant à la variété des sucres représentés est partiellement compensée par l'existence de plusieurs types de liaisons glycosidiques entre résidus adjacents. Dans les protéines, au contraire, les acides aminés sont toujours reliés par les mêmes liaisons peptidiques.

Du fait de l'existence de différents types de liaisons, la conformation (ou la forme) préférentielle d'un PSA dépend non seulement de la nature des résidus mais aussi de celle des liaisons qui les relient. Nous verrons par exemple, que des résidus glucose liés en α (1-4) constituent un polymère dont la forme et la solubilité sont très différentes de celle du même homopolymère où les liaisons α (1-4) sont remplacées des liaisons (1-4) de configuration β [47,54].

I.15 Les différents types de PSA

On subdivise les polysaccharides en homoglycannes qui sont constitués d'un seul type de monosaccharides et hétéroglycannes ou hétéropolysaccharides qui sont composés de différents types de monosaccharides [55].

Tableau I-2 : Les différents types de polysaccharide [55].

<i>Type</i>	<i>Représentant</i>	<i>Structure</i>	<i>Fonction</i>
Homopolysaccharides	Amidon	Glucose α -1,4 ; α -1,6	Stockage de glucose chez les végétaux
	Glycogène	Glucose α -1,4 ; α -1,6	Stockage de glucose chez les animaux
	Cellulose	Glucose β -1,4	Architecture des plantes
Hétéropolysaccharides	Protéoglycannes	Glycosaminoglycanes Unités répétitives disaccharidiques	Constituant principal de la matrice extracellulaire
	Peptidoglycannes	N-Acétyl-glucosamine AcideN-acétyl-muramique	Paroi des bactéries
	Glycoprotéines	Jusqu'à 20 résidus monosaccharidiques	Protéines plasmatiques
	Glycolipides	Jusqu'à 20 résidus monosaccharidiques	Constituants de la membrane cellulaire

1.16 Fonctions des polysaccharides

Les structures à base de sucres remplissent une variété de fonctions biologiques. On peut distinguer les fonctions de structure, de stockage de l'énergie et de reconnaissance cellulaire.

a) Les polysaccharides de structure

Les polysaccharides de structure sont des molécules qui protègent et soutiennent les structures biologiques. Les PSA en question tissent un réseau moléculaire autour de la fragile membrane plasmique contenant le cytoplasme. La forme et la taille de la cellule sont alors largement déterminées par cet exosquelette. Cette matrice est le plus souvent constituée de polysaccharides fibreux et insolubles, pontés les uns aux autres pour former un réseau [47, 56].

Une autre fonction des PSA présents dans les parois des cellules de levures, de champignons, de végétaux ainsi que de certaines cellules animales est de servir de matériau de remplissage en complément des fibres qui en sont le squelette proprement dit. Ils constituent ce que l'on appelle la matrice ou encore le matériel amorphe. Contrairement aux fibres du squelette, qui sont insolubles, les PSA de la matrice fournissent une protection plutôt qu'un soutien. Ils forment une barrière moléculaire compacte qui fait écran entre la fragile membrane plasmique et un environnement immédiat qui pourrait l'endommager. Cette barrière est cependant suffisamment poreuse pour que les petites molécules de nutriments puissent la traverser et venir se fixer aux protéines de transport transmembranaires [47,57].

b) Les polysaccharides de réserve

Les polysaccharides de réserve sont utilisés pour stocker l'énergie sous forme de liaisons chimiques, donc sous une forme aisément mobilisable. Ils ne se rencontrent qu'à l'intérieur de la cellule ; dans le cytoplasme et les organites .A quelques exceptions près, la plupart des cellules sont capables de produire et de stocker des α -D-glucanes ramifiés de très grande taille ($M_r > 10^6$) [47].

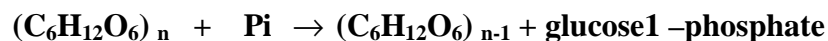
Les végétaux emmagasinent l'amidon sous forme de granules dans des structures cellulaires appelées plastes, tels que *les chloroplastes* .En synthétisant l'amidon, les végétaux peuvent constituer des réserves de glucose, une source d'énergie cellulaire importante. La

cellule peut par la suite puiser dans ces réserves au moyen de l'hydrolyse, qui rompt les liaisons entre les monomères de glucose [48,56].

La plupart des animaux, y compris les humains, possèdent également des enzymes qui hydrolyse l'amidon des nutriments et libèrent du glucose, qui servira de nutriment aux cellules .La pomme de terre et les céréales (comme le blé, le maïs, le riz..) sont les sources d'amidon principales dans le régime alimentaire des humains [48].

1.17 Métabolisme des polysaccharides

Tous les polysaccharides extracellulaires utilisés comme substrats sont d'abord décomposés en monomères par hydrolyse .En revanche, les polysaccharides de stockage, synthétisés à l'intérieur des cellules, sont dégradés par *phosphorolyse*. Ce processus, qui implique l'addition d'un phosphate inorganique, conduit à la formation d'un hexose phosphate à la place hexose. Le processus de dégradation de l'amidon, polymère du glucose en α -1, 4, peut être représenté comme suit :



Comme le glucose 1-phosphate peut être facilement converti, sans dépense énergétique, en glucose 6-phosphate-intermédiaire clé de la glycolyse, la phosphorolyse représente une économie nette d'énergie pour la cellule [51,58].

L'amidon et le glycogène sont hydrolysés par des amylases en glucose, maltose et autres produits .La cellulose est plus difficile à digérer ;de nombreux mycètes et quelques bactéries produisent des cellulases qui hydrolysent la cellulose en cellobiose et glucose .Des membres du genre *Cytophaga* , isolés d'habitats marins,excrètent une agarase qui dégrade l'agar .De nombreuses bactéries du sol et des bactéries *phytopathogènes* dégradent la pectine,un polymère d'acide galacturonique (un dérivé du galactose) constituant important de la paroi cellulaire des tissus végétaux [59].

a) Exemple : L'effet de lysozyme

Pour expliquer comment les enzymes catalysent les réactions chimiques, nous utilisons l'exemple du lysozyme, une enzyme qui agit comme un antibiotique naturel dans le blanc d'œuf, la salive, les larmes et d'autres sécrétions.

Le lysozyme détache les chaînes de PSA qui forment les parois cellulaires des bactéries. La cellule bactérienne est sous pression à cause des forces osmotiques et le fait de couper, ne serait-ce qu'un petit nombre, de chaînes de polysaccharides provoque la rupture de la paroi cellulaire et l'éclatement de la cellule bactérienne.

La réaction catalysée par le lysozyme est une hydrolyse : l'enzyme ajoute une molécule d'eau à une liaison simple entre deux sucres adjacents de la chaîne polypeptidique, provoquant ainsi la rupture de la liaison (*figure I-16*) [50,60].

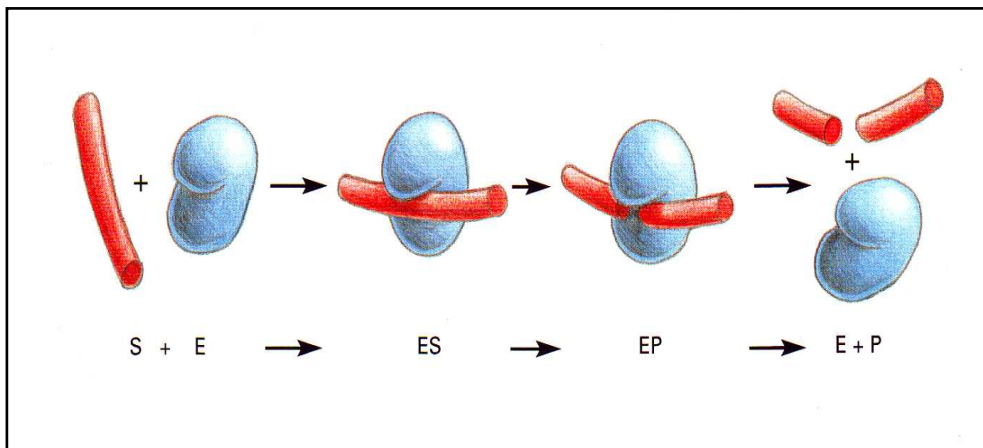


Figure I-16 : Mécanisme de Lysozyme [50].

1.18 Quelques exemples des polysaccharides

Le tableau qui suit regroupe les PSA plus utilisés dans de très nombreuses applications.

Tableau I-3 : Polysaccharides naturels donnant des sucres de types hexose et pentose [51].

Substance	Composition	Sources	Enzymes de dégradation
Cellulose	Polymère de glucose (β -1,4)	Plantes (feuilles, tiges)	Cellulase (β -1,4- glucanases)
Amidon	Polymère de glucose (β -1,4)	Plantes (feuilles, racines)	Amylase
Glycogène	Polymère de glucose (α -1,4-) et (α -1,6-)	Animaux (muscle)	Amylase, phosphorylase
Laminarine	Polymère de glucose (β -1,3-)	Algues marines (Phaeophyta)	β -1,3-glucanase (laminarinase)
Agar	Galactose et polymère de l'acide galacturonique	Algues marines (Rhodophyta)	Agarase
Chitine	Polymère (β -1,4-) de la N- Acétylglucosamine	Champignons (parois cellulaires) Insectes (exosquelettes)	Chitinase
Pectine	Polymère de l'acide galacturonique du galactose)	Plantes (fruits, racines)	Pectinase (polygalacturonase)
Dextrane	Polymère de glucose	Capsules ou slimes des bactéries	Dextranase
Xylane	Hétéropolymère de xylose	Plantes	Xylanases

1.19 L'importance des PSA

Les polysaccharides sont des polymères naturels à chaînes polyéthers portant des fonctions hydroxyles latérales utilisés dans de très nombreuses applications après quelques étapes de modifications chimiques (cosmétiques, fibres textiles, pharmacie...).

On utilise 75%, au moins, de tous les PSA comme agents stabilisants, ou pour disperser des particules, former des films ou faciliter la rétention d'eau dans des produits divers. Les PSA aident à maintenir la texture de nombreux aliments congelés, comme les crèmes glacées, soumis à des modifications drastiques de température. Ces PSA doivent conserver leurs propriétés dans les conditions de pH de l'aliment concerné et être compatibles avec les autres PSA. Ils ne devraient pas perdre leurs caractéristiques physiques s'ils sont soumis à la chaleur [59].

Des PSA tels que le scléroglycane interviennent dans l'industrie pétrolière comme additifs à la boue de forage. Les polymères de xanthane accroissent la récupération du pétrole en améliorant le rinçage par l'eau et le déplacement du pétrole [59].

Les polysaccharides utilisés en formulation agroalimentaire pour contrôler la structure, la texture et la stabilité des produits ainsi formulés grâce entre autres à leurs propriétés de surfaces, d'agrégation et de gélification [61,62].

Les fibres parallèles de la cellulose, maintiennent la structure rigide de la paroi cellulaire des plantes, primordiale pour la solidité des feuilles et des tiges. Les PSA très ramifiés, comme l'amidon, sont utilisés pour stocker l'énergie chez les plantes, ce qui explique pourquoi les aliments riches en amidon, comme les pommes de terre, sont de bonnes sources d'énergie [63].

1.20 Synthèse bibliographique sur les argiles appliquées dans le domaine des nanocomposites

Depuis plusieurs années, les argiles font l'objet d'un grand nombre d'études plus récemment, des travaux ont porté un intérêt tout particulier à la synthèse, à l'élaboration, à la caractérisation et aux applications de matériaux nanocomposites polymère/silicate lamellaire qui présentent, pour de très faibles taux de charges, des propriétés d'usage améliorées par rapport à celles de composites classiques.

Loïc Le Pluart et al., (2002)

Ils ont mis en évidence l'intérêt des montmorillonites organophiles par rapport à une charge conventionnelle au même pourcentage massique. De plus, en variant les systèmes réactifs et les ions modifiants en surface de ces nanocharges plaquettaires, ils ont démontré que ce sont les interactions entre l'agent de couplage et le milieu de dispersion qui régissent les propriétés finales puisqu'une même charge n'apporte pas les mêmes effets selon la matrice dans laquelle elle est dispersée.

Une analyse plus précise des valeurs rhéologiques caractéristiques des suspensions de montmorillonites organophiles, couplée à une observation de la morphologie à différentes échelles doit permettre de comprendre comment les interactions entre la charge organophile et le milieu dans lequel elle est dispersée régissent la morphologie finale du matériau. Cette morphologie finale sera ensuite reliée aux propriétés mécaniques observées.

N. Kherfella et al., (2005)

Ils ont montré que l'argile hydrophobe, ne gonflant pas dans l'huile, peut être incorporée à des quantités très importantes, tout en conservant au mélange une excellente pompabilité. Lorsque ce mélange vient au contact de l'eau de la formation à perte ou même de l'eau de la boue, l'argile hydrophobe s'hydrate très rapidement et la phase huileuse est expulsée. Il se forme alors un mélange très consistant, donc susceptible d'obturer et de se maintenir en place dans des fissures ou des crevasses de dimensions importantes.

S.C. Tjong (2006)

Tjong a étudié les propriétés mécaniques des nanocomposites. Il a confirmé que l'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant une amélioration. Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuillelet /polymère beaucoup plus faibles que les feuillets exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young.

S.C Xiaoyan Wen et al., (2006)

Ils ont également étudié l'effet du de la concentration sur l'arrangement du tensioactif dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. De plus ils ont montré que la structure finale de l'espace interfoliaire est également gouvernée par la capacité des chaînes et leur organisation. En effet, pendant l'échange d'ions, les têtes cationiques des alkylammoniums vont s'adsorber préférentiellement sur les feuillets chargés négativement, en laissant les chaînes organiques s'organiser librement par rapport à la surface. Ces chaînes peuvent prendre différents arrangements, parallèles ou inclinés par rapport à la surface du feuillelet.

S.I. Marras et al., (2007)

Ils ont étudié l'intercalation d'*HDTA* sur les montmorillonites sodiques à différente concentration. Les résultats de cette étude montrent bien que les molécules d'*HDTA* s'intercalent entre les couches constituant la *Mnt*. Les montmorillonites modifiées donnent des tailles de particules plus grandes que celle de la *Mnt- Na*.

Cette augmentation dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées dans l'espace entre les feuillets, résultant en grande partie de la longueur et la concentration de ces dernières.

N. Bouchenafa-Saïb et al., (2007)

Ils étudient l'adsorption du cadmium sur la montmorillonite sodique .Ils concluent que la *Mnt -Na* avait une plus grande capacité d'adsorption.

Lucilene Betega de Paiva et al.,(2008)

Ils ont montré que le rôle du cation organique sur le silicate modifié est double : réduire l'énergie de surface du silicate afin d'améliorer la mouillabilité de la charge par le polymère ou le monomère et augmenter l'espace interfoliaire de la charge.

H. Zaghouane (2005)

L'étude qui a été présentée avait pour objectif principal le mode de préparation de montmorillonites organophiles et leur application dans l'adsorption de micropolluants organiques tels que le benzène et le toluène. Ces composés sont très nocifs et sont susceptibles de se trouver dans les eaux potables.

Cette étude a montré qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite algérienne issue du gisement de Maghnia, des montmorillonites organophiles et hydrophobes avec des espacements basaux importants allant de 18 Å à 23 Å selon la quantité d'ions alkylammonium utilisée lors de l'échange cationique.

F.Gomri (2010)

L'usage des composés organiques synthétisés pour, l'industrie, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique est une source importante de la contamination du sol, de l'air et de l'eau. Les chlorophénols représentent les composés qui posent le plus de problèmes à l'environnement. Pour éliminer ces composés toxiques, il faut utiliser l'adsorption de ces derniers en particulier le 2,6-Dichlorophénol (2,6-DCP) sur les argiles cationiques et anioniques échangées modifiées et traitées.

L'analyse par les différentes méthodes permet de confirmer l'intercalation du tensioactif dans l'espace interfoliaire. L'influence des différents paramètres tels que: le pH, la masse, le temps de contact et la concentration sur l'adsorption ont été étudiés.

Conclusion du chapitre et le but de travail

Dans le domaine de recherche sur les matériaux, l'élaboration de nanocomposites Montmorillonite / Polysaccharide se révèle être une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères.

D'une manière générale, l'augmentation de la rigidité du matériau dépend essentiellement de la dispersion des charges dans la matrice. Ainsi, une modification adaptée des charges à l'aide d'un composé organique favorise le caractère organophile de la charge et permet d'améliorer sa dispersion dans la matrice polymère. Ainsi, la dispersion de la montmorillonite et la structure du composite formée semblent jouer un rôle minime sur le comportement au feu du matériau.

Bibliographie I

1. M.W.Lertimolnun ; Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.
2. A.Leszczynska, J.Njuguna, K.Pielichowski, J.R.Banerjee ; Polymer / montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement, *Thermochimica Acta* 453 (2007) 75–96.
3. J.Xiong, Z. Zheng, H. Jiang, S. Ye, X. Wang; Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite, *Composites: Part A* 38 (2007) 132–137.
4. A.Benchabane ; Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles -polymères. Effets de l'ajout de polymères, Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur-Strasbourg ,2006.
5. A.Decarreau ; Matériaux argileux: structure, propriétés et applications, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, 1990, Paris, p. 8-21.
- 6.Y.Deng, G. N. White, J. B .Dixon ; Effect of structural stress on the intercalationrate of kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science* 250 (2002) 379-393.
7. J.Gaombalet ; Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, 2004.
8. K.L.Konan ; Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2006.
9. V.Drists, A.C. Tchoubar ; X-ray diffraction by disordered lamellar structures : theory and application to microdivided silicates and carbons, Edition Springer-Verlag, 1990, Berlin ,p. 371.
10. S. SolarSKI ; Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2006.
11. V.Sontevska, G.Jovanovski, P. Makreski; Minerals from Macedonia. Part XIX. Vibrational spectroscopy as identificational tool for some sheet silicate minerals, *Journal of Molecular Structure* 834 (2007)327–318 .
12. M.Reinholdt ; Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicates de type Montmorillonite.Etude Structurale par Spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, 2001.

13. S.Caillère, S.Hénin, M.Rautureau ; Minéralogie des argiles. Edition INRA et Masson, 1982, Paris, p.51.
14. F.Salles ; Hydratation des argiles gonflantes: Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques, Thèse de Doctorat, Université de Cadarache, 2006.
15. Z.Han, Zh.Huaiyong, K. R. Ratinac, S.P. Ringer, J. Shi, J.Liu ; Nanocomposites of layered clays and cadmium sulfide: Similarities and differences in formation structure and properties , Australia Microporous and Mesoporous Materials 108 (2008) 168–182.
16. S.Hibon ; Elaboration de formulations Polyuréthane/Nanocharges minérales : Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux, Thèse de Doctorat, Institut INSA de Lyon, 2006.
17. S.I.Marras, A.Tsimliaraki, I. Zuburtikudis C. Panayiotou; Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration, Journal of Colloid and Interface Science 315 (2007) 520–527.
18. N. Bouchenafa, K. Khouli, O. Mohammedi; Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium, Desalination 217 (2007) 282–290.
19. A. Meunier ; Argiles, Université de Poitiers, Edition CPI Copyright, 2002, Paris, p.181.
20. E.Manias, A.Touny, L.Wu, K. Strawhecker, B.Lu, T. C.Chung ; Polypropylene /Montmorillonite Nanocomposites Review of the synthetic Routes and Materials Properties Pennsylvania ,Chem Mater 13 (2001) 3516-3523.
21. P.Cai, Q. Huang, M. Li, W. Liang ; Binding and degradation of DNA on montmorillonite coated by hydroxyl aluminum species, China Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 62 (2007) 299-306.
22. A.Rachini; Nanocomposites argiles-photopolymères: Préparation, caractérisation et application, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 2007.
23. B.Swobada ; Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 2007.
24. S.Pavlidou, C.D.Papaspyrides; A review on polymer-layered silicate nanocomposites, Progress in Polymer Science 33 (2008) 1119–1198.

- 25.** N.Kherfella, K.Bekkour, S.Benhadid ; Utilisation de systèmes argileux pour le colmatage des pertes de boues de forage en circulation, Algérie Rhéologie 7 (2005) 48-54.
- 26.** N.T.ThanhVan ;Elaboration de mousses nanocomposites polystyrène/Silicates lamellaires en milieu supercritique, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, 2007.
- 27.** S.Livi ; Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polyéthylène et de montmorillonite modifiée par des liquides ioniques, Thèse de Doctorat, Université de Caen-France, 2007.
- 28.** L.Betega de Paiva, A.R. Morales, R.Francisco, V.Díaz; Organoclays: Properties, preparation and applications, Applied Clay Science 42 (2008) 8–24.
- 29.** J.Fröhlich; Nanostructured thermoset resins and nanocomposites containing Hyperbranched blockcopolyether liquid rubbers and organophilic layered silicates, Thèse de Doctorat, Université de Freiburg im Breisgau, 2003.
- 30.** K.Yoon, H.Sung, Y.Hwang, S.Noh, D.Lee; Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation, Applied clay Science 38 (2007)1-8.
- 31.** X. Wen, H. He, J. Zhu, Y.Jun, C. Ye, F. Deng ; Arrangement, conformation, and mobility of surfactant molecules intercalated in montmorillonite prepared at different pillaring reagent concentrations as studied by solid-state NMR spectroscopy, Journal of Colloid and Interface Science 299 (2006) 754–760.
- 32.** P.Amarelis ;Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle- silicates lamellaires, Influence de la nature de la charge et de l'interface sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse, Thèse de Doctorat, Université de Paris ,2005.
- 33.** S.R.Ha, K.Y.Rhee, H.C.Kim, J.T.Kim; Fracture performance of clay/epoxy nanocomposites with clay surface-modified using 3-aminopropyltriethoxysilane, Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects 313 (2008) 112–115.
- 34.** M.Maiti, A.K.Bhowmick; New fluoroelastomer nanocomposites from synthetic montmorillonite, Composites Science and Technology 68 (2008)1-9.
- 35.** G.Malucelli, R.Bongiovanni, M.Sangermano, S. Ronchetti, A. Priola ; Preparation and characterization of UV-cured epoxy nanocomposites based on o-montmorillonite modified with maleinized liquid polybutadienes, Polymer 48 (2007) 7000 -7007.

