



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine
École Doctorale Ressources Procédés Produits Environnement (RP2E)
Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le MATériau Bois (LERMAB)

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Sciences du Bois et des Fibres

Présentée par

Mohamed Amine ZENASNI

Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue)

Soutenue le Vendredi 18 décembre 2015 devant le jury composé de

Pr. André MERLIN
Pr. Jocelyne BRENDLE
Pr. Yves GROHENS
Pr. Abdelaziz LALLAM

Université de Lorraine
Université de Haute Alsace
Université de Bretagne Sud
Université de Haute Alsace

Pr. Saïd BENFARHI
Dr. Stéphane MOLINA
Pr. Mohamed BENYAHIA

Université de Batna
Université de Lorraine
Université de Sidi Bel Abbes

Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur-Président du Jury
Examineur
Examineur
Invité

REMERCIEMENTS

Mon travail de doctorat s'est déroulé au sein du laboratoire du LERMAB situé sur le Campus Fibres d'Epinal de l'Université de Lorraine.

Je tiens, en premier lieu, à remercier Monsieur **André MERLIN**, Professeur à l'université de Lorraine, pour avoir accepté de m'encadrer pour la préparation de cette thèse de doctorat. Je le remercie, et je tiens à témoigner de l'estime que j'ai pour toutes ses qualités aussi bien humaines que scientifiques.

J'adresse mes plus sincères remerciements aux membres du jury et tout d'abord aux Rapporteurs :

A Madame **Jocelyne BRENDLE** Professeur de l'Université de Haute Alsace, qui me fait l'honneur d'examiner mon travail. A Monsieur **Yves GROHENS**, Professeur de l'Université de Bretagne Sud qui me fait également l'honneur d'examiner mon travail.

Je tiens aussi à remercier très vivement les examinateurs : Monsieur **Abdelaziz LALLAM**, Professeur de l'Université de Haute Alsace, Monsieur **Saïd BENFARHI** Professeur de l'Université de Batna-Algérie, Monsieur **Stéphane MOLINA**, Docteur de l'Université de Lorraine et Monsieur **Mohamed BENYAHIA**, Professeur de l'Université de Sidi Bel Abbes-Algérie.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mon Monsieur **Stéphane MOLINA** Maître de conférence à l'université de Lorraine qui m'a accompagné dans mes recherches jusqu'au bout. J'exprime mes chaleureux remerciements à Madame **Béatrice GEORGE** maître de conférences de l'université de Lorraine et à Monsieur **André DONNOT** maître de conférences (HDR) de l'université de Lorraine, qui m'ont encadré et ont su avec leur gentillesse, me faire bénéficier de leurs expériences techniques et leurs compétences scientifiques.

Je remercie vivement Monsieur **Yves PILLET** (Faculté des Sciences et Technologie, groupe PGCM, Université de Lorraine, Nancy, France), Professeur Assistant pour ses conseils et son aide efficace, en particulier, dans l'analyse par absorption atomique.

J'exprime ma parfaite gratitude à Monsieur le professeur **Ghouthi MEDJAHED** (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy-France) de m'avoir permis d'analyser mes échantillons par diffraction RX, à Monsieur **Aurelien RENARD** (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, Nancy-France) pour l'analyse XPS, à Monsieur **Ludovic MOUTON** (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses, Nancy-France) pour le MEB et à Monsieur **Jaafar GHANBAJA** (Centre de Compétences en Microscopie Electronique et Microsondes (CC-MEM) à l'Ecole des Mines, Nancy-France) pour le MET.

Un grand merci à toutes les personnes de LERMAB et surtout à Madame **Corinne COURTEHOUX**, mademoiselle **Christine CANAL** et à Monsieur **Nicolas HOUSSEMENT** pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour réaliser ce travail.

Je voudrais exprimer à mon épouse **Bahia MEROUFEL**, ma reconnaissance pour le soutien qu'elle m'a apporté en toute circonstance. Qu'elle trouve dans ce travail le témoignage de mon affection.

Une grande part de mes remerciements va à mes parents, mes fils, mes frères et ma sœur pour leur soutien précieux au cours de mon travail.

Enfin, Je remercie aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

DÉDICACES

Ce travail est dédié

A mes très chers parents

ZENASNI Mohamed et RABAH Fatima

Pour votre amour incommensurable, votre soutien indéfectible et pour tous les efforts et les sacrifices que vous avez déployés pour ma réussite. Que DIEU tout puissant vous bénisse.

A ma chère épouse

MEROUFEL Bahia

Pour ta présence, ton amour et tes conseils qui me poussent à donner le meilleur de moi tous les jours

A mes petits princes

*Ibrahim El Khalil, Mohamed Jibril, Adam Abderrahmane
et Ahmed Nouh*

Qui étaient impatients de voir ce jour

A mes chers frères et sœur

ZENASNI Tarik, Asma et Zalaria

Soyez assurés de ma profonde gratitude pour votre affection et votre infaillible soutien moral.