36. S.Bruzaud ; La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites, Thèse de Doctorat, Université de Bretagne-sud, 2006.
37. C.Decker, L.Keller, K.Zahouily, S.Benfarhim ; Synthèse de matériaux nanocomposites par polymérisation Photoamorcée, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, 2002.
38. L.Le Pluart, J.Duchet, H.Sautereau, J.F.Gérard; Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors, *Adv Polym Sci* 25 (2004) 207-219.
- 39.S.Ray,S.Y.Quek,A.Easteal,X.D.Chen;The Potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging, *International Journal of Food Engineering* 2 (2006) 4-5.
40. Z.Wang, T.J Pinnavaia; Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane, *Chem Mater* 10 (1998) 3769-3771.
41. L. Le Pluart ; Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2002.
42. B.W.Jo, S.K.Park, D.K. Kim; Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 14–20.
43. S.C.Tjong; Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering R* 53 (2006) 73–197.
44. M.H.Avila; Etude de mélanges ternaires: Epoxyde/PMMA/Montmorillonite, Elaboration, Contrôle de la morphologie et des propriétés, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2007.
45. T.Yu, J. Lin, J. Xu, T. Chen, S. Lin, X. Tian; Novel polyacrylonitrile/Na-MMT/silica nanocomposite: Co-incorporation of two different form nano materials into polymer matrix, *China Composites Science and Technology* 67 (2007) 3219–3225.
46. X.Xu, J.Xu, Y. Zhang, L.Zhang; Rheology of triple helical Lentinan in solution: Steady shear viscosity and dynamic oscillatory behavior, *Food Hydrocolloids* 22 (2008) 735-741.
47. C.A.Smith, E.J.Wood ; Les biomolécules: protéines, glucides, lipides, acides nucléiques, Edition Masson, 1996, Paris, p.139.144.145.150.
48. N.Campbell, J.Reece;Biologie, Edition du Renouveau Pédagogique Inc, 2007, Paris, p.74.75.
49. Lodish, Berk, Matsudaira, Kaiser, Krieger, Scott, Zipursky, Darnell; Biologiémoléculaire de la cellule, De Boeck et Larcier, 2005, Bruxelles, p.37.41.42.

- 50.** Alberts, Bray, Hopkin, Johnson, Lewis, Raff, Roberts, Walter; L'essentiel de la biologie cellulaire, Edition Flammarion, 2005, Paris, p.70.71.147.148.113.
- 51.** M.Madigan, J.martinko; Biologie des micro-organismes, Edition Peason Education France ,2007, p.44.45.595.596.
- 52.** V.Cordeiro de Paula, I. O. Pinheiro,C. E. Lopes,G. M. T. Calazans ;Microwave-assisted hydrolysis of Zymomonas mobilis levan envisaging oligofructan production, Bioresource Technology 99 (2008) 2466-2470.
- 53.** P.Karlson, A.Butenand; Biochimie, Edition Flammarion Médecine-Sciences, 2003, Paris, p.295, 304,305.
- 54.** C.C.Quiroga, B. Bergenstahl; Phase segregation of amylopectine and b-lactoglobulin in aqueous system, Carbohydrate Polymers 72 (2008)151-159.
- 55.**F.Horn,G.Lindenmeier,C.Grillhösl,I.Moc,S.Berghold,N. Schneider,B. Münster ;Biochimie humaine, Edition Flammarion,2005,Paris, p.33.
- 56.** M.A.Tremblay ; Biochimie générale, Edition Griffon d'argile, 1986, Canada, p.76-78.
- 57.** Karp; Biologie cellulaire et moléculaire, Edition De Boeck et Larcier, 2004, Bruxelles, p.44, 48.
- 58.** N.Leysen, P.Goffart ; Biologie générale, Edition De Boeck, 1997, Brexelles, p.59.
- 59.** Prescott.Harley.Klein; microbiologie, De Boeck et Larcier, 2003, Bruxelles, p.1004.1007.
- 60.** J.Wilson, T. Hunt; La cellule, Edition Flammarion, 2004, Paris, p.21.55.
- 61.** M. Karroum, B. Guillet, N. Lottier, J. Robert; Importance et devenir des biopolymers (lignines et polysaccharides) dans les sols d'une chronoséquence de hetraies, Sciences 61 (2004) 221-233.
- 62.** A. G.Watts, S. G.Withers; Commentary Glycosynthase-catalysed formation of modified polysaccharide microstructures, Biochem J 380 (2004) 9-10.
- 63.** Cain.Damman.Lue.Yoon ; Découvrir la biologie, Edition De Boeck et Larcier, 2006, Bruxelles, p.91.

Chapitre II : Etudes et méthodes expérimentales

La détermination des propriétés physico-chimiques et l'identification des phases constituent un préalable à l'étude des mécanismes d'interaction entre ces matériaux minéraux naturels et une solution aqueuse. Cette détermination nécessite l'association de plusieurs techniques comme l'infrarouge à transformée de Fourier (*IRTF*), la diffraction des rayons X (*DRX*), la microscopie électronique à balayage (*MEB*), analyse thermique (*ATG*, *ATD* et *DSC*), et les mesures texturales pour caractériser l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice.

II.1 Protocole opératoire

a) Purification, homogénéisation et obtention de la montmorillonite sodique

L'argile que nous avons utilisée provient du gisement de Maghnia (Algérie). Elle présente une CEC environ de 90 méq /100g [1]. Les principales caractéristiques de cette argile sont regroupées dans le tableau (II-1).

Tableau II-1 : La composition chimique de l'argile brute de Maghnia (% en poids) [1,2].

éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	As
%	69.4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05

La purification de l'argile se fait selon le protocole ci-dessous :

Pour purifier l'argile, la débarrasser de toutes les matières organiques, on introduit 30 g d'argile en poudre dans un erlenmeyer de 1 litre, on ajoute 1000 ml d'eau distillée puis 30 cm³ d'eau oxygénée à 100 volume, le tout est agité pendant 2 heures puis centrifuger pendant 20 minutes.

Les échantillons de la montmorillonite purifiées sont rendus sodique (*Mnt-Na*) grâce à trois traitements successifs à l'aide d'un 1 litre d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M), agité pendant 24 heures, Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée (5 à 6 lavages) pour enlever tous les ions chlorure et d'autres minéraux et impuretés, jusqu'à ce que le test aux chlorures soit négatif (test avec AgNO₃).

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 1L) gardées à température ambiante après 24h de décantation on prélève le volume correspondant [3].

La *Mnt-Na* ainsi obtenue est séchée à l'étuve à 80°C pendant 48 heures, broyée dans un mortier et tamisée puis conservée dans des flacons propres.

b) Etape d'organophilisation de la montmorillonite sodique

Afin d'augmenter la compatibilité entre le polymère et l'argile hydrophile, il est nécessaire de traiter organiquement cette dernière.

Nous introduisons alors 5g de montmorillonite sodique séchée à 60°C pendant 2h. Cette quantité a été dispersée dans 500 ml d'eau distillée pendant 24 heures à température ambiante sous une forte agitation, pour lui permettre de gonfler et donc faciliter l'échange. Dans une fiole, on introduit une solution aqueuse de 6mmoles d'Hexadecyltriméthylammonium chloride, sa formule est : $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{15}\text{N} (\text{CH}_3)_3 \text{Cl}$ (M=320g/mole, Densité d=0.968, pureté 99%, Aldrich) noté HDTA ,6ml de solution d'acide chlorhydrique une fois molaire (1N) et 100ml d'eau distillée, le tout est agité pendant 2 heures à T ambiante sous une faible agitation.

Lorsque la température est stable (70°C) on ajoute la solution aqueuse préparée d'HDTA, HCl et H₂O goutte à goutte à 5g de la *Mnt-Na* gonflée. Tout le mélange est agité pendant 24 heures pour réaliser l'échange entre l'ion sodium et l'ion alkylammonium. Après 24 heures la suspension est filtrée, rincée trois fois successivement à l'eau chaude à 60°C afin d'éliminer les cations inorganiques. Lorsque les phases de lavage et de rinçage sont terminées, la suspension est centrifugée, la montmorillonite récupérée puis séchée à l'étuve à 60°C pendant 24 h, elle est ensuite broyée finement puis conservée.

Pour tous les échanges nous avons utilisé 5g de *Mnt-Na*. Théoriquement la CEC de la Mnt est de 120 méq / 100g d'argile.

120 méq pour 100 g de Mnt-Na x méq pour 5 g

Donc 6 méq / 5g d'argile soit $6 \cdot 10^{-3}$ éq g soit $6 \cdot 10^{-3}$ moles de tensioactif.

Les montmorillonites organophiles élaborées à partir *Mnt-Na* toutes dans les mêmes conditions de travail, mais elles diffèrent entre elles par la quantité d'ions alkylammonium introduite dans l'argile par rapport à sa CEC seront notées :

MNO1: Montmorillonite organophile échangée à 1 CEC.

MNO1.5 : Montmorillonite organophile échangée à 1.5 CEC.

MNO 2 : Montmorillonite organophile échangée à 2 CEC.

Ce tableau résume la quantité d'HDTA utilisée pour la synthèse des échantillons étudiés.

Tableau II-2 : Quantité d'HDTA utilisée lors de la synthèse.

Echange à CEC		<i>MNO1</i>	<i>MNO1.5</i>	<i>MNO2</i>
Quantité d'HDTA	<i>En volume (ml)</i>	2	3	4
	<i>En masse (g)</i>	1.92	2.88	3.84

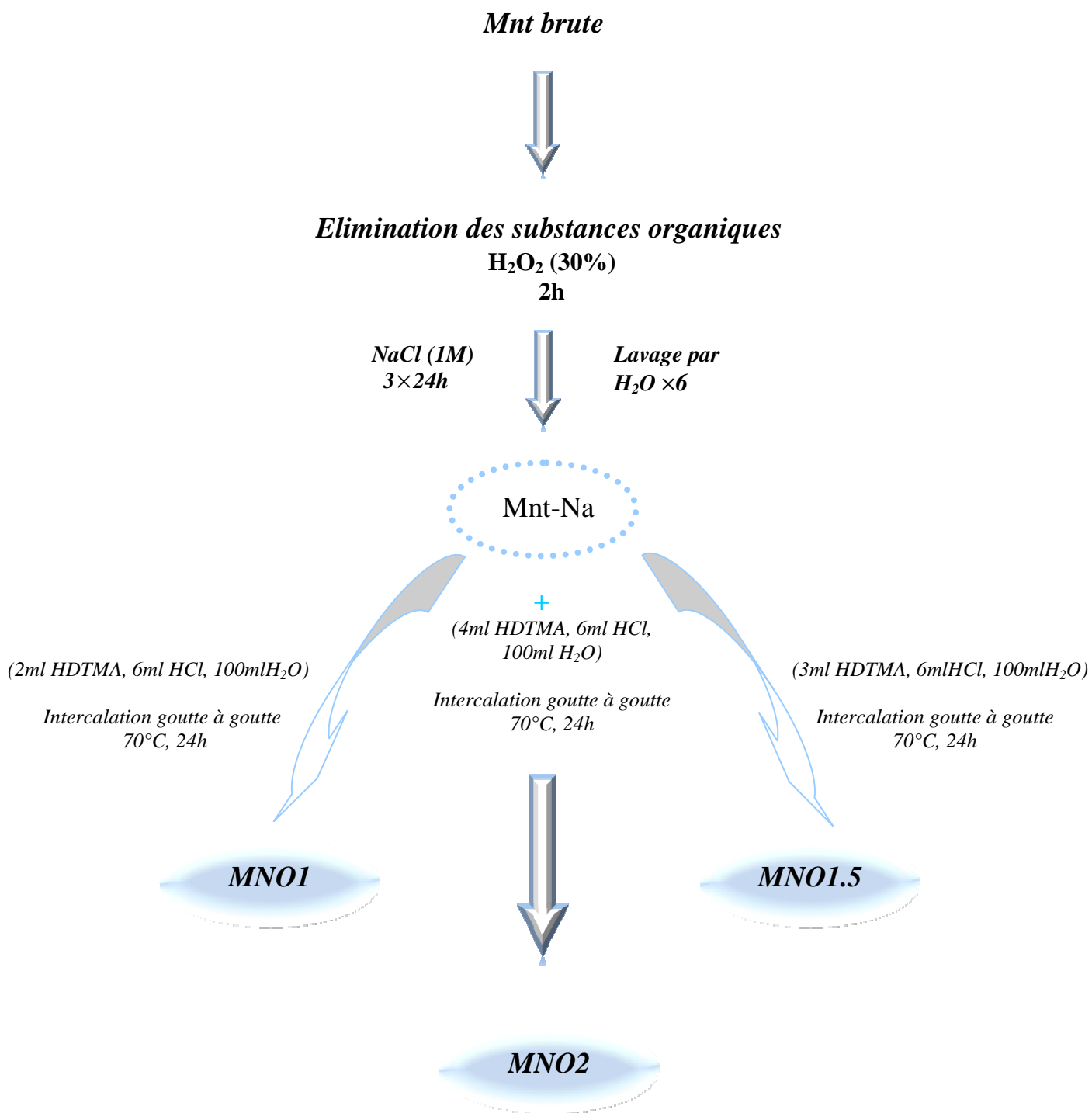


Figure II-1 : Protocole de synthèse des montmorillonites (sodique et organophile à différentes CEC).

II.2 Caractérisation des matériaux étudiés et méthodes expérimentales

Les différentes techniques utilisées sont : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*IRTF*), la diffraction des rayons X (*DRX*), la microscopie électronique à balayage (*MEB*), l'analyse thermique *ATD/ATG/DSC* et les mesures texturales.

Ces méthodes permettent d'obtenir des informations sur la nature et l'abondance relative des groupes fonctionnels présents dans notre composé.

a) Infrarouge à Transformée de Fourier (*IRTF*)

La spectroscopie infrarouge (*IRTF*) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes [4].

Les radiations infrarouges (*IRTF*) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprises entre la région visible et celle des micro-ondes [5]. On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde. Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé [6].

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier *Shimadzu 1.30* sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} .

b) Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques [7].

Le processus de production des rayons X résulte du bombardement d'une cible métallique par des électrons. Les électrons accélérés par un champ électrique sont très brutalement ralentis lorsqu'ils arrivent au contact de la cible, il perd alors une partie de leur énergie qui est dispersée sous forme de rayonnement [8].

Le principe de la mesure est basé sur la diffraction des rayons X par les plans cristallins qui composent le matériau. La loi de Bragg permet alors de déterminer la distance interatomique du réseau cristallin :

$$2 \times d \times \sin \theta = \lambda \dots\dots\dots(II-1)$$

Avec :

d = distance entre deux plans cristallographiques.

θ = demi angle de déviation.

λ = longueur d'onde des rayons X [7].

L'analyse morphologique par diffraction des rayons X (noté *DRX*) est réalisée sur le diffractomètre, travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu(K\alpha)} = 1,5406 \text{ \AA}$). Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 80 °, à Strasbourg en France.

c) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer essentiellement la présence ou l'absence des agglomérats [7]. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois [9]. La morphologie des poudres a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type *Philips*, sous une tension de 15 kV à l'école militaire polytechnique (*EMP*) d'Alger.

d) Analyse thermique

d-1) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'*ATG* permet de mesurer les variations de masse accompagnant les modifications de structure lors d'un traitement thermique tel que la décomposition ou l'oxydation. Le traitement thermique peut être isotherme ou suivre une montée en température programmée. Une courbe thermogravimétrique représente donc la variation de masse de l'échantillon, en fonction de la température [7].

d-2) Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique [10].

d-3) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La *DSC* permet de déterminer et de quantifier les phénomènes énergétiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique.

En général, le but d'une étude *DSC* est de déterminer les températures caractéristiques d'un matériau et le taux de cristallinité du polymère. La courbe qui suit l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température peut alors être tracée [10].

Les analyses thermogravimétriques (*ATG/ATD et DSC*) ont été réalisées sous air à l'aide d'un appareil du modèle *NETZSCH STA 409 PC/PG* avec une montée en température de 10°C/min entre 20 et 1000 °C à l'université de Boumerdes.

e) Mesures texturales**e-1) Mesure de la surface spécifique (BET)**

Cette théorie a été formulée en 1938 par *Brunauer, Emmet et Teller* afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption.

Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site d'adsorption dans la couche suivante. L'adsorption est donc décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption. Cette théorie aboutit alors à l'équation, dite *BET* :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots(II-2)$$

Où

V_m : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

C : Constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_L , à la température T de l'adsorption et à la constante molaire des gaz R selon la relation :

$$C \approx \exp \frac{(E_1 - E_L)}{R \times T} \dots\dots\dots (II-3)$$

Le tracé de l'équation *BET* en fonction de P/P_0 donne une droite .L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer les valeurs de C_{BET} et V_m [11].

L'aire spécifique donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux .Elle est exprimée en aire par unité de poids (m^2/g).

$$S_s = S/P \dots\dots\dots (II-4)$$

S_s : Surface spécifique.

S : Surface totale d'un échantillon de poids P .

La surface spécifique est calculée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire (V_m) qui est la quantité de gaz nécessaire pour couvrir la surface avec une couche monomoléculaire.

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_m} \dots\dots\dots (II-5)$$

S_{BET} : La surface spécifique (m^2/g).

N_A : Constante (nombre d'Avogadro).

a_m : La surface occupée par N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$).

m : La masse de l'échantillon (g).

V_m : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$) [12].

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température [12,13].

II.1.4.4. Théorie Fractale :

Pour examiner si oui ou non, il existe à la surface un effet de tamis moléculaire, nous avons estimé et comparé les dimensions fractales de surface D de tous les échantillons à travers les isothermes d’adsorption de N₂ avec l’aide des équations de Frankel-Halsey-Hill (F.H.H).

$$\frac{N}{N_m} = \left[RT \ln \frac{P_0}{P} \right]^{-1/m} \dots\dots\dots(\text{II-6})$$

Ou :

N/N_m représente la fraction de la surface recouverte.

P et P₀ sont respectivement les pressions d’équilibre et de saturation de l’adsorbat. La linéarisation de cette équation sera :

$$\ln\left(\frac{N}{N_m}\right) = -\frac{1}{m} \ln RT - \frac{1}{m} \ln \left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right] \dots\dots\dots(\text{II-7})$$

Deux types d’équations de l’isotherme de la surface fractale ont été proposés. Si l’attraction de type Van Der Waals entre le solide et le film adsorbé est le facteur dominant, les valeurs de D peuvent être estimées par :

$$D = 3 \left[1 - \frac{1}{m} \right] \dots\dots\dots(\text{II-8})$$

Par contre, si la tension de surface liquide/gaz (la force capillaire) est plus importante, la valeur de D est calculée par :

$$D = 1 - \frac{1}{m} \dots\dots\dots(\text{II-9})$$

Graphiquement, on porte $\ln\left(\frac{N}{N_m}\right)$ en fonction de $\ln\left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right]$.

Généralement, la dimension de la surface fractale D est comprise entre 2 et 3. Pour une surface régulière et lisse, D=2, des valeurs de D élevées suggèrent des surfaces rudes. A D=3, la surface est extrêmement irrégulière. La valeur de D peut être considérée comme une mesure de la rugosité de la surface.

L’appareil utilisé dans les mesures texturales est de type *TRISTAR 3000* à Strasbourg en France.

Bibliographie II

- 1.**N.Bouchenafa-Saïb, K. Khouli, O.Mohammedi; Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium, *Desalination* 217 (2007) 282–290.
- 2.**F. Zermane, M.W. Naceur, B. Cheknane, N. Ait Messaoudene ; Adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater, *Desalination* 179 (2005) 375–380.
- 3.**O.Bouras ; Propriétés adsorbantes d’argiles : Pontée organophile:synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges ,2003.
- 4.**T.W .Graham Solomons, B.Craig ; Chimie organique, Edition Modulo, 2000, Québec, p.66.
- 5.** Silverstein .Basler. Morill ; Identification spectrométrique de composés organiques, Edition De Boeck et Larcier, 1998, Bruxelles, p.91-92.
- 6.**A.Peschard ; Aspects physico-chimiques de l’interaction ciment-PSA dans les enduits : Effet des polysaccharides sur l’hydratation du ciment, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2003.
- 7.**B.Swoboda ; Amélioration du comportement au feu de PET et d’alliages PET /PC recyclés, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 2007.
- 8.**R.Guinebretière ;Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins,Édition Lavoisier, 2006, Paris, p.287.
- 9.**M.W.Lertwimolnun ; Réalisation de nanocomposites polypropylène /argile par extrusion bivis, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006.
- 10.**N.T.Thanh Van ; Elaboration de mousses nanocomposites polystyrène/Silicates lamellaires en milieu supercritique, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale matériaux de Lyon, 2007.
- 11.**Z.Massot ;Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche.Caractérisation des propriétés physico-chimique et d’usage des matériaux, Thèse de Doctorat, l’INP Toulous ,2004.
- 12.**K.L.Konan ;Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2006.

13.F.Rouquerol, L.Luciana, P. Llewellyn, R.Denoyel, J.Rouquerol ; Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation 1050 (2003) 6-21.

Chapitre III : Résultats et discussion

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation. Ces résultats vont permettre de mieux interpréter les échantillons synthétisés.

III.1 Caractérisation des montmorillonites

a) Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les analyses *IRTF* permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques. Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

a-1) Montmorillonite sodique

Le spectre *IRTF* (*figure III-1*) obtenu sur la montmorillonite sodique semble effectivement montrer les bandes présentes dans l'argile [1, 2, 3, 4,5] :

- ✚ La bande 3655 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des OH. La largeur de cette bande résulte des substitutions de l'Aluminium octaédrique.
- ✚ On voit clairement la bande qui caractérise l'eau interparticulaire apparaît vers 3452 cm^{-1} .
- ✚ La bande d'absorption située à 1645 cm^{-1} est attribuée à la déformation angulaire de l'eau interfoliaire.
- ✚ Concernant les bandes de déformation du métal lié aux hydroxyles, plusieurs bandes d'adsorption caractéristique de l'élément métallique apparaissent aux fréquences suivantes : $Al-OH-Al$: 916 cm^{-1} , $Mg-Al-OH$: 842 cm^{-1} .
- ✚ La bande dans l'intervalle ($1030-1150\text{cm}^{-1}$) est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison SiO .
- ✚ Nous voyons une bande à 520 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformations de la liaison SiO .
- ✚ On présente quelques impuretés à quantités faibles à 690cm^{-1} (quartz) et 792 cm^{-1} (tridymite).
- ✚ On n'observe pas une bande à 890 cm^{-1} qui caractérise Fe-OH-Al.

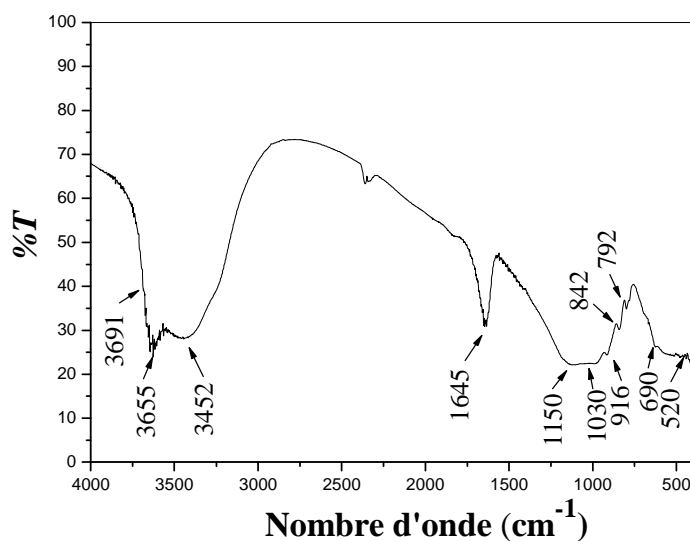


Figure III-1 : Spectre IRTF de Mnt-Na.

a-2) Montmorillonite organophile

La spectroscopie infrarouge figure (III-2) nous a permis de confirmer les groupements organiques présents entre les feuillets de la montmorillonite.

L'échantillon *MNOI* montre les bandes suivantes [1, 6,7] :

- ✚ Les bandes situées entre (3000-2800 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations de valence des liaisons C-H d'HDTA. Les bandes situées à 2926 cm^{-1} correspond au mode de (ν_{as} (CH_2)) et celle à 2850 cm^{-1} correspond au mode de (ν_{s} (CH_2)).
- ✚ La bande caractéristique de δ_{s} ((CH_3)-N) vers 1416 cm^{-1} .
- ✚ Les bandes 1489 cm^{-1} et 1475 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements CH_3 et CH_2 respectivement.

Pour la *MNO1.5* et *MNO2*, on remarque les mêmes bandes d'absorption précédentes, mais celles correspondant les groupements organiques sont devenus plus intenses et plus larges par rapport *MNO1*.

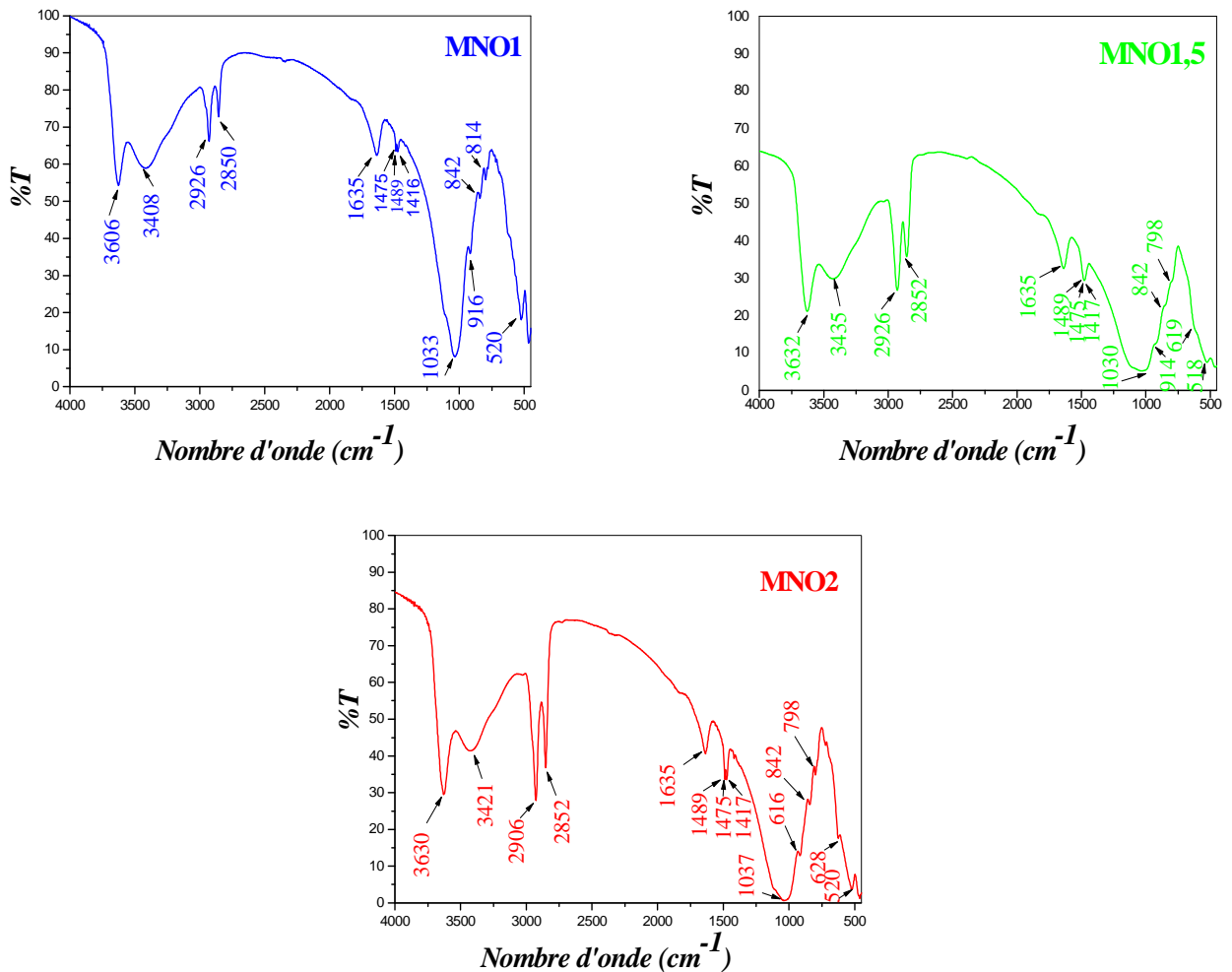


Figure III-2 : Spectres IRTF des argiles organophiles suivants : *MNO1*, *MNO1.5* et *MNO2*.

Si on superpose les quatre spectres précédentes figure (III-3 et III-4) on voit bien que les bandes qui correspondent la vibration de valence des groupements *OH* des molécules d'eaux sont diminués par rapport à celle de *Mnt-Na* . Cette remarque confirme le nouveau caractère hydrophobe pour notre montmorillonite.

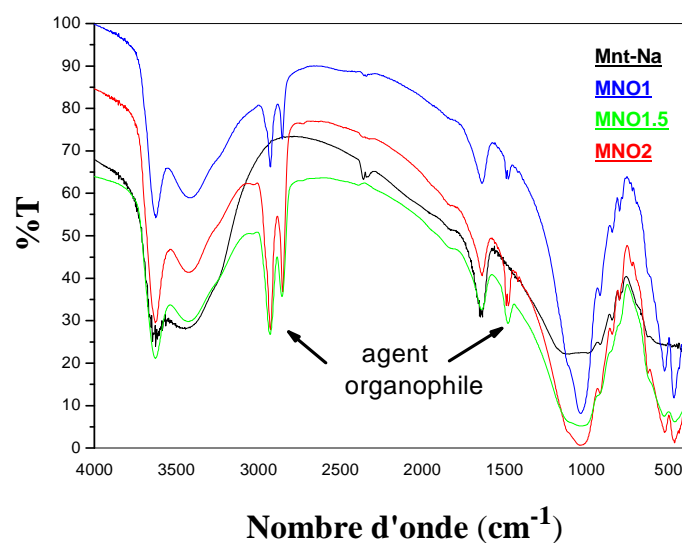


Figure III-3 : Superposition des spectres infrarouge de la Mnt-Na et les Mnt organophiles échangées à différents CEC.

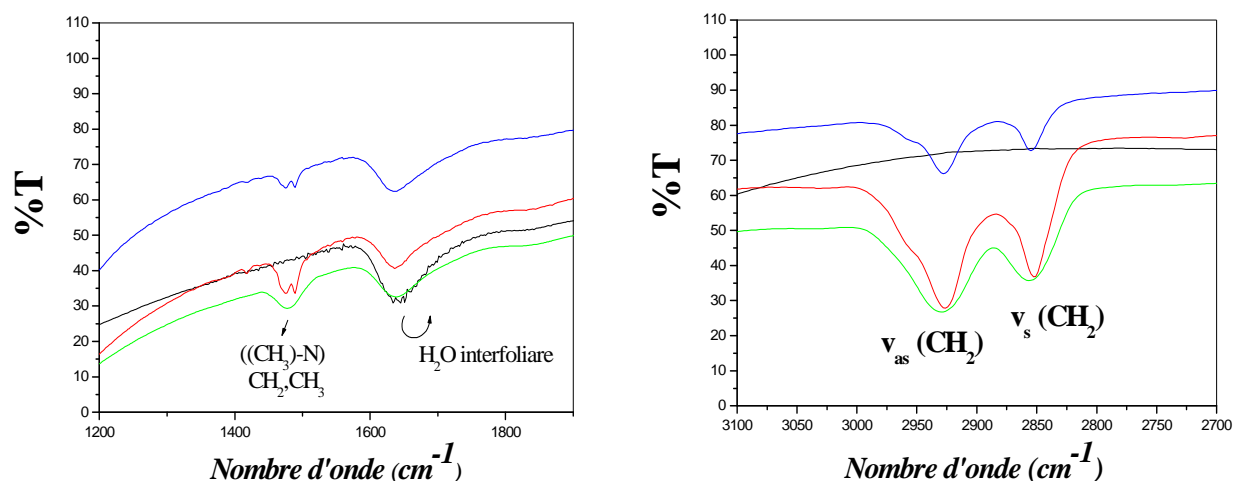


Figure III-4 : Spectres infrarouges montrant l'existence d'HDTA.

En conclusion, la spectroscopie *IRTF* confirme l'insertion des molécules du tensioactif. Elle montre, en effet, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les feuillets de la montmorillonite attribuée aux molécules du tensioactif utilisé et la diminution de la quantité d'eau. Ceci implique la modification chimique de notre montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile et organophobe en caractère organophile et hydrophobe.

b) Caractérisation par diffraction des rayons X

Grâce à la position des pics, les caractéristiques d'espacement des feuillets vont pouvoir être déduites en utilisant l'équation de Bragg :

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta)} \dots\dots\dots(III-1)$$

d : représente la distance interfoliaire des plans $\{h k l\}$, θ est l'angle d'incidence du faisceau sur ces plans, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés. La largeur du pic de diffraction permet également de calculer les feuillets, en utilisant l'équation de Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{0.92 \times \lambda}{\omega \times \cos(\theta)} \dots\dots\dots(III-2)$$

L : représentant la taille de la particule formée par les feuillets, λ la longueur d'onde du rayon incident, ω correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, mesurée sur l'échelle en degré et multipliée ensuite par $\pi/180$.

Ces deux données permettent donc de déduire le nombre de feuillets constituant la particule :

$$n_f = \frac{L_{001}}{d_{001}} \dots\dots\dots(III-3)$$

Où n_f représente le nombre de feuillets constituant les particules d'argile, L la hauteur des particules déduites de l'équation de Scherrer et d la distance interfeuille [8].

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X, sont rassemblés dans les tableaux (III-1), (III-2) et (III-3).

b-1) Montmorillonite sodique

Sur la figure (III-5), le spectre de diffraction des rayons X de la *Mnt-Na* montre les pics caractéristiques de la montmorillonite, correspondant à des distances réticulaires de 1,28 Å, 1,49 Å, 1,69 Å, 2,58 Å et 4,49 Å. Les autres pics situés aux angles supérieurs à 20° sont attribués à la présence d'impuretés comme, par exemple, le pic caractéristique du quartz ($d = 3,37$ Å) [9].

L'analyse par diffraction des rayons X aux grands angles reportée sur la figure (III-5) permet de mesurer la distance interfoliaire de la *Mnt-Na* ($d_{001} = 12,60$ Å) qui caractérise la

distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001). Les cations sodium sont les principaux cations présents dans l'espace entre feuillets de deux silicates et sont ensuite échangeables avec des ions ammonium.

Parmi les raies (hkl), le pic correspondant à la réflexion (060) est particulièrement important pour les phyllosilicates. En effet la position de celui-ci ($d_{060} = 1,49 \text{ \AA}$) détermine leur caractère dioctaédrique, lorsque 2/3 des cavités octaédriques sont occupés par un élément métallique.

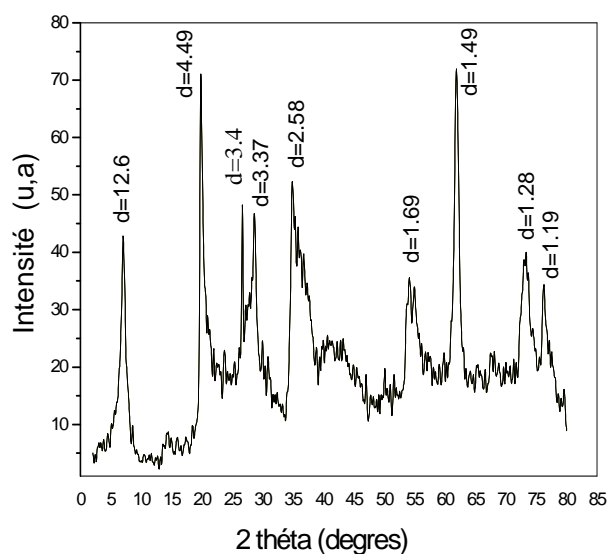


Figure III-5 : Diffractogramme de rayons X pour Mnt-Na.

b-2) Montmorillonite organophile

Le diffractogramme (figure III-6) réalisé sur l'échantillon MNO1 montre un pic à $2\theta = 5.7^\circ$ conduisant à un espacement entre plaquettes de $d_{001} = 15.5 \text{ \AA}$, alors que le reste de la structure n'est pas beaucoup modifié sauf certains rais caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impureté, particulièrement celle du quartz situé à $2\theta = 26.4^\circ$.

Sur la figure MNO1.5, le pic caractéristique de la raie 001 apparaît à $2\theta = 5.6^\circ$ très intense et presque symétrique donne une valeur de $d_{001} = 15.7 \text{ \AA}$ due à une dispersion régulière d'HDTA entre les feuillets de la Mnt- Na.

La courbe qui représente MNO_2 , montre un pic principal (32.7\AA) observé à 2.7°C . Le second pic correspond à une distance caractéristique de 16.3\AA , soit la moitié de la distance que représente le premier pic.

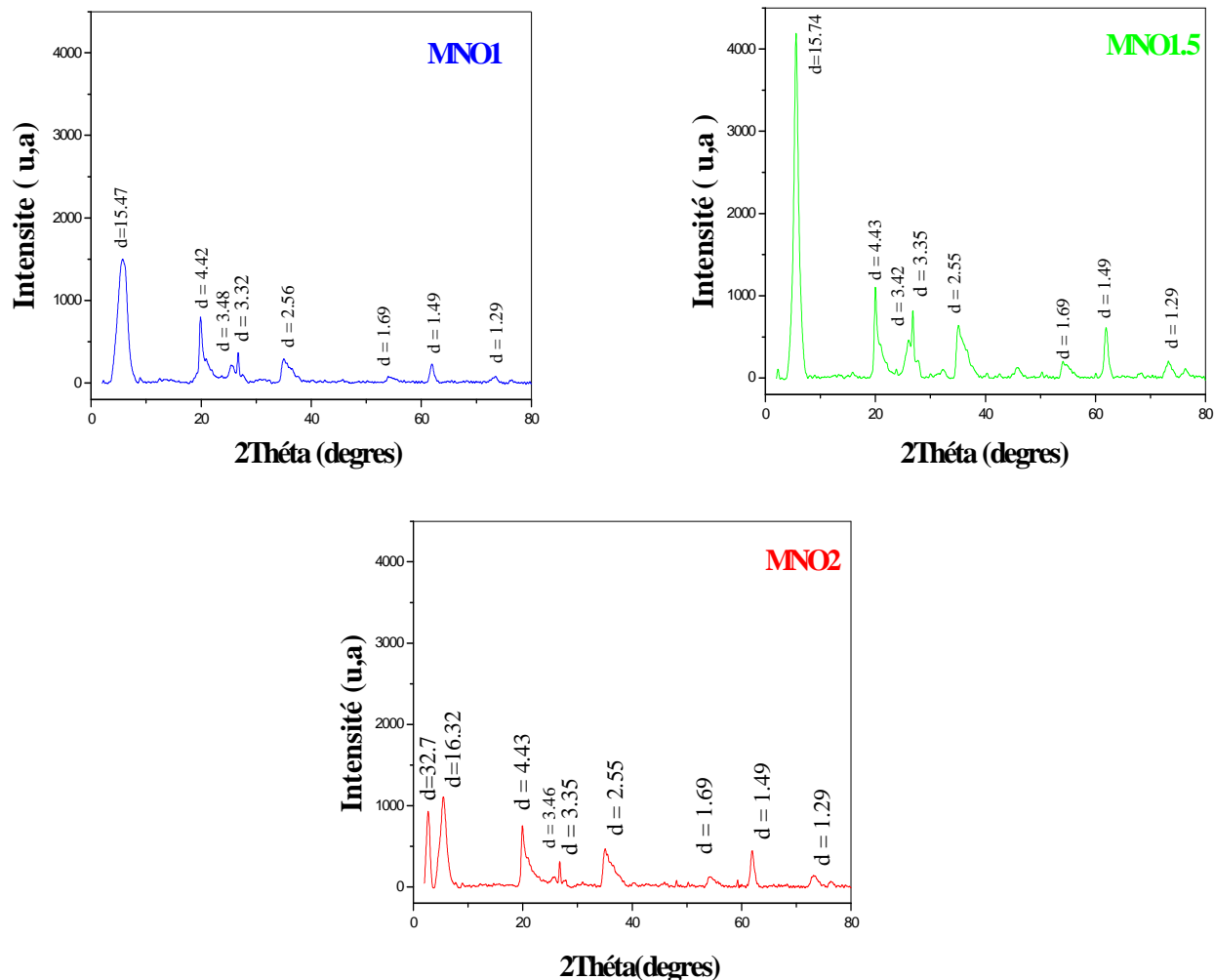


Figure III-6 : Diffractogrammes de rayons X pour les échantillons suivants (MNO_1 , $MNO_{1.5}$ et MNO_2).

Les figures (III-7, III-8) présentent la superposition des spectres de diffractions des rayons X des montmorillonites organophiles à différents CEC .

Après le processus d'échange cationique, les cations compensateurs ont été remplacés par les molécules de tensioactifs. La tête polaire des tensioactifs s'accroche à la surface en laissant la queue organique plus ou moins libre. Cela conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance interlamellaire, d_{001} , observable par la diffraction des rayons X

jusqu'à une valeur de 32.7 Å, 15.7Å pour les échantillons 2CEC, 1.5CEC et de 15.47 Å pour ICEC respectivement.