A tous mes amis et mes collègues et à tous ceux qui me sont chers

RÉSUMÉ

L'introduction des nano-charges dans le milieu des polymères donna naissance aux nanocomposites et révolutionna l'univers des matériaux. Les nanocomposites sont à l'instar des composites traditionnels, un mélange de polymère et d'une charge avec au moins une dimension nanoscopique. Dans le cadre de notre projet, nous avons travaillé avec des nanocomposites à base des polymères biodégradables : polyacidelactique et polycaprolactone, combinés avec différentes nano-argiles «kaolin et bentonite» et avec différentes nano-organo-argiles. Ces nanocomposites ont été préparés par différentes méthodes (intercalation en solution, polymérisation *in situ* et la méthode de la voie fondue). L'avantage de ces polymères est dans leur dégradabilité ainsi que leur biocompatibilité. Une étude des relations entre l'élaboration, la microstructure et les propriétés physico-chimiques des nanocomposites, des argiles modifiées par 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et Bromure d'Hexadecyltriméthyl ammonium (CTAB) et des argiles non traitées ont été réalisés. La polymérisation *in situ* et le mélange à l'état fondu sont les méthodes les plus appropriées pour obtenir une meilleure dispersion nommée exfoliation.

L'étude de la capacité d'adsorption du Co (II), Cd (II), Cu (II) et Ni (II) par ces deux adsorbants bruts (kaolin et bentonite) croit considérablement avec l'augmentation du pH. Cette capacité est 2 fois et demie plus importante dans le cas de la bentonite que dans celui du kaolin. L'étude comparative des cinétiques d'adsorption, nous a révélée une cinétique rapide de l'ordre de 6 min dans le cas du cobalt, 10 min dans le cas du nickel, 15 min dans le cas du cadmium et une cinétique moyenne de l'ordre de 120 minutes pour Cu (II) aussi bien pour la bentonite que pour le kaolin. L'étude de l'adsorption du Co (II), Cd (II), Cu(II) et Ni (II) par ces matériaux (argiles brutes, argiles organiquement modifiées et nanocomposites préparés par différentes méthodes) montre que la capacité d'adsorption de ces métaux lourds est importante dans le cas de l'argile modifiée par APTES.

Mots clés: Nanocomposites, Bentonite, Kaolin, polyacidelactique, Polycaprolactone, APTES, CTAB, Intercalation, Adsorption, Métaux lourds.

ABSTRACT

The introduction of nano-fillers into polymers field lead to the creation of the nanocomposites. This creation is starting up a new revolution into the world of materials. Nanocomposites are similar to traditional composite of a polymer blend and filler with at least one nano-scopic dimension. In our project, we worked with nanocomposites of biodegradable polymers: polyacidlactic and polycaprolactone, combined with different nanoclays "kaolin and bentonite" and with different nano-organo-clays. These nanocomposites have been prepared by different methods (solution intercalation, in situ polymerization and melt mixture methods). The advantage of these polymers is their degradability and biocompatibility. A study of the relationship between development, microstructure and physico-chemical properties of nanocomposites, clays modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and Hexadecyltriméthyl ammonium bromide (CTAB) and untreated clays were made. In situ polymerization and melt mixture methods are most suitable methods to get a better dispersion named exfoliation.

The study of the adsorption capacity of Co (II), Cd (II), Cu (II) and Ni (II) by these two raw adsorbents (kaolin and bentonite) increases significantly with increasing pH. This capacity is two and half times higher in the case of bentonite than in kaolin. The comparative study of adsorption kinetics, we revealed rapid kinetics of the order of 6 minutes for the Co (II), 10 min for the Ni (II), 15 min for the Cd (II) and an average kinetic order of 120 minutes for Cu (II) both for the bentonite that for kaolin. The study of the adsorption of Co (II), Cd (II), Cu (II) and Ni (II) by these materials (raw clays, organically and nanocomposites prepared by different methods) shows that the adsorption capacity of these heavy metals is important in the case modified clay by APTES.

Keywords: Nanocomposites, Bentonite, Kaolin, polyacidlactic, polycaprolactone, APTES, CTAB, Intercalation, Adsorption, heavy metals.