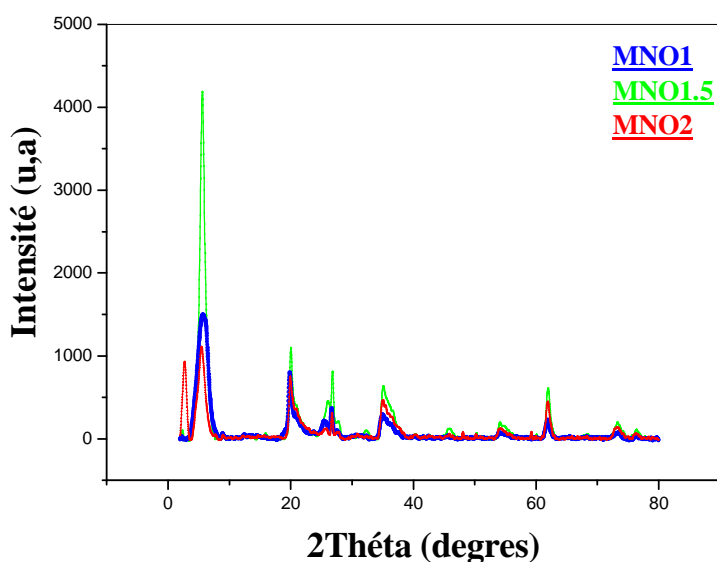


Figure III-7 : Superposition des spectres de diffraction des rayons X.

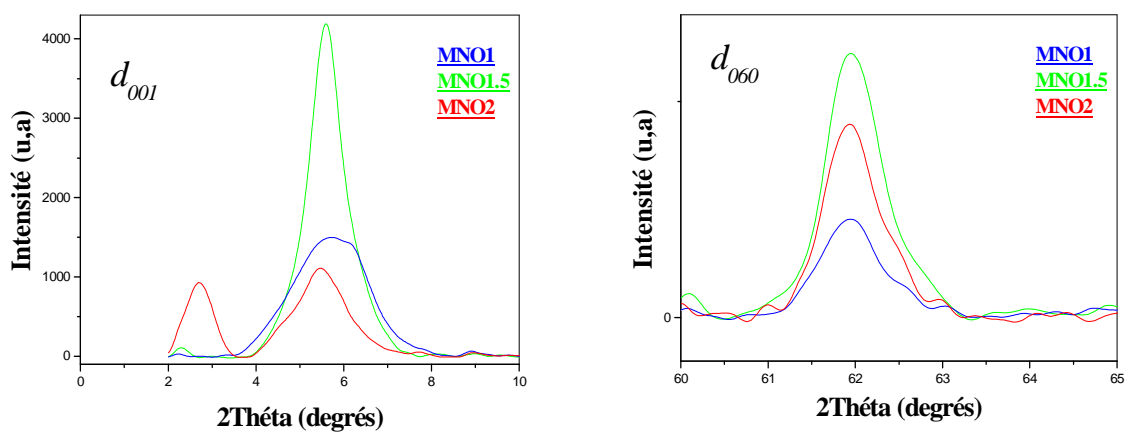


Figure III-8 : Spectres de diffraction des rayons X : d_{001} ($2 < 2\theta < 10^\circ$) et d_{060} ($60 < 2\theta < 65^\circ$).

Tableau III-1: Valeurs des pics d_{001} .

	$2\theta^\circ$	Ω	A	R^2	$d_{001}(\text{Å})$	L_{001}	n_f
Mnt-Na	7.0	1.0	38.0	0.950	12.6	79.6	6.3
MNO 1	5.7	0.9	3214.8	0.995	15.5	85.1	5.5
MNO 1.5	5.6	1.0	4461.9	0.986	15.7	78.7	5.0
MNO 2	2.7	0.8	791.4	0.998	32.7	102.7	3.1

Tableau III-2 : Valeurs des pics d_{060} .

Montmorillonite	$2\theta^\circ$	I	$d_{060}(\text{Å})$
Mnt-Na	61.9	70.4	1.49
MNO1	61.9	458.3	1.49
MNO1.5	61.9	624.9	1.49
MNO2	61.9	242.7	1.49

Afin d'évaluer l'organisation des chaînes alkyles dans les galeries de ces montmorillonites organophiles, nous avons calculé la longueur de chaîne théorique de ces ions alkylammonium lorsque les liaisons carbone-carbone sont toutes en conformation trans. Cette longueur théorique de la chaîne étendue, l_t , a été calculée en utilisant l'équation suivante [9,10]:

$$l_t = 1.265 (n_c - 1) + 8 \dots \dots \dots (III-4)$$

l_t : Longueur théorique (en Angströms) d'un ion alkylammonium primaire dont toutes les liaisons c-c sont en conformation trans.

$n_c - 1$: est le nombre de groupements méthylène de la chaîne alkyle.

1.265: la longueur de chacune de ces unités méthylène et on ajoute la dimension du groupement méthyle de fin de chaîne. La dimension de la tête polaire des ions alkylammonium primaires coïncide avec celle des cavités des feuillets.

Lorsque les chaînes alkyles adoptent une structure paraffinique, il est possible d'évaluer l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport au feuillet. Cet angle α est calculé à partir de l'équation (III-5). Dans cette équation, d_{001} est la distance interfoliaire mesurée par diffraction des rayons X. On y soustrait 12.6 Å angströms qui est la distance interfoliaire de *Mnt-Na*.

$$\sin(\alpha) = (d_{001} - 12.6) / l_t \dots \dots \dots (III-5)$$

Les valeurs des distances interfoliaires mesurées par diffraction des rayons X (d_{001}), des longueurs des chaînes théoriques complètement étendues l_t et des angles d'inclinaison Alpha sont présentés dans le tableau (III-3).

Tableau III-3: Organisation des chaînes alkyles au sein des galeries interfoliaires.

<i>Montmorillonite</i>	d_{001} (Å)	l_t (Å)	$\sin(\alpha)$	<i>Alpha</i> (degrés)
<i>MNO1</i>	15.5	26.9	0.1	6.1
<i>MNO1.5</i>	15.7	26.9	0.1	6.7
<i>MNO2</i>	32.7	26.9	0.7	48.2

En conclusion, les résultats de cette étude montrent bien que les molécules d'HDTA s'intercalent entre les couches constituant la Mnt. Les montmorillonites modifiées donnent des tailles de particules plus grandes que celle de la *Mnt-Na*. Cette augmentation dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées dans l'espace entre les feuillets, résultant en grande partie de la concentration de ces dernières.

On remarque une différence appréciable entre *MNO1* et *MNO1.5* et une différence importante entre (*MNO1* et *MNO1.5*) et *MNO2*.

Nous en déduisons que, lors des échanges à *1CEC* et *1.5CEC*, la quantité d'ions alkylammonium substitués aux cations inorganiques n'est pas optimale et qu'il reste des sites non substitués. Il est intéressant de remarquer que, bien que la quantité totale d'ions alkylammonium présents dans la montmorillonite soit supérieure dans le cas de *MNO2* échangée à *2CEC*.

Les résultats *DRX* de *MNO2* confirment un réarrangement se produit au niveau des espaces interfoliaires conduisant à une organisation de type paraffinique qui donne une structure plus aérée. Les particules primaires sont composées d'un nombre très réduit de feuillets.

c) Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

c-1) Montmorillonite sodique

L'observation par *MEB* sur la *Mnt-Na* permet de conclure plus précisément sur leur structure et sur leur homogénéité. L'image obtenue pour la *Mnt-Na* étudiée, est présentée sur la figure (III-9).

Les plaquettes de la montmorillonite présentent une morphologie assez irrégulière, désordonnée sans aucune forme particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires. Cela suggère une forte tendance à l'agglomération de cette argile. Comme la montre la figure la taille des particules est inférieure de 5 μm .



Figure III-9 : Cliché MEB réalisés sur *Mnt-Na*.

c-2) Montmorillonite organophile

Les images obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage (*MEB*) montrent la structure en feuillets de ces argiles.

Sur la figure (III-10), Les particules sont très fines et fibreuses avec une répartition homogène sous forme d'un filament, et elles sont devenues plus claires. Nous pouvons observer sur la figure (III-11) des particules de tailles relativement variées. Il est cependant possible de constater que ces particules sont peu agglomérées et relativement globuleuse.

A première vue, nous observons sur la figure (III-12) des particules composées de feuillets serrés, orientées et très fines de forme globuleuse. Elles ont l'aspect d'un polymère.

Le changement de la forme des particules due à l'effet de l'organophilisation de l'argile. Donc ces clichés sont en bon accord avec les résultats issus de la diffraction des rayons X.

L'analyse chimique élémentaire réalisée sur nos échantillons n'est pas suffisante pour faire une étude comparative complète.

A partir du tableau (III-4) on peut remarquer que :

- L'élément K n'est pas échangeable.
- Les rapports Si/Al sont proches du 3.
- Les éléments Fe, Mg, Al et Si montrent les caractéristiques de la montmorillonite.
- L'analyse de Na et Ca est effectuée juste pour MNO1.5 donc on ne peut pas suivre le changement dans les autres échantillons.

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau (III-4).

Tableau III-4 : La composition chimique (% en poids).

	O	Fe	Mg	Al	Si	K	Ca	Na	Si/Al
	%								
Mnt-Na	52.4	2.2	3.3	10.6	30.6	0.9	-	-	2.9
MNO1	51.6	1.9	3.7	11.3	30.3	1.1	-	-	2.7
MNO1.5	59.0	2.7	1.8	8.9	25.7	1.2	0.06	0.46	2.9
MNO2	52.1	2.3	3.4	11.1	31.1	-	-	-	2.8

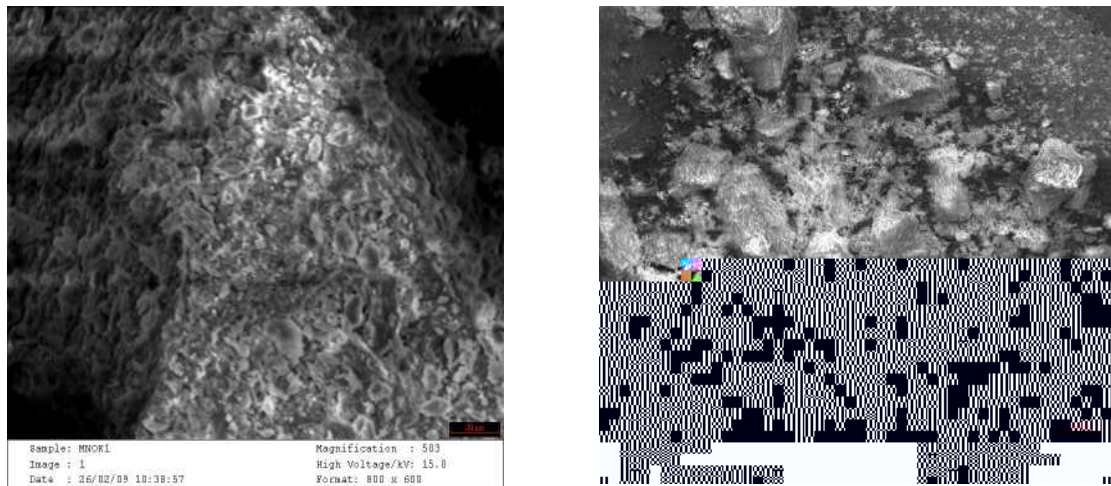


Figure III-10 : Morphologie de la structure MNO1 réalisée au MEB.

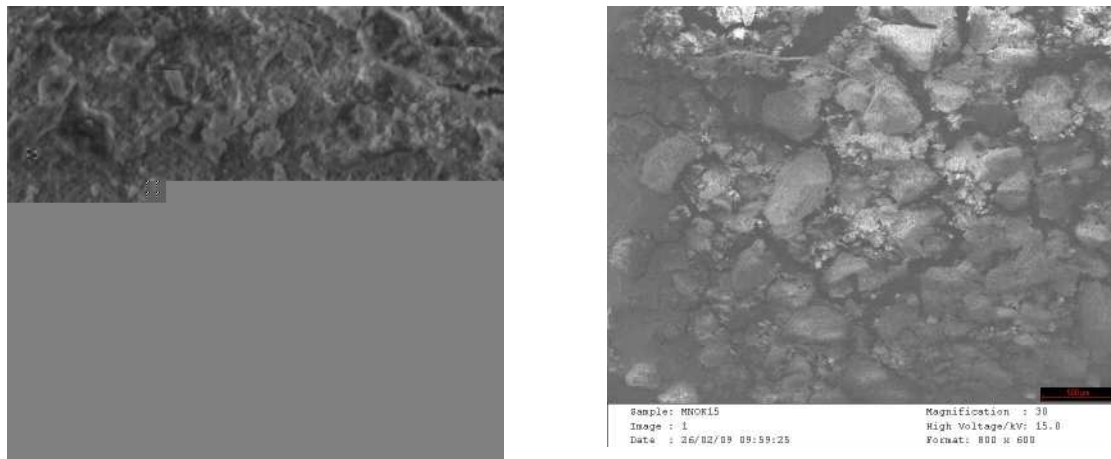


Figure III-11 : Morphologie de la structure MNO1.5 réalisée au MEB.

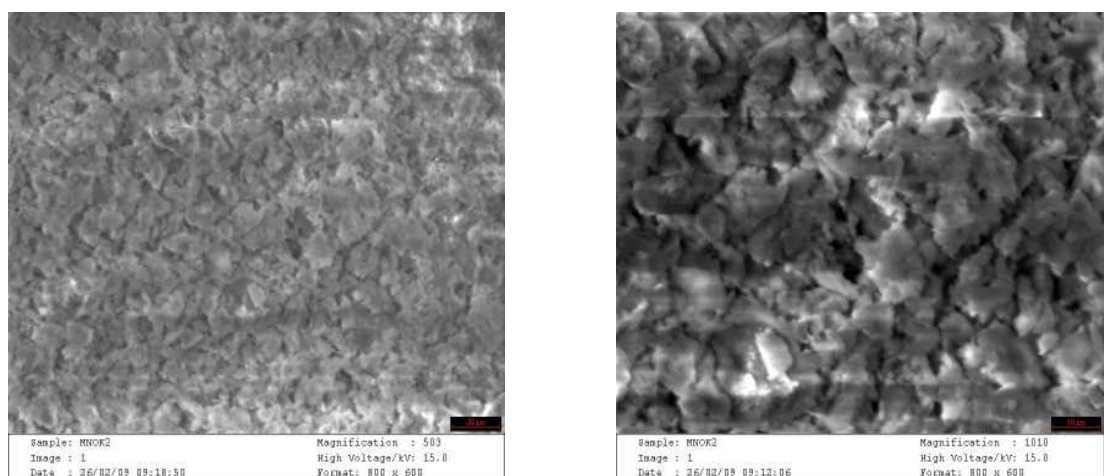


Figure III-12 : Morphologie de la structure MNO2 réalisée au MEB.

d) Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'étude des argiles par cette technique permet notamment de déterminer leur taux d'hydratation et de déterminer la teneur en matière organique.

d-1) Montmorillonite sodique

Les minéraux argileux comprennent différents types d'ions *OH* ou de molécules d'eau dans leur structure, qui sont caractérisés par leur énergie de liaison. La courbe obtenue (*figure III-13*) comporte différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau :

L'évolution de la masse de *Mnt-Na* en fonction de la température est présentée sur la figure (*III-13*). La perte de masse jusqu'à 200°C est due à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette montmorillonite, au sein des pores interparticulaires et des galeries interfoliaires. Les pertes de la masse entre 200 et 1000°C sont attribuées au départ de l'eau liée à la recombinaison des groupements hydroxyles, située à la surface des feuillets [9,14].

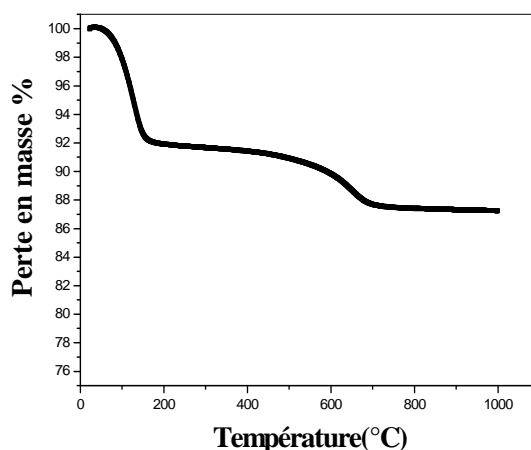


Figure III-13 : Thermogramme de *Mnt-Na*.

Tableau III-5 : Perte en masse de *Mnt-Na*.

<i>Montmorillonite</i>	Perte en masse (%)		Perte totale (%)
	20-200 °C	200-1000 °C	
<i>Mnt-Na</i>	7.9	4.6	12.5

d-2) Montmorillonite organophile

Les différents résultats d'analyse thermogravimétriques (ATG) des différentes montmorillonites organophiles sont représentés sur la figure (III-14).

Dans le cas des argiles organophiles, les phénomènes thermiques enregistrés correspondent dans l'ordre à :

- ✚ La perte de masse environ de 200°C est due à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette montmorillonite, au sein des pores interparticulaires et des galeries interfoliaires.
- ✚ La dégradation des ions alkylammonium effectuée à 200–500 °C.
- ✚ Les pertes de la masse entre 500 et 1000°C sont attribuées au départ de l'eau liée à la recombinaison des groupements hydroxyle, située à la surface des feuillets[14,15,16].

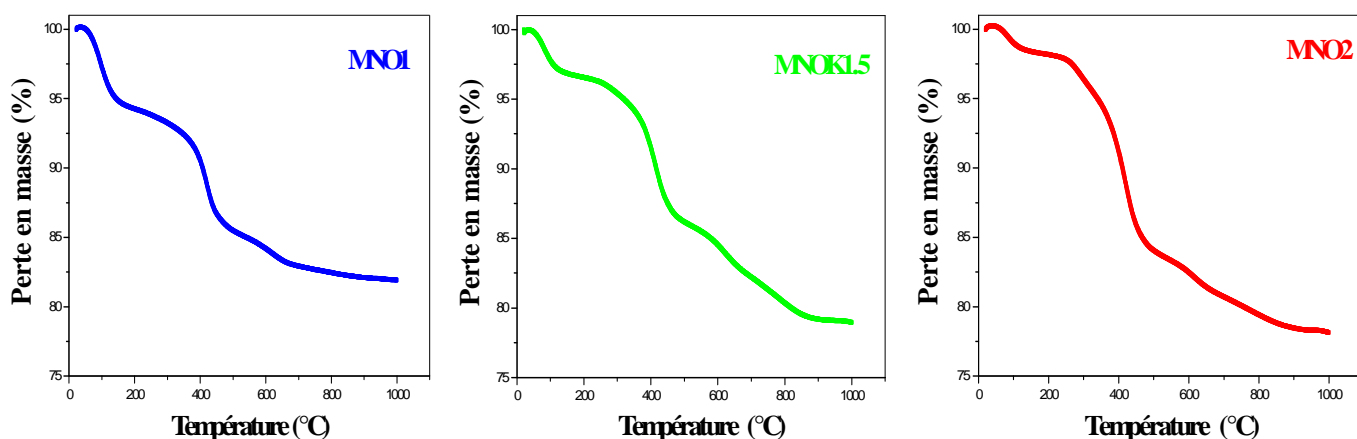


Figure III-14: Thermogrammes des échantillons : MNO1, MNO1.5 et MNO2.

Ces courbes confirment une bonne stabilité des argiles organophiles jusqu'à 1000°C.

On constate cependant que la stabilité thermique à haute température des compositions organophiles est plus importante que celle de *Mnt-Na* figure (III-15).

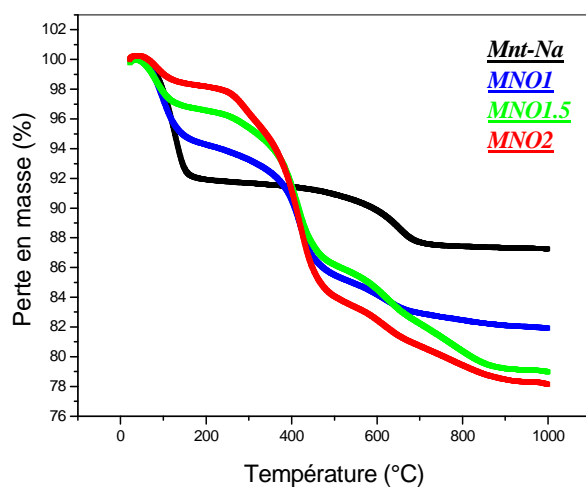


Figure III-15 : Superposition des courbes thermogravimétriques sous air des différentes CEC.

Tableau III-6 : Perte en masse de Mnt-Na, MNO1, MNO1.5 et MNO2.

Montmorillonite	Perte de masse (%)					Perte totale (%)	CEC spécifique
	20 - 200 °C	200 - 337 °C	337 - 520 °C	520 - 700 °C	700 1000°C		
<i>Mnt-Na</i>	8.5	-	-	4.2	0.2	12.9	-
<i>MNO1</i>	5.9	-	9.1	2.3	0.9	18.3	28.3
<i>MNO1.5</i>	3.5	1.1	9.4	3.6	3.2	20.8	32.7
<i>MNO2</i>	2.0	2.4	12.2	2.7	2.6	22.1	45.8

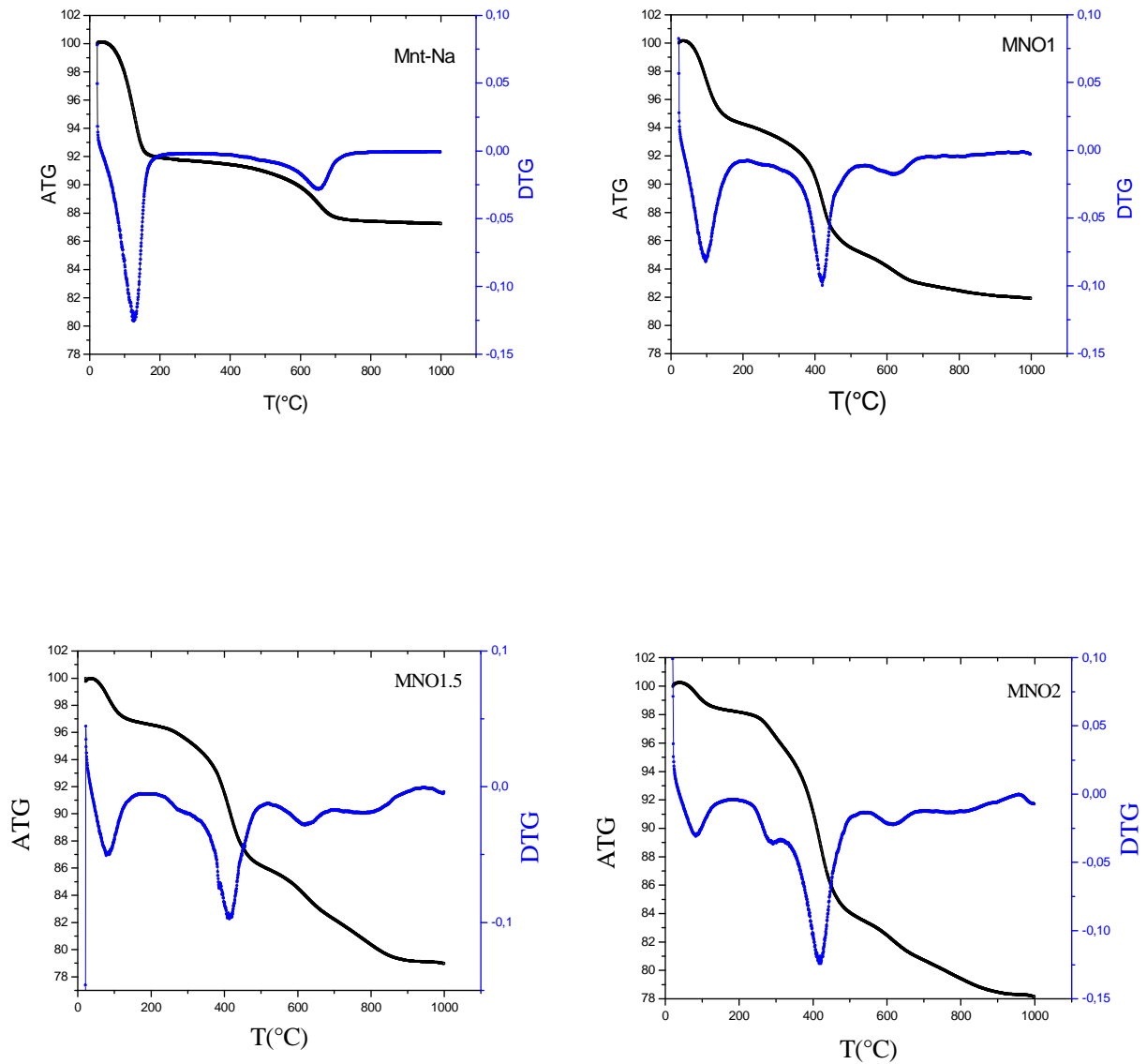


Figure III-16: Courbes ATG/DTG des différentes montmorillonites préparées.

A partir des courbes représentées sur la figure (III-16), nous observons que les résultats de l'ATG sont confirmés par la DTG.

Les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique montrent que les valeurs qui représentent la destruction d'HDTA correspondent à la capacité d'échange cationique de la montmorillonite donc à la quantité d'HDTA intercalée dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite sodique.

Il est intéressant de remarquer que, bien que la quantité totale d'ions alkylammonium présents dans la montmorillonite soit supérieure dans le cas de *MNO2* échangée à 2CEC.

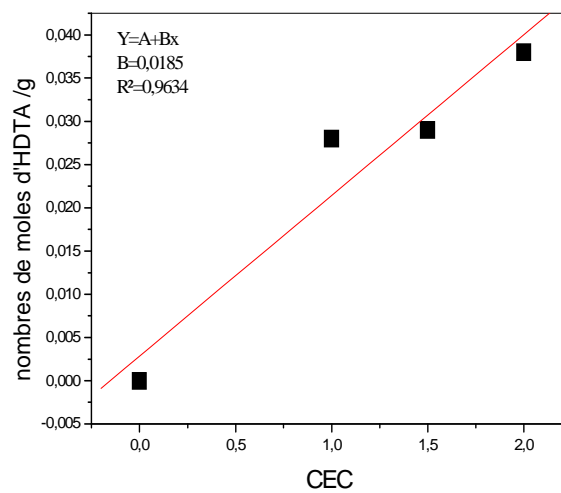


Figure III-17 : Variation de nombres de moles d'HDTA en fonction de la CEC.

e) Caractérisation par analyse thermique différentielle (ATD)

e-1) Montmorillonite sodique

L'observation de la courbe d'analyse thermique de *Mnt-Na* (Figure III-18) permet de remarquer trois pics :

La première perte de masse observée, plus importante dans l'échantillon *Mnt-Na*, correspond, en général, au départ de l'eau libre d'hydratation à 155°C. Nous remarquons également d'autres pertes de masse attribuées à la déshydroxylation des feuillets de la montmorillonite à 671 et 852 °C.

Le premier pic montre encore une fois le caractère hydrophile de cette argile en parfait accord avec les résultats de *DRX* et de la spectroscopie *IRTF*.

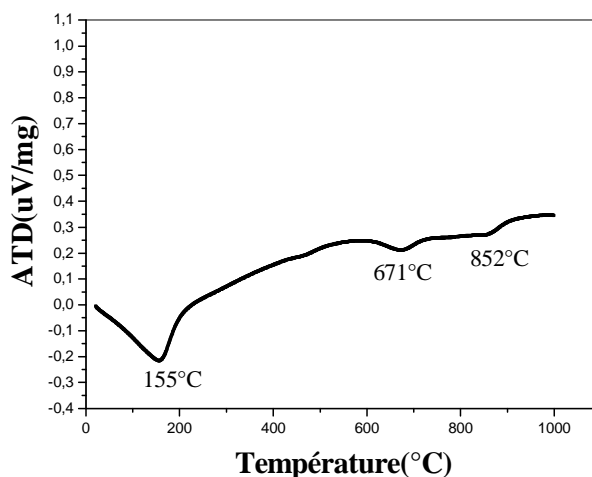


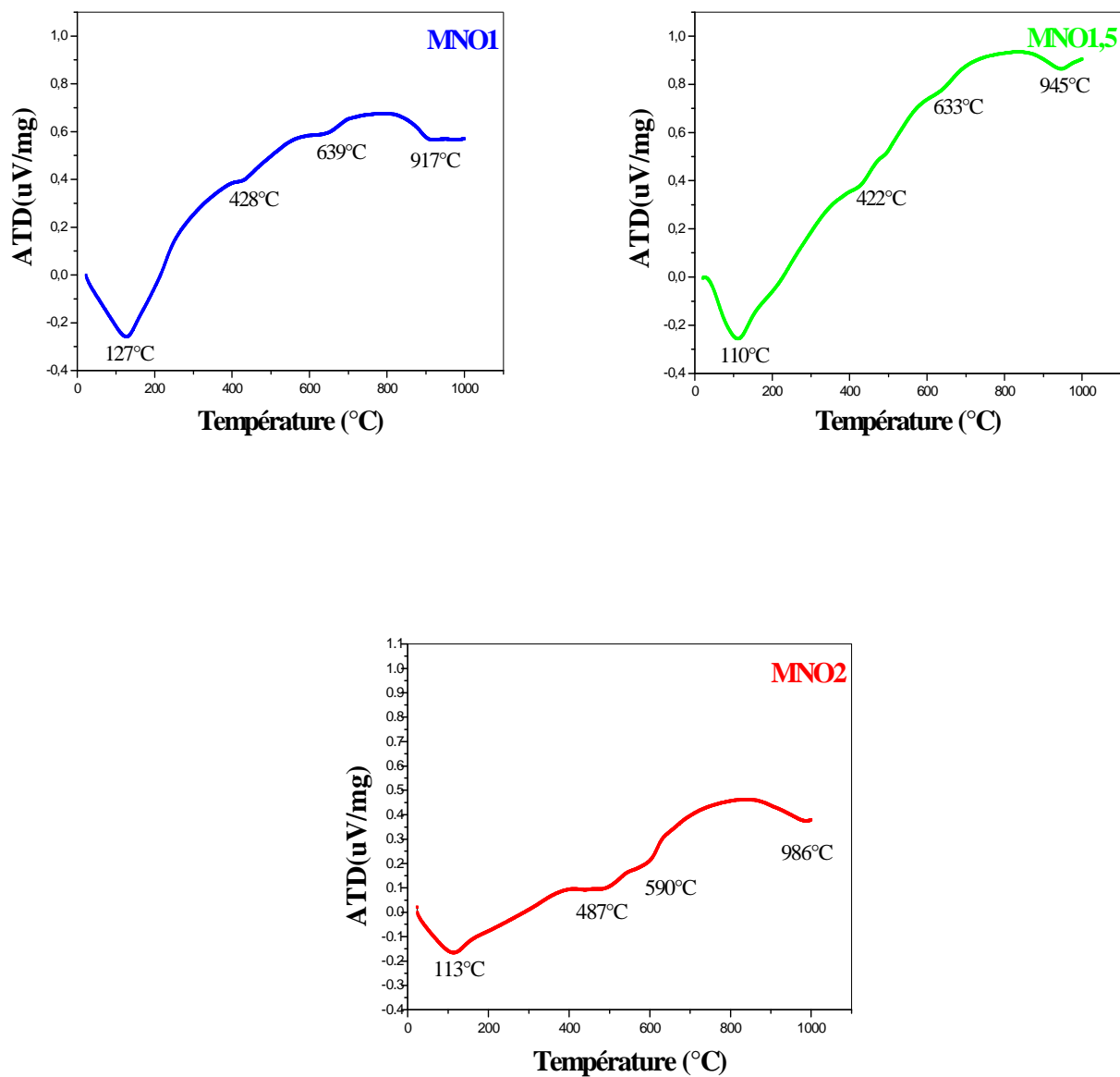
Figure III-18 : Courbe thermique de *Mnt-Na*.

e-2) Montmorillonite organophile

Le profil des courbes *ATD* obtenues est identique. Il montre des pertes de masse localisées entre 100 et 200 °C, 400 et 500 °C et vers 650 et 1000°C.

Sur les diagrammes (*MNO1*, *MNO1.5* et *MNO2*), on distingue nettement des départs de composés (figure III-19). Le premier pic, pour des températures proches de 100°C, est attribué à la vaporisation de l'eau présente dans la montmorillonite. Le deuxième pic à 400°C est attribué à la dégradation des ions alkylammonium liés ioniquement à la surface des feuillets et confinés dans les galeries. Les pics endothermiques d'intensités plus faibles qui

s'étendent en général de 600-1000 °C correspondent à la déshydroxylation des feuillets de la montmorillonite. [16,17].



Figures III-19 : Courbe ATD des différentes montmorillonites organophiles.

La superposition des courbes précédentes de tous les échantillons figures (III-20) montre globalement des allures similaires. Ils indiquent clairement leurs très grandes stabilités thermiques même à des températures très élevées.

L'examen de ce spectre nous a permis de confirmer que l'intercalation de l'ion HDTA a eu lieu à partir d'un nouveau pic vers 400°C qui attribué à la température de décomposition de la molécule organique intercalée.

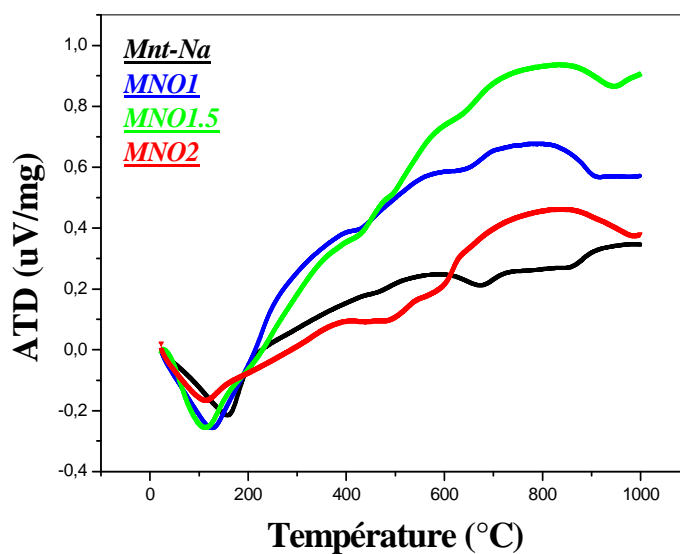


Figure III-20: Superposition des courbes ATD des différentes montmorillonites préparées.

f) Caractérisation par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

f-1) Montmorillonite sodique

La DSC permet de déterminer et de quantifier les phénomènes énergétiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique.

La courbe thermique (DSC) de *Mnt-Na* est représentée en figure (III-21). Les phénomènes thermiques enregistrés correspondent dans l'ordre à une déshydratation vers 134°C et deux déshydroxylations à 658°C et 865°C.

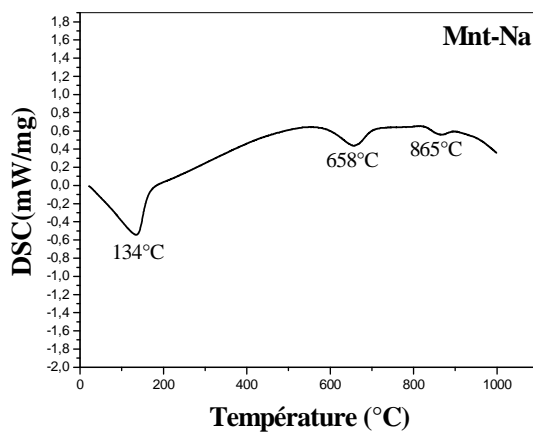


Figure III-21: Courbe DSC de *Mnt-Na*.

f-2) Montmorillonite organophile

Les thermogrammes des trois argiles organophiles (figure III-22) utilisées présentent en général trois effets de nature endothermique aux environs de 98 °C, 419°C, 620 °C et 991 °C (ex : MNO1).

Le premier pic endothermique, plus intense et bien visible dans tous les échantillons, traduit toujours la perte de l'eau d'hydratation hygroscopique (déshydratation).

Les pics endothermiques intenses localisés, en général dans l'intervalle 200 à 400 °C traduisent la destruction des molécules d' HDTA.

Les accidents de faible intensité relatifs à la déshydroxylation des feuillets sont localisés aux alentours de 600 °C à 1000°C [18].

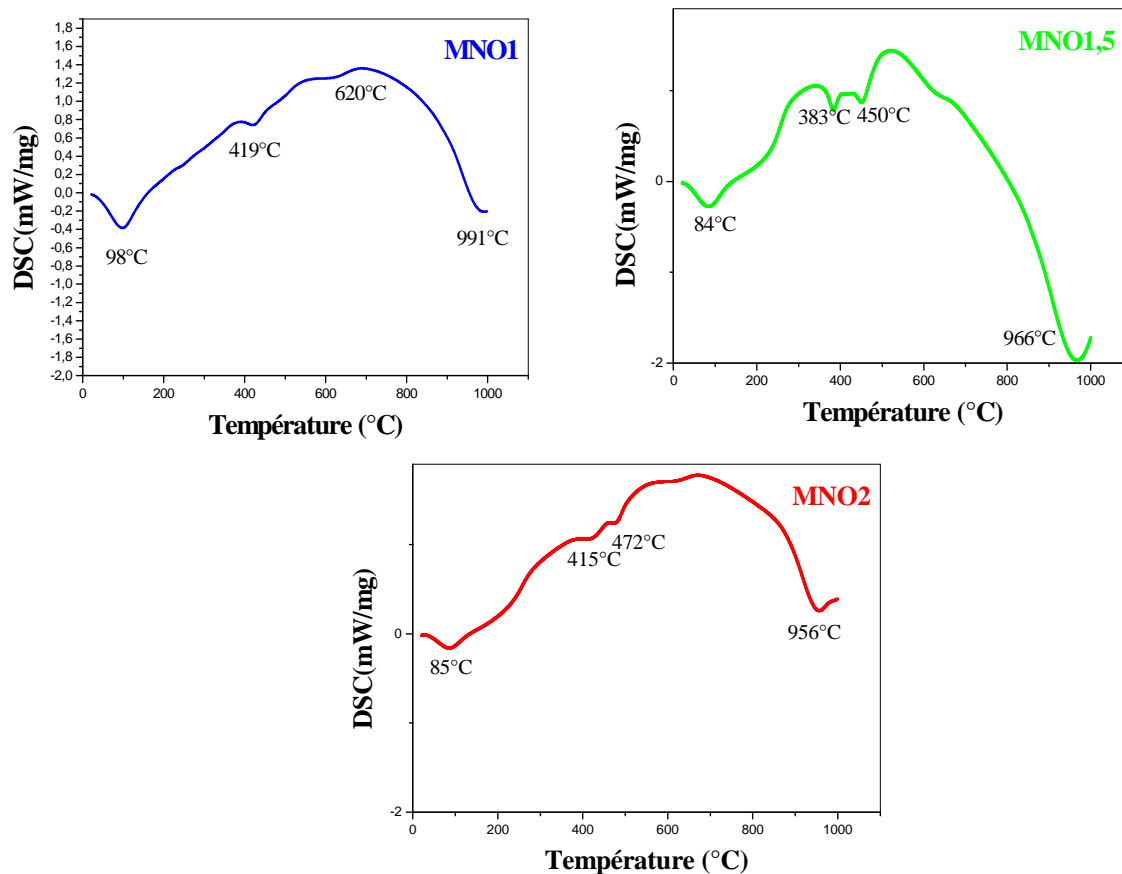


Figure III-22: Courbes DSC des différentes montmorillonites préparées.

La figure (III-23) montre la superposition des spectres des échantillons *Mnt-Na*, *MNO1*, *MNO1.5* et *MNO2*.

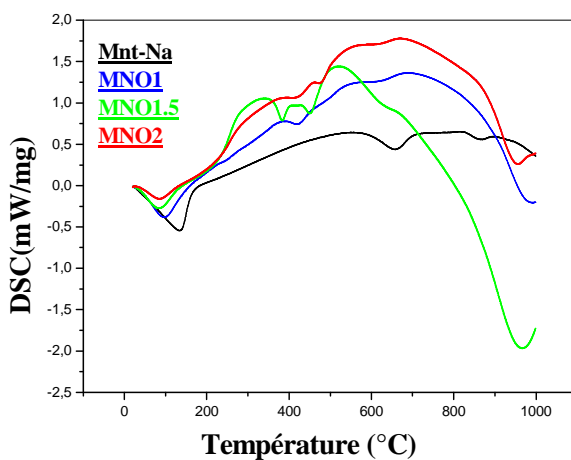


Figure III-23: Superposition des courbes DSC.

Les quatre échantillons ont été observés au *DSC* sur la figure (III-24) sont en accord avec ce que nous avons obtenu en *ATG*, il n'y a aucun doute sur la présence de l'HDTA dans l'espace interfoliaire de la *Mnt-Na*.