Liste des publications

1. **Mohamed Amine Zenasni**, Said Benfarhi, André Merlin, Stéphane Molina, Béatrice George, Bahia Meroufel. Adsorption of Cu(II) on maghnite from aqueous solution: Effects of pH, initial concentration, interaction time and temperature. *Natural Science*, Vol.4, No.11, 856-868 (2012). doi:10.4236/ns.2012.411114. <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=24596>
2. **Mohamed Amine Zenasni**, Said Benfarhi, André Merlin, Stéphane Molina, Béatrice George, Bahia Meroufel. Adsorption of Nickel in Aqueous Solution onto Natural Maghnite. *Materials Sciences and Applications*, 2013, 4 (2), 153-161. doi:10.4236/msa.2013.42018. <http://www.scirp.org/journal/msa/>

Liste des séminaires

1. **M.A. Zenasni**, S. Benfarhi, A. Merlin, S. Molina, B. George, B. Meroufel. Adsorption of copper in aqueous solution onto natural maghnite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane. XIème Symposium International Environnement, Catalyse et Génie des procédés. Lille 26-28/06/2013.
2. **Mohamed Amine Zenasni**, Bahia Meroufel, Said Benfarhi, André Merlin, Stéphane Molina, Béatrice George. Désorption des métaux lourds en solution aqueuse par l'argile brute de l'extrême nord-ouest Algérie. 1^{er} colloque Francophone sur l'Energie et l'Environnement. Khartoum – Soudan. 03-04/12/2014.
3. Bahia Meroufel, **Mohamed Amine Zenasni**, André Merlin, Stéphane Molina, Béatrice George. Elimination du cuivre en solution aqueuse par le kaolin du sud-ouest Algérie. 1^{er} colloque Francophone sur l'Energie et l'Environnement. Khartoum – Soudan. 03-04/12/2014.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements
Dédicaces
Résumé (Abstract)
Liste des publications
Liste des séminaires

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETUDE ET CARACTERISATION DES ARGILES (BENTONITE ET KAOLIN)	7
1. INTRODUCTION	8
2. PRESENTATION DES ARGILES	8
2.1. HISTORIQUE	8
2.2. DEFINITION GENERALE	9
2.3. STRUCTURE CRISTALLINE DES ARGILES	10
2.4. CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX	11
2.4.1. Les minéraux de type 1/1 (T-O)	12
2.4.2. Les minéraux de type 2/1 (T-O-T).....	13
3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DE LA BENTONITE ET DU KAOLIN	16
3.1. BENTONITE	16
3.1.1. Capacité d'échange cationique (CEC).....	16
3.1.2. Capacité de gonflement	16
3.1.3. Colloïdalité.....	17
3.1.4. Activation acide de la bentonite	17
3.1.5. Domaines d'application de la bentonite	18
3.2. KAOLIN	18
3.2.1. Surface spécifique	19
3.2.2. Capacité d'échange cationique	19
3.2.3. Applications	19
4. SITE DE PRELEVEMENT DES DEUX ARGILES.....	20
4.1. BENTONITE NOMMEE MAGHNITE (M13)	20
4.2. KAOLIN (K08)	21
5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES ARGILES.	22
5.1. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)	22
5.2. DIFFRACTION A RAYONS X (DRX)	23
5.3. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF).....	23
5.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	24
5.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	25
5.6. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG).....	26
6. MODE OPERATOIRE	26
6.1. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU KAOLIN BRUTE DE TABELBALA	26
6.1.1. Mesure de la capacité d'échange cationique CEC	26
6.1.2. Analyse granulométrique par sédimentation	29
6.1.3. Détermination de la surface spécifique (essai du bleu de méthylène)	31
7. RESULTATS ET DISCUSSION	32
7.1. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU KAOLIN DE TABELBALA (BECHAR-ALGERIE).....	32
7.1.1. Analyse granulométrique	32
7.1.2. Capacité d'échange cationique	33
7.1.3. Surface spécifique	34

7.1.4. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	34
7.1.5. Diffraction à rayons X (DRX)	35
7.1.6. Analyse par spectroscopie de photos électrons X (XPS).....	36
7.1.7. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
7.1.8. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET).....	42
7.1.9. Analyse par thermogravimétrie (ATG)	43
7.2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA BENTONITE DE MAGHNA WILAYA DE TLEMCCEN (NOMME MAGHNITE)	43
7.2.1. Granulométrie	44
7.2.2. Analyse par FTIR	44
7.2.3. Analyse par MEB-EDX	45
7.2.4. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET).....	47
7.2.5. Analyse par thermogravimétrie (ATG).....	47

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX ORGANO-ARGILEUX..... 52

1. INTRODUCTION	53
2. MATÉRIAUX ORGANO-ARGILEUX.....	53
2.1. DÉFINITION	53
2.2. MÉTHODE DE MODIFICATION DES PHILLOSILICATES	53
2.2.1. Échange cationique	53
2.2.2. Greffage d'organosilanes.....	55
3. MODE OPÉRATEUR	55
3.1. PRODUITS	55
3.1.1. 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	55
3.1.2. Bromure d'Hexadecyltriméthyl ammonium (CTAB)	55
3.2. PROCÉDES DE