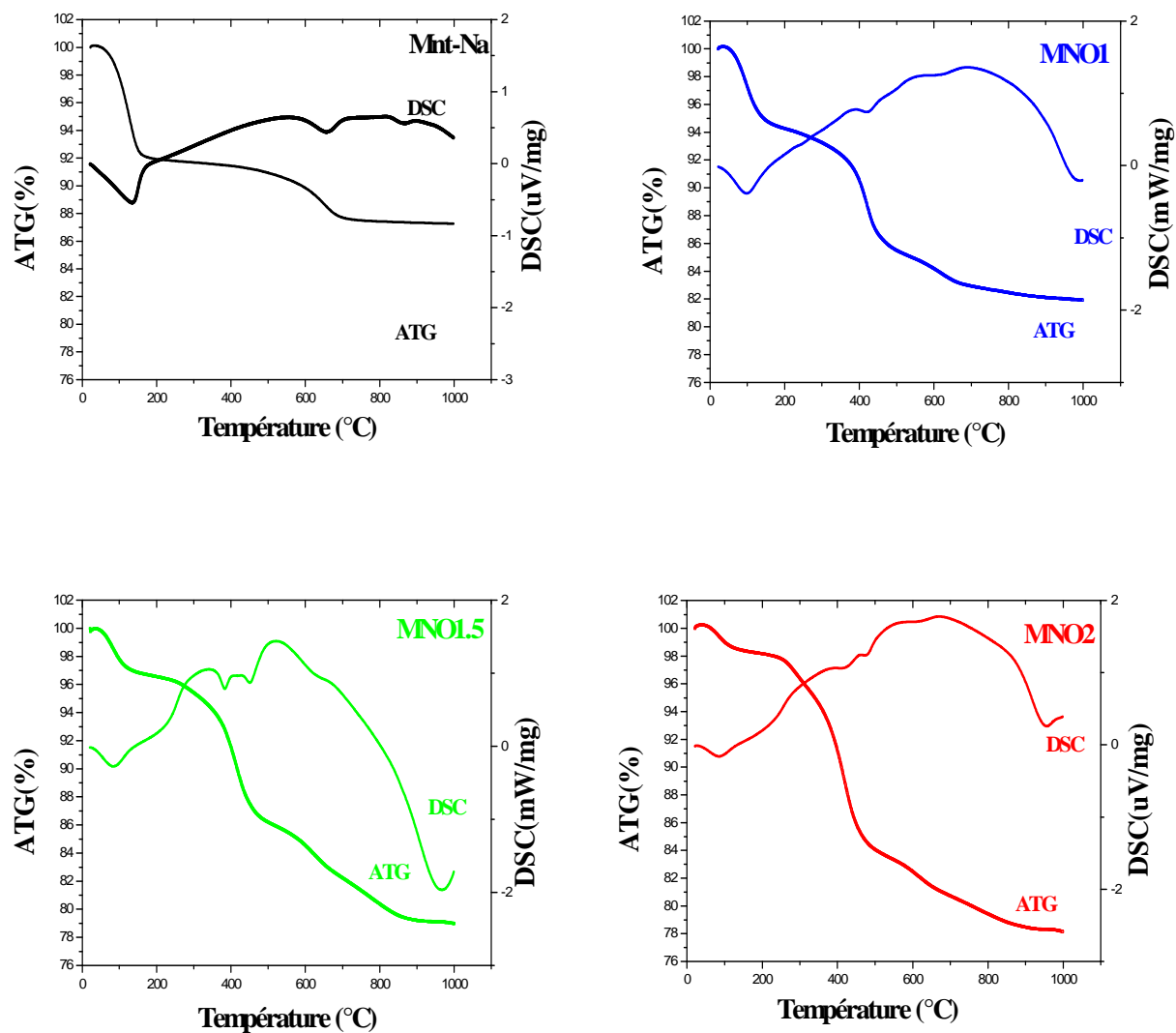


Figure III-24: Courbe ATG/DSC des différentes montmorillonites préparées.

g) Analyse texturale

g-1) Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ sur les montmorillonites

Les figures (III-25, III-26, III-27 et III-28) montrent les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ à 77 K sur les montmorillonites. Les isothermes d'adsorption sont de type IV de la classification *BDET* (*Brunauer, Deming, Emmet et Teller*), et montre aussi des hystérésis de type H4 selon la classification de *L'IUPAC*.

Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ à 77 K sur nos échantillons sont présentés sur les figures suivantes :

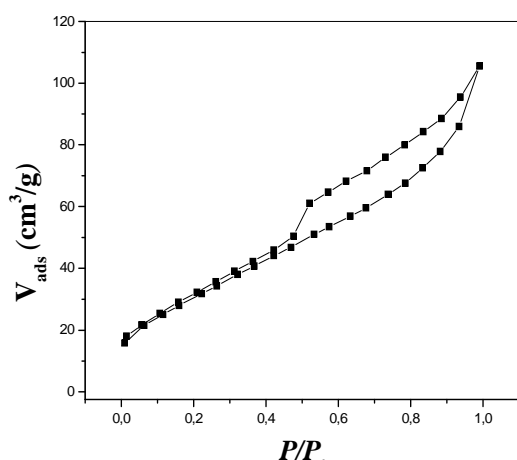


Figure (III-25): Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite sodique.

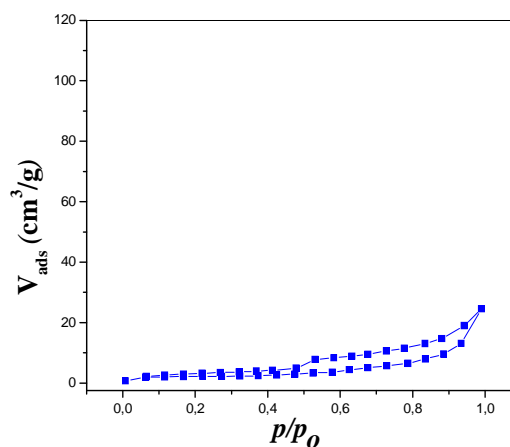


Figure (III-26): Isotherme d'adsorption-désorption de MNO1.

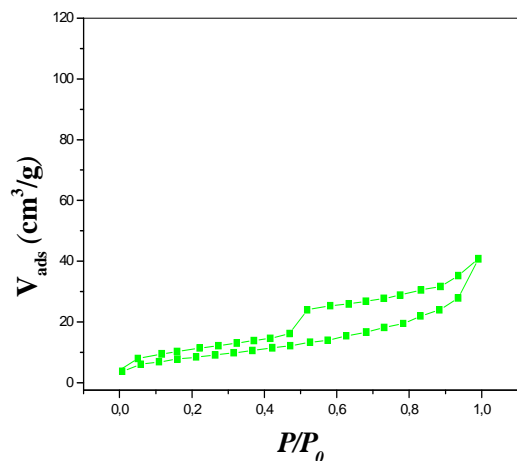


Figure (III-27): Isotherme d'adsorption-désorption de MNO1.5.

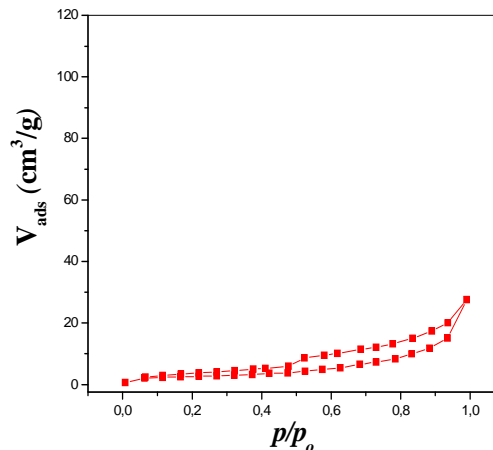


Figure (III-28): Isotherme d'adsorption-désorption de MNO2.

Les surfaces *BET* de nos échantillons ont été calculées à partir de l'équation qui donne l'évolution de la fonction $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ en fonction de la pression relative $\frac{p}{P_0}$.

Le tableau (III-7) regroupe tous les résultats obtenus.

g-2) Méthode BET

Les surfaces *BET* ont été calculées en traçant l'évolution de la fraction *BET* $\left(\frac{p}{V(P_0 - P)}\right)$ en fonction de la pression relative Figures : (III-29, III-30, III-31 et III-32).

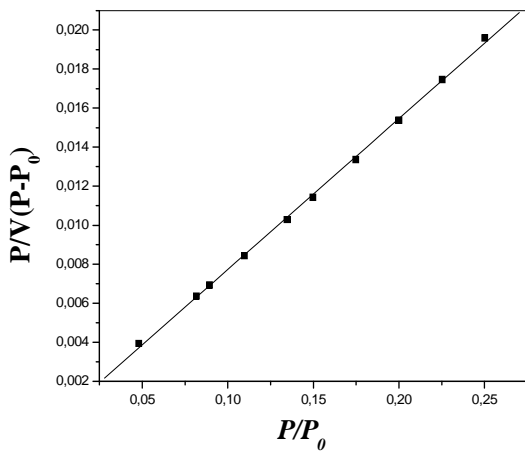


Figure (III-29): Méthode BET pour la montmorillonite sodique.

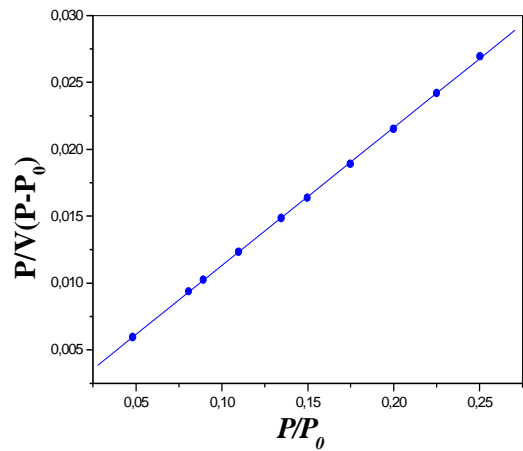


Figure (III-30): Méthode BET pour la montmorillonite MNO1.

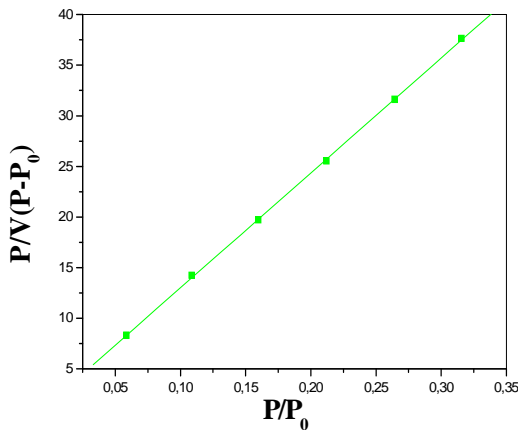


Figure (III-31): Méthode BET pour la montmorillonite MNO1.5.

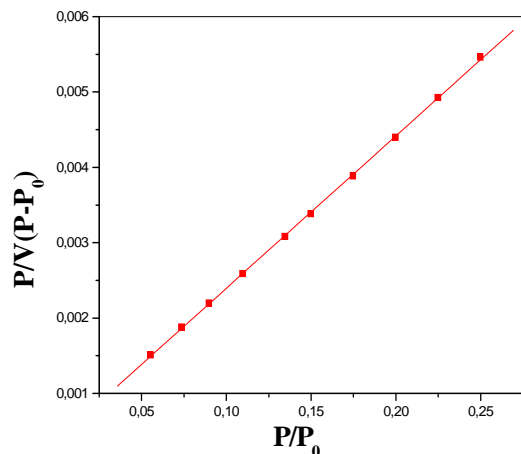


Figure (III-32): Méthode BET pour la montmorillonite MNO2.

D'après ces figures nous observons des droites linéaires dans le domaine de pression relative compris entre 0.05 et 0.35 domaine de validité de l'équation *BET*. A partir des pentes et des ordonnées à l'origine, nous avons calculés les valeurs V_m des monocouches et les constantes *C* de l'équation *BET* des différents échantillons.

Les montmorillonites organophiles montrent des surfaces BET très faibles par rapport à celle de la montmorillonite sodique .Cette grande réduction est due essentiellement à l'insertion des molécules HDTMA dans les espaces interfoliaires [18,19].

g-3) Méthode Fractale :

Les dimensions fractales des différents échantillons ont été obtenues en portant graphiquement $\ln\left(\frac{V}{V_m}\right)$ en fonction de $\ln\left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right]$.

La pente $-\frac{1}{m}$ nous permet de calculer D. Les courbes représentatives sont motionnées sur les figures suivantes [19].

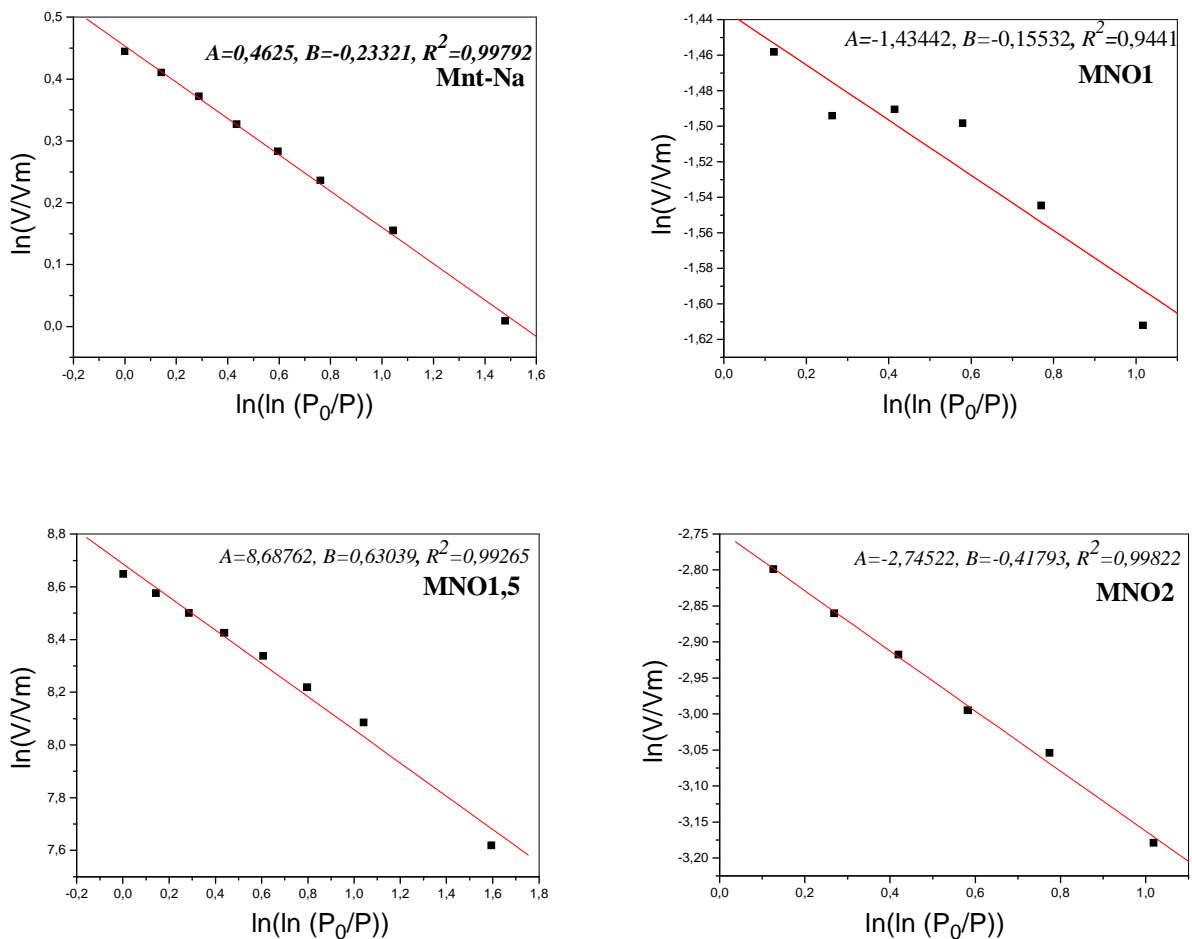


Figure III-33 : Méthode fractale pour les valeurs hautes pression.

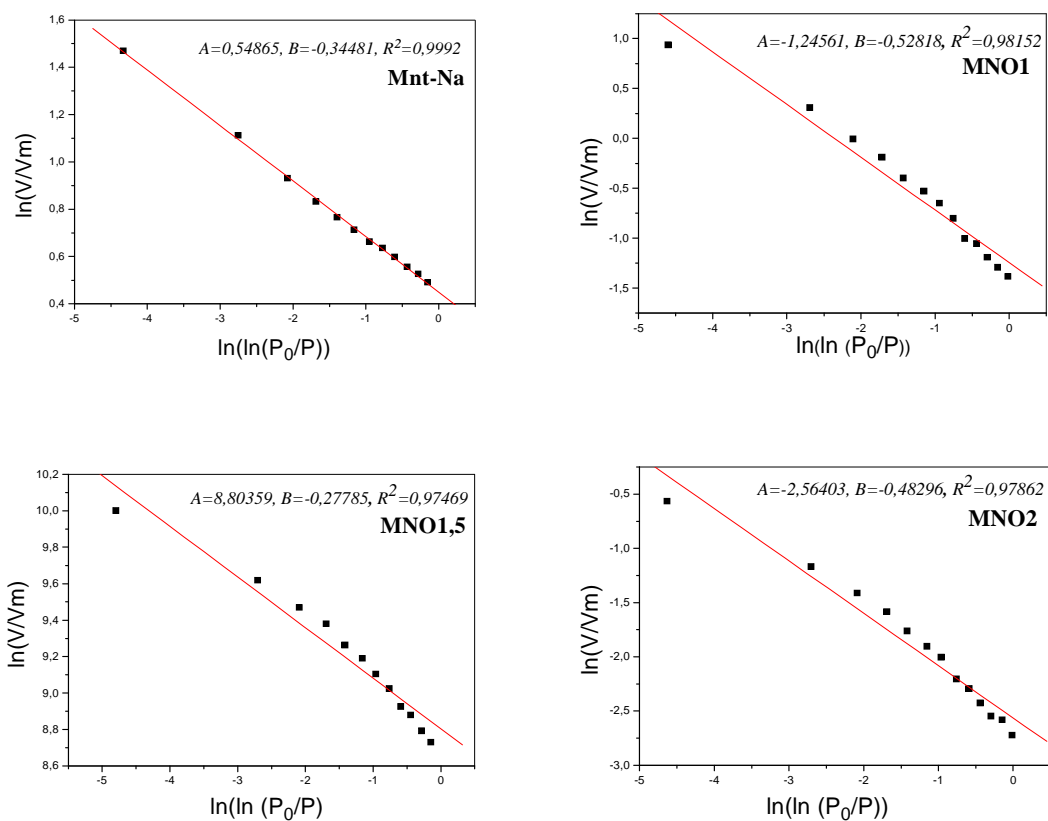


Figure III-34 : Méthode fractale pour les valeurs faibles pression.

Tableau (III-7) : Données expérimentales des études texturales.

	<i>Mnt-Na</i>	<i>MNO1</i>	<i>MNO1.5</i>	<i>MNO2</i>
V_m (cm ³ /g)	12.9	9.6	18.5	48.5
C	12501.1	103.7	68.6	55.4
E_1 (KJ/mol)	11.7	8.6	8.3	8.2
S_{BET} (m ² /g)	65.3	41.8	4.0	2.1
$D(h)$	2.7	2.8	2.4	2.6
$D(f)$	2.3	*	2.2	*

* valeurs inférieures à 2

Au vue de tous ces résultats. Les montmorillonites modifiées donnent des tailles de particules plus grandes que celle de la *Mnt-Na*.

IRTF montre, en effet, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les feuillets de la montmorillonite attribuée aux molécules du tensioactif utilisé et la diminution de la quantité d'eau.

L'observation par *MEB* sur les échantillons permet de conclure plus précisément sur leur structure et sur leur homogénéité. Le changement de la forme des particules due à l'effet de l'organophilisation de l'argile. Les clichés obtenus sont en bon accord avec les résultats issus de la diffraction des rayons X.

L'analyse thermique confirme que l'intercalation a eu lieu par la présence de nouveaux pics attribués à l'agent organique communs aux différents cations des tensioactifs. On remarque que la modification de la *Mnt-Na* tend à limiter la présence d'eau (la perte de masse initiale est moins importante) et que les conditions de modification engendrent des variations sur la quantité d'eau dans la Mnt. Ainsi, une fois modifiée, la Mnt semble être moins hydrophile.

La stabilité thermique à haute température des compositions organophiles est plus importante que celle du *Mnt-Na*.

Les montmorillonites organophiles montrent des surfaces *BET* très faibles par rapport à celle de *Mnt-Na*, Cette grande réduction est due essentiellement à l'insertion des molécules *HDTMA* dans les espaces interfoliaires.

Les dimensions de la surface fractale *D* sont comprises entre 2 et 3. Les valeurs de la montmorillonite organophile sont faibles par rapport à la valeur de *D* de la montmorillonite sodique ,ce qui signifie que la surface est plus régulière. Cela peut être attribué au remplissage des pores par l'hexadécyltriméthyl ammonium.

Bibliographie III

- 1.** J.Madejovà; FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003) 1–10.
- 2.** J.Madejovà, B. Arvaiova', P. Komadel; FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Li^+ montmorillonites, *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 2467–2476.
- 3.** V.Sontevska, G.Jovanovski, P. Makreski; Minerals from Macedonia. Part XIX. Vibrational spectroscopy as identificational tool for some sheet silicate minerals, *Journal of Molecular Structure* 834 (2007) 318–327.
- 4.** B.Tyagi, D.C.Chudasama, R.V.Jasra; Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 273-278.
- 5.** L.Pöpl, E.Tóth, M.Tóth, I.Pászli, V.Izvekov, M.Gabor; Synthèse and characterisation of Hydroxy Aluminum cross-linked montmorillonite, *Journal of Thermal Analysis* 53 (1998) 585-596.
- 6.** A.Vazquez, M.López, G.Kortaberria, L.Martín, I.Mondragon; Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination, *Applied Clay Science* 41(2008) 24-36.
- 7.** H.He, R.L.Frost, Z. Jianxi; Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite, *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 2853–2859.
- 8.** B.Swoboda ; Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET /PC recyclés, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 2007.
- 9.** L.Le Pluart ; Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2002.
- 10.** B.Gherardi; Organisation multi-échelle et stabilisé colloïde de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans ,1998.
- 11.** Z.Jianxi, H.He, G.Jiugao, Y. Dan, X.Xiande; Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTA⁺ pillared montmorillonites, *Chinese Science Bulletin* 48 (2003) 368-372.

- 12.** Q. Zhou, H. He, J. X. Zhu, W. Shen, R. L. Frost, P. Yuan; Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺-pillared montmorillonite-Implications for water purification, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 1025–1032.
- 13.** C. Volzone, J. O. Rinaldi, J. Ortiga; Retention of gases by hexadecyltrimethylammonium–montmorillonite clays, *Journal of Environmental Management* 79 (2006) 247–252.
- 14.** S. I. Marras, A. Tsimpliaraki, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou; Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 520–527.
- 15.** N. Greesh, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson; Adsorption of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and related compounds onto montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 280(2007) 350-357.
- 16.** Q. Zhou, R. L. Frost, H. He, Y. Xi; Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay-The XRD and TG study, *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) 50–55.
- 17.** W. Shen, H. He, J. Zhu, P. Yuan, R. L. Frost; Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems, *Journal of Colloid and Interface Science* 313 (2007) 268–273.
- 18.** H. P. He, Q. Zhou, N. M. Wayde, T. J. Klopogge, P. Yuan, Y. F. Xi, J. X. Zhu, R. L. Frost; Microstructure of HDTMA⁺-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics, *Clay Miner* 54 (2006) 691–698.
- 19.** R. S. Juang, S. H. Lin, K. H. Tsao; Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Colloid Interf Sci* 254 (2002) 234–241.

Conclusion générale

La première partie de notre étude a été consacrée aux procédés de traitements organophiles des argiles. Nous avons utilisé la montmorillonite. Le traitement organophile présente l'intérêt de pouvoir faire varier de manière contrôlée certaines caractéristiques par un simple échange cationique.

L'étude des propriétés physico-chimiques d'une série d'échantillon préparée par échange cationique à partir de la montmorillonite sodique nous a permis de conclure les points suivants :

La spectroscopie *IRTF* confirme l'insertion des molécules du tensioactif .Elle montre, en effet, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les feuillets de la montmorillonite attribuée aux molécules du tensioactif utilisé et la diminution de la quantité d'eau. Ceci implique la modification chimique de notre montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile et organophobe en caractère organophile et hydrophobe.

Les résultats de la *DRX* obtenus montrent clairement l'évolution de la distance interfoliaire en fonction du cation organique intercalé.

Nous en déduisons que, lors des échanges à *1CEC* et *1.5CEC*, la quantité d'ions alkylammonium substitués aux cations inorganiques n'est pas optimale et qu'il reste des sites non substitués. Par cette technique, aucune nouvelle phase n'a été détectée à par l'espacement entre feuillets et que l'échange cationique s'effectue sans modification de la structure cristalline de la montmorillonite .Ceci est valable pour les résultats obtenus en spectroscopie *IRTF* confirmant la présence des différentes régions qui consiste le réseau cristallin de la montmorillonite ainsi que la présence des différents intercalant.

L'observation par *MEB* sur les échantillons permet de conclure plus précisément sur leur structure et sur leur homogénéité. Le changement de la forme des particules due à l'effet de l'organophilisation de l'argile. Les clichés obtenus sont en bon accord avec les résultats issus de la diffraction des rayons X.

Nous avons également étudié les différents échantillons par analyse thermique .Le traitement de l'ensemble des résultats confirme que l'intercalation a eu lieu par la présence de nouveaux pics attribués à l'agent organique communs aux différents cations des tensioactifs.

Les montmorillonites organophiles montrent des surfaces *BET* très faibles par rapport à celle de *Mnt-Na*, Cette grande réduction est due essentiellement à l'insertion des molécules *HDTMA* dans les espaces interfoliaires.

Les dimensions de la surface fractale *D* sont comprises entre 2 et 3. Les valeurs de la montmorillonite organophile sont faibles par rapport à la valeur de *D* de la montmorillonite sodique, ce qui signifie que la surface est plus régulière. Cela peut être attribué au remplissage des pores par l'hexadécyltriméthyl ammonium.

L'ajout de la montmorillonite dans une matrice polymère vise à améliorer ainsi leur comportement mécanique en rigidité et à l'impact, leur conductivité électrique ou une perméabilité plus faible aux gaz, comme l'oxygène ou la vapeur d'eau.

Liste des figures

Figure I-1 : Structure des 2:1 phyllosilicates.

Figure I-2 : Surface totale de la montmorillonite (interne et externe).

Figure I-3 : Représentation de l'espace interfoliaire entre deux feuillets de montmorillonite.

Figure I-4 : Microstructure de la montmorillonite.

Figure I-5: Représentation de l'échange cationique.

Figure I-6: Différents arrangements des chaînes alkylammonium dans les espaces interfoliaires.

Figure I-7: Les différents modes de réalisation des nanocomposites.

Figure I-8 : Schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire.

Figure I-9: Elaboration de nanocomposites par voie directe en solution.

Figure I-10 : Schématisation de l'intercalation en phase fondue.

Figure I-11 : Schématisation de l'intercalation en phase fondue avec une étape unique.

Figure I-12: Les différentes morphologies des nanocomposites.

Figure I-13: Augmentation de la tortuosité dans les polymères nanocomposites.

Figure I-14: Représentation de la liaison glycosidique.

Figure I-15: Formation du polysaccharide à partir d'un monosaccharide.

Figure I-16: Mécanisme de Lysozyme.

Figure II-1 : Protocole de synthèse des montmorillonites (sodique et organophile).

Figure III-1 : Spectre IRTF de *Mnt-Na*.

Figure III-2 : Spectres IRTF des argiles organophiles suivants : *MNO1*, *MNO1.5* et *MNO2*.

Figure III-3 : Superposition des spectres infrarouge de la *Mnt-Na* et la *Mnt* organophile échangée à différentes CEC.

Figure III-4: Spectres infrarouges montrant l'existence d'HDTA.

Figure III-5 : Diffractogramme de rayons X pour *Mnt-Na*.

Figure III-6: Diffractogrammes de rayons X pour les échantillons suivants : *MNO1*, *MNO1.5* et *MNO2*.

Figure III-7 : Superposition des spectres de diffraction des rayons X.

Figure III-8 : Spectres de diffraction des rayons X montrant les pics d_{001} et d_{060} .

Figure III-9 : Cliche *MEB* réalisés sur *Mnt-Na*.

Figure III-10 : Morphologie de la structure *MNO1* réalisée au *MEB*.

Figure III-11 : Morphologie de la structure *MNO1.5* réalisée au *MEB*.

Figure III-12 : Morphologie de la structure *MNO2* réalisée au *MEB*.

Figure III-13 : Thermogramme de *Mnt-Na*.

Figure III- 14: Thermogramme des échantillons : *MNO1*, *MNO1.5* et *MNO2*.

Figure III-15 : Superposition des courbes thermogravimétriques des différentes CEC.

Figure III-16: Courbes ATG/DTG des différentes montmorillonites préparées.

Figure III-17 : Variation de nombres de moles d'HDTA en fonction de la CEC.

Figure III-18 : Courbe thermique de *Mnt-Na*.

Figures III-19 : Courbes ATD des différentes montmorillonites organophiles.

Figure III-20: Superposition des courbes ATD des différentes montmorillonites préparées.

Figure III-21: Courbe DSC de *Mnt-Na*.

Figure III-22: Courbes DSC des différentes montmorillonites préparées.

Figure III- 23: Superposition des courbes DSC.

Figure III-24: Courbes ATG/DSC des différentes montmorillonites préparées.

Figure III-25 : Isotherme d'adsorption-désorption de la montmorillonite sodique.

Figure III-26 : Isotherme d'adsorption-désorption de *MNO1*.

Figure III-27 : Isotherme d'adsorption-désorption de *MNO1.5*.

Figure III-28 : Isotherme d'adsorption-désorption de *MNO2*.

Figure III-29 : Méthode BET pour la montmorillonite sodique.

Figure III-30 : Méthode BET pour la montmorillonite *MNO1*.

Figure III-31 : Méthode BET pour la montmorillonite *MNO1.5*.

Figure III-32 : Méthode BET pour la montmorillonite

Figure III-33 : Méthode fractale pour les valeurs hautes pression.

Figure III-34 : Méthode fractale pour les valeurs faibles pression.

Liste des tableaux

Tableau I-1: Les structures chimiques des groupes aldoses et cétooses.

Tableau I-2 : Les différents types de polysaccharide.

Tableau I-3 : Polysaccharides naturels donnant des sucres de types hexose et pentose.

Tableau II-1 : La composition chimique de l'argile brute de Maghnia.

Tableau II-2 : Quantité d'HDTA utilisée lors de la synthèse.

Tableau III-1: Valeurs des pics d_{001} .

Tableau III-2: Valeurs des pics d_{060} .

Tableau III-3 : Organisation des chaînes alkyles au sein des galeries interfoliaires.

Tableau III- 4 : La composition chimique (% en poids).

Tableau III-5 : perte en masse de *Mnt-Na*.

Tableau III- 6 : Perte en masse de *MNO1*, *MNO1.5* et *MNO2*.

Tableau III-7 : Données expérimentales des études texturales.

Tableau A-1: Valeurs des pics d_{001} (Jijel) $\lambda = 1.5406$.

Mnt	<i>1^{er} pic</i>								<i>2^{ème} pic</i>			<i>3^{ème} pic</i>		
	20°	w	A	R ²	I ₁	d ₀₀₁ (Å)	L ₀₀₁	n _f	20°	I ₂	d ₀₀₁ (Å)	20°	I ₃	d ₀₀₁ (Å)
<i>Mnt Na</i>	7.0035	0.99783	38.70263	0.83453	45.08	12.61	81.55	6.5	---	---	---	---	---	---
<i>MNO 1</i>	6.0665	0.72987	66.39276	0.95384	83.37	14.55	111.43	7.7	5.324	23.505 (Epaulement)	13.42	---	---	---
<i>MNO 1.5</i>	6.0906	1.10962	71.76371	0.88552	67.47	14.52	73.294	5	5.8608	56.10 (Epaulement)	15.06	---	---	---
<i>MNO2</i>	5.2566	1.58439	60.09938	0.88647	38.65	16.79	51.32	3.2	5.602	37.14	15.76	6.014	33.32	14.68

Tableau A-2 : Valeurs des pics d_{060} (Jijel) $\lambda = 1.5406$.

Montmorillonite	<i>1^{er} pic</i>			<i>2^{ème} pic</i>		
	$2\theta^\circ$	I_1	d_{060} (Å)	$2\theta^\circ$	I_2	d_{060} (Å)
<i>Mnt-Na</i>	---	---	---	61.80	72.6	1.499
<i>MNO1</i>	61.52	35	1.505	61.80	36.9	1.499
<i>MNO1.5</i>	61.52	46.9	1.505	61.80	46.9	1.499
<i>MNO2</i>	61.52	51.8	1.505	61.80	51.8	1.499

Tableau A-3: Valeurs des pics d_{001} (Bejaia) $\lambda=1.5406$.

<i>Mnt</i>	$2\theta^\circ$	<i>w</i>	<i>A</i>	R^2	I_1	d_{001} (Å)	L_{001}	n_f
<i>Mnt Na</i>	6.83195	1.24868	52.07236	0.74083	56.23	12.96	65.3449	5.0421
<i>MNO 1</i>	6.083	0.71998	65.30291	0.95531	84.065	14.55	113.2875	7.7842
<i>MNO 1.5</i>	5.99448	1.46753	1757.530	0.87534	1520.55	14.77	55.5773	3.7633
<i>MNO 2</i>	-	-	-	-	-	16.42	-	-

Tableau A-4: Valeurs des pics d_{001} (Boumerdes) $\lambda = 1.54059$.

<i>Mnt</i>	$2\theta^\circ$	ω	<i>A</i>	R^2	d_{00} (Å)	L_{001}	n_f
<i>Mnt-Na</i>	7.19956	1.36021	18.58635	0.93852	12.26	59.85	5
<i>MNO 1</i>	6.28663	0.82543	37.78123	0.97979	14.05	98.58	7
<i>MNO 1.5</i>	6.25545	1.02514	31.07279	0.97392	14.12	79.37	5.62
<i>MNO 2</i>	5.71281	1.45881	31.48571	0.98263	15.45	60.61	3.92

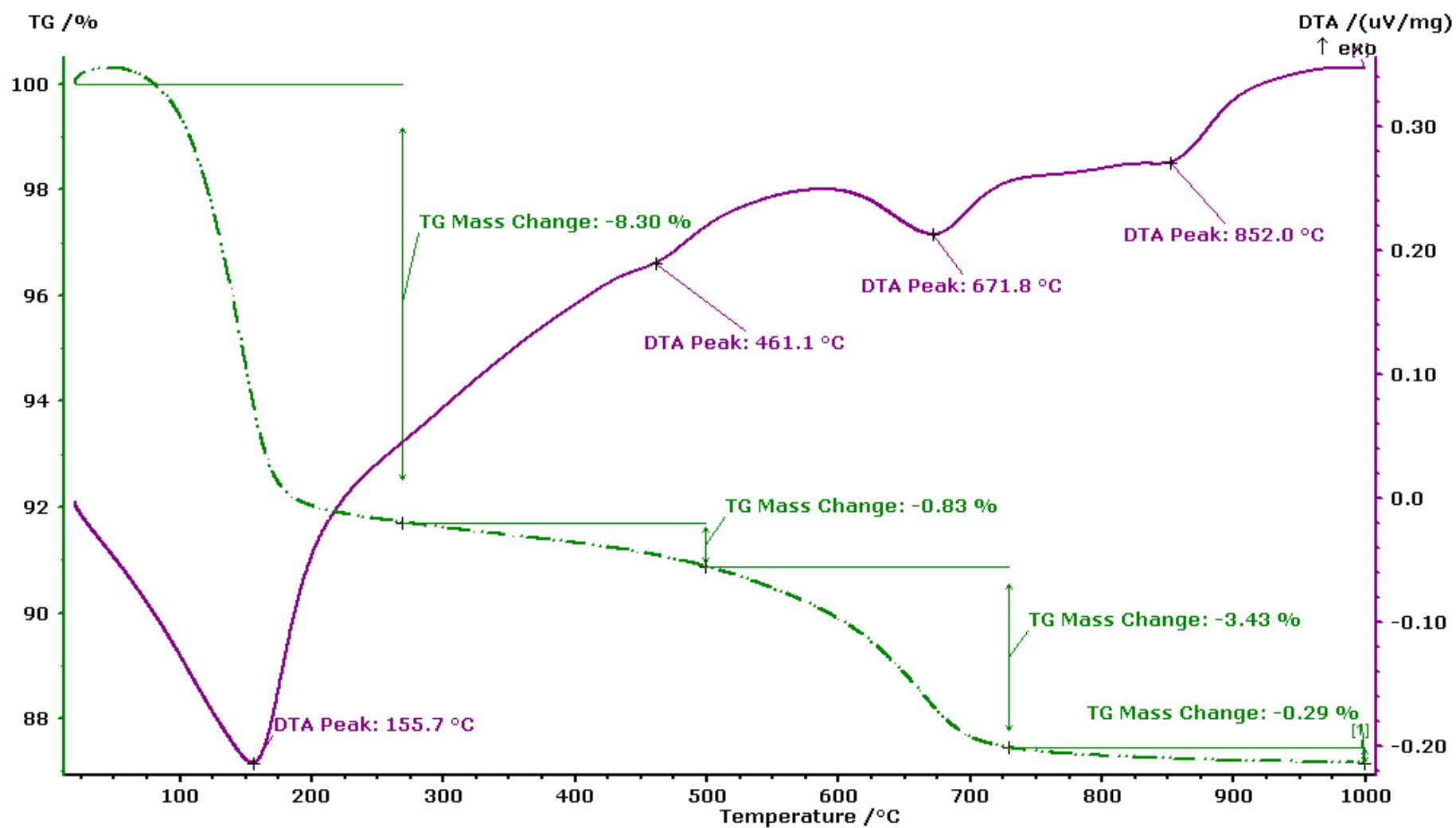


Figure B-1 : Graphe ATG/ATD de Mnt-Na.

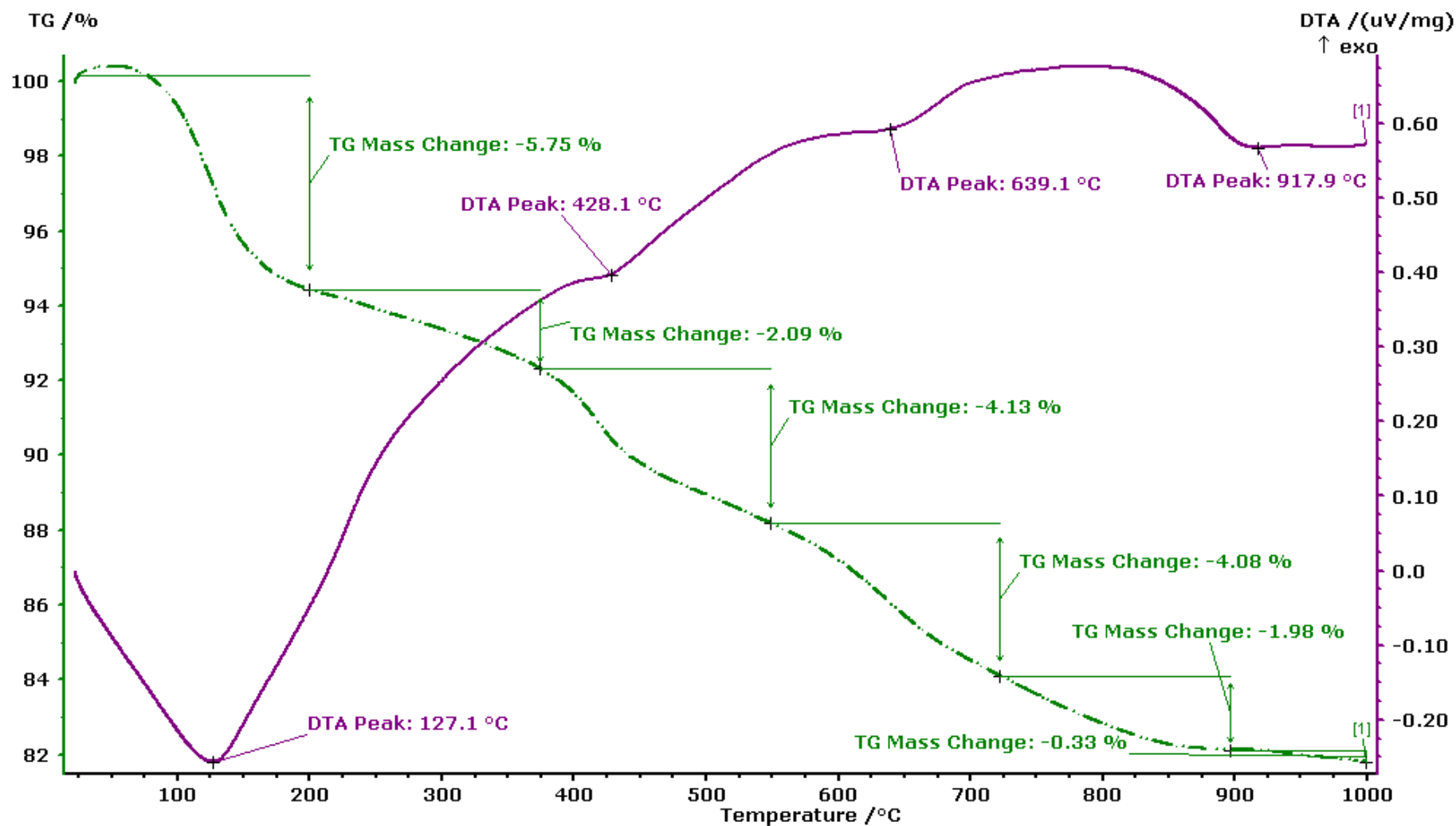


Figure B-2 : Graphe ATG/ATD de MnO1.

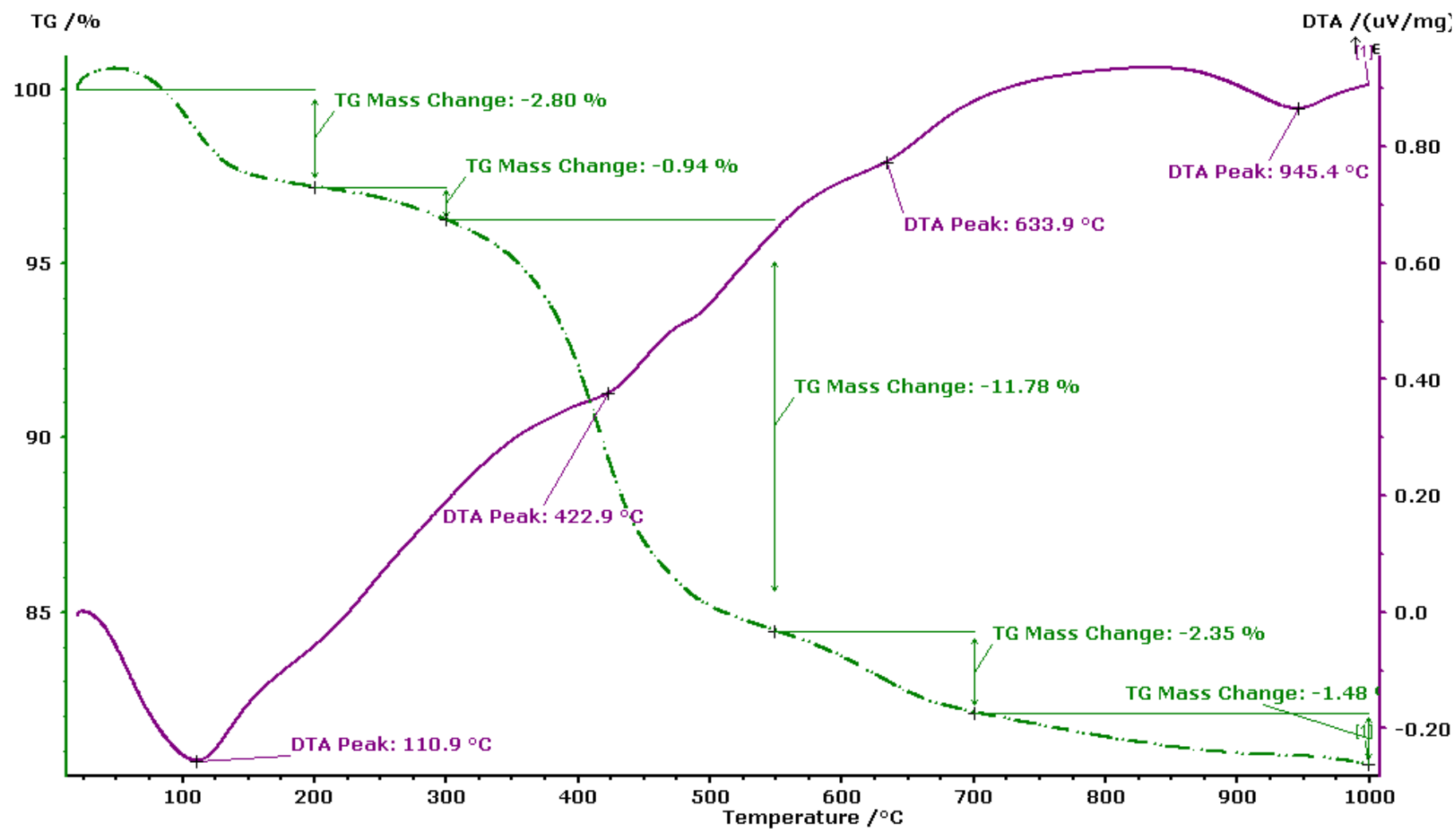


Figure B-3 : Graphe ATG/ATD de MNO1.5.

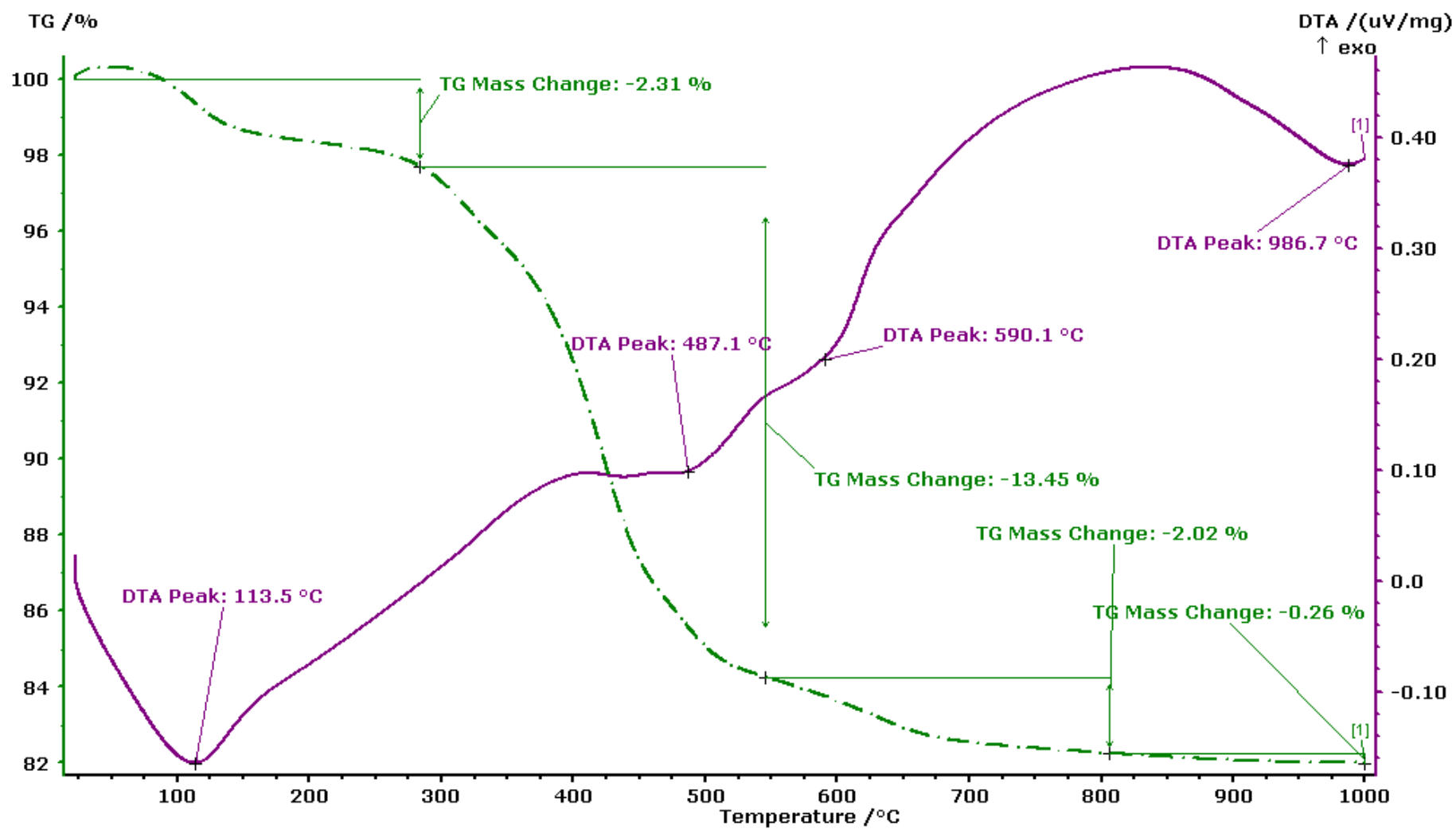


Figure B-4 : Graphe ATG/ATD de MnO₂.

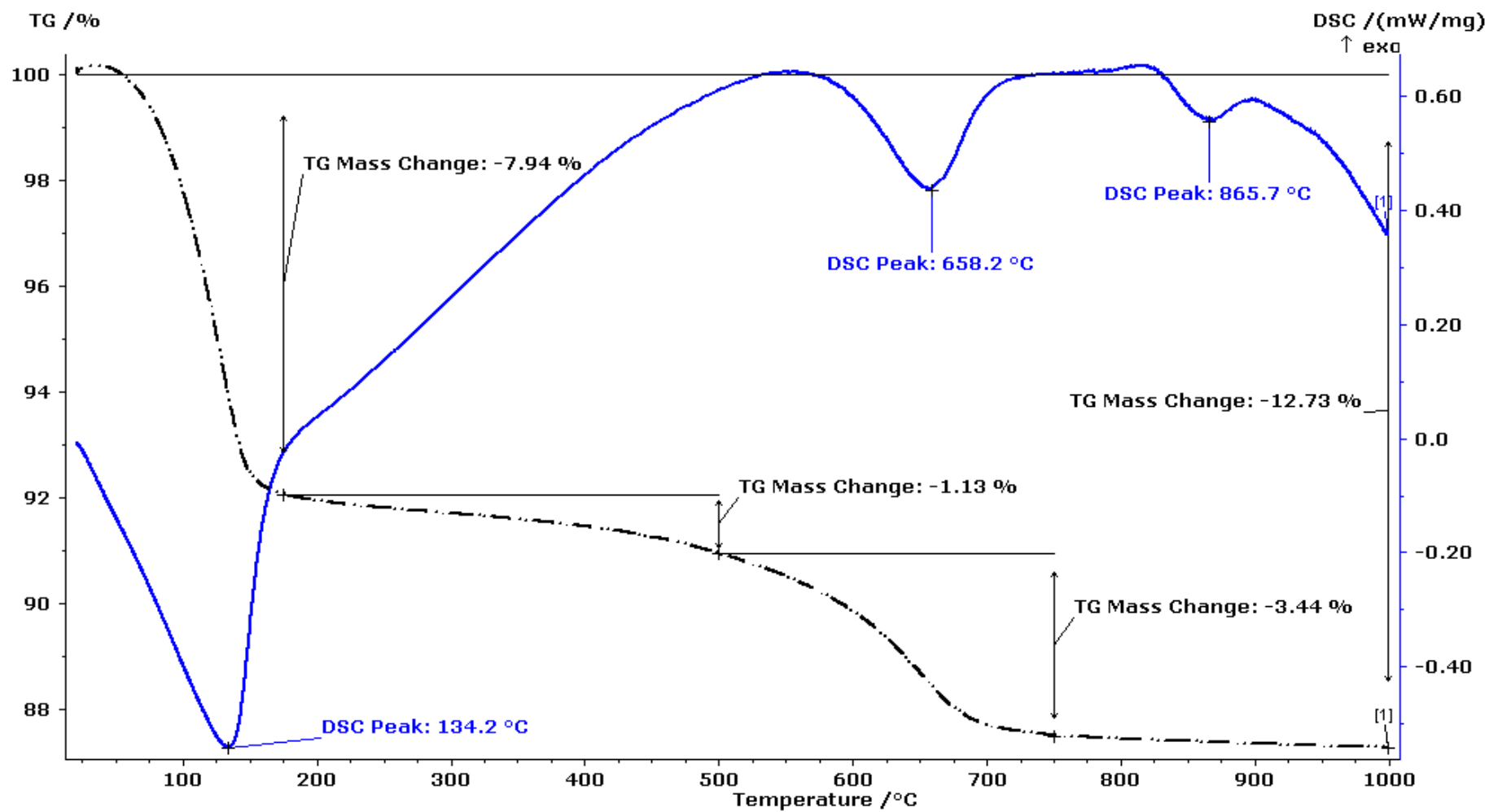


Figure B-5 : Graphe ATG/DSC de Mnt-Na.

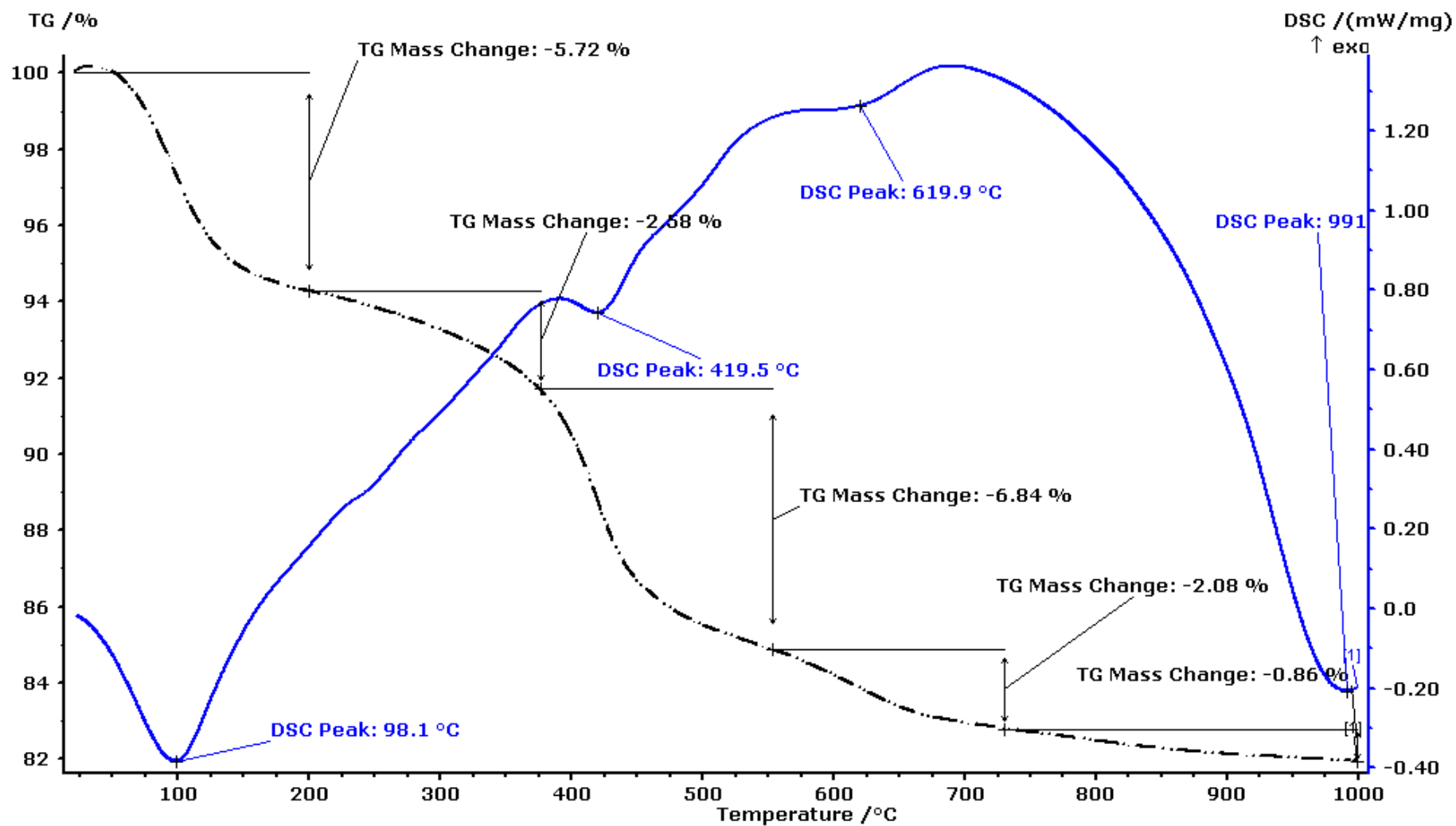


Figure B-6 : Graphe ATG/DSC de MNO1.

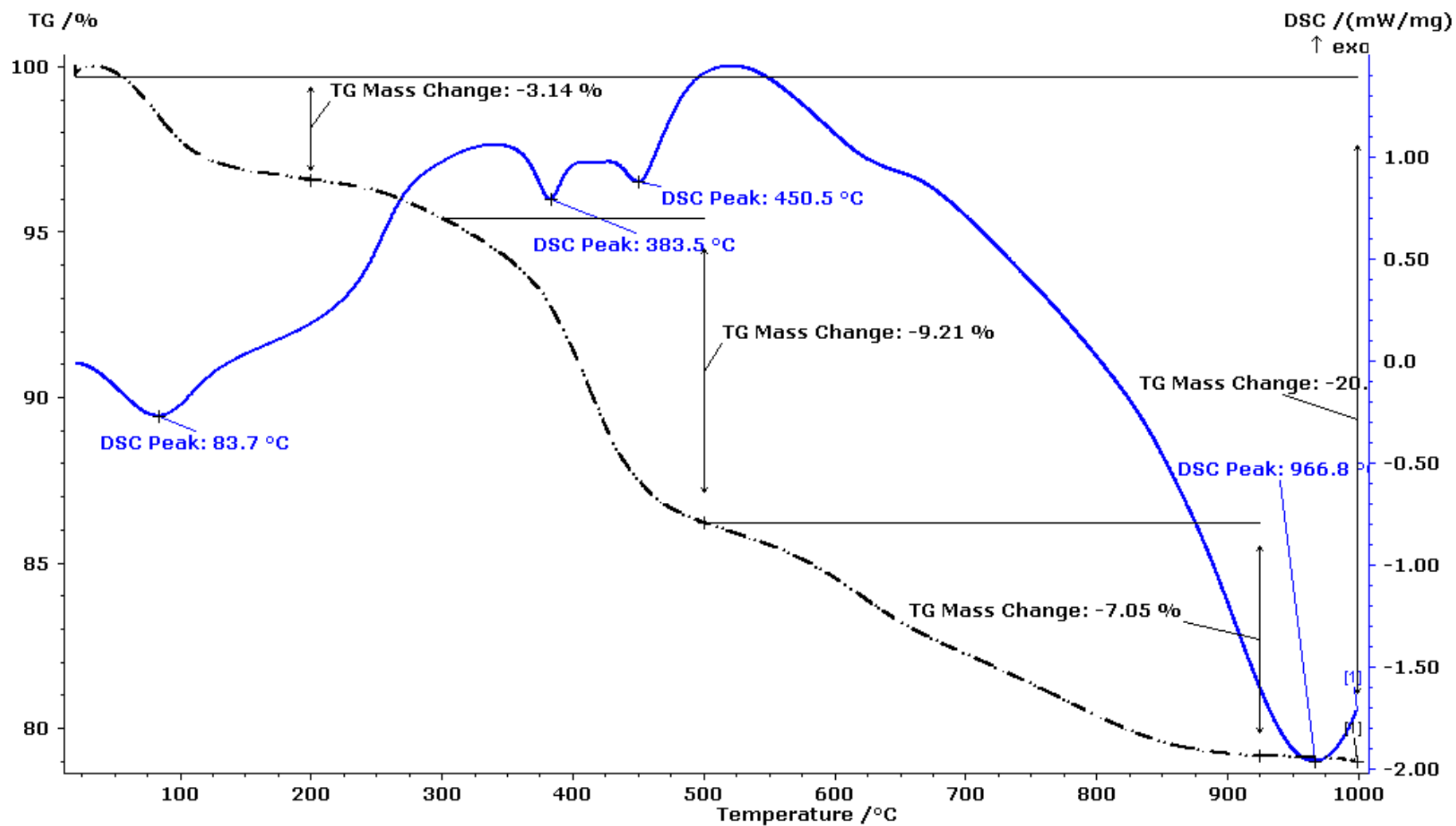


Figure B-7 : Graphe ATG/DSC de MNO1.5.

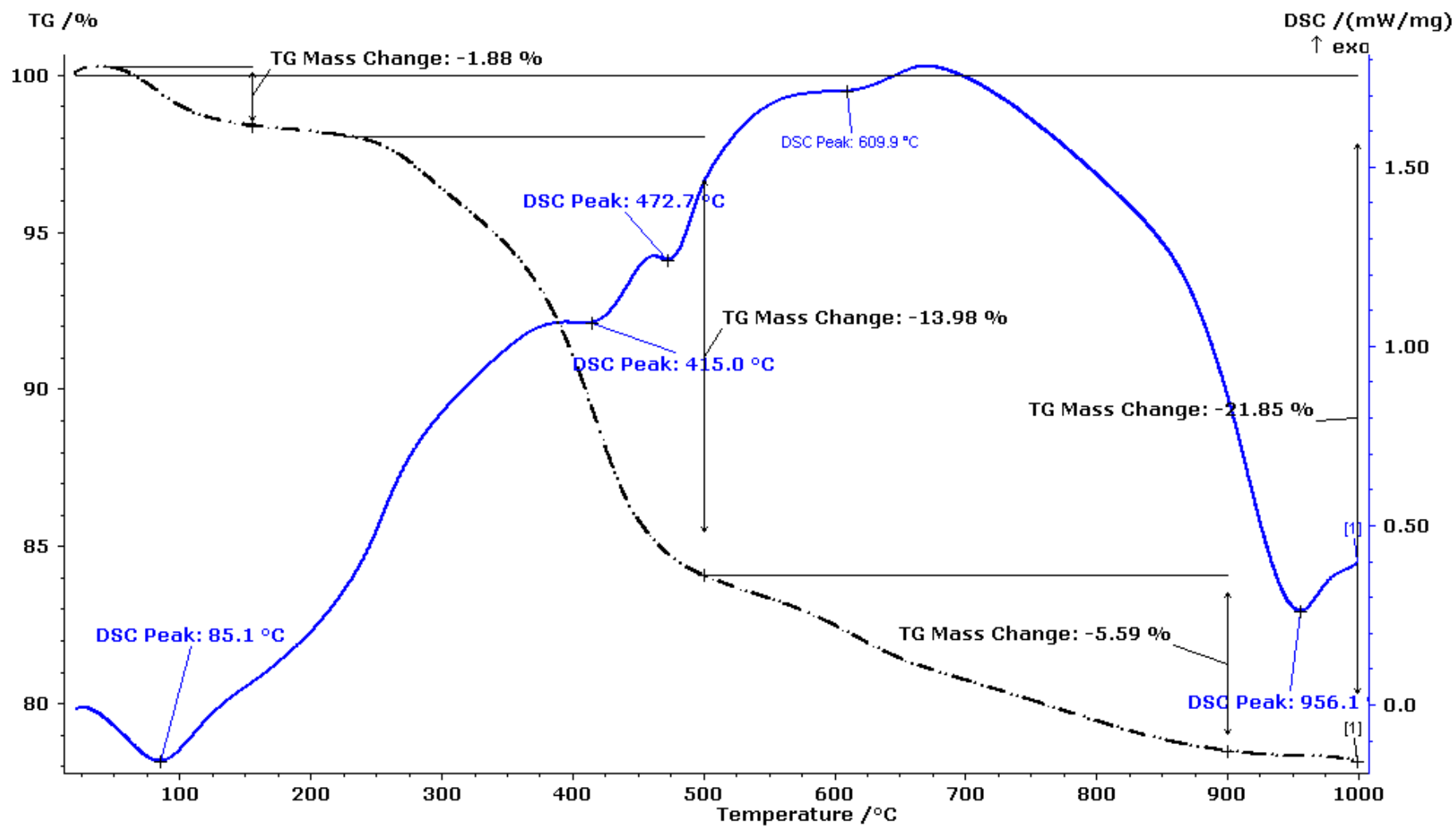


Figure B-8 : Graphe ATG/DSC de MnO₂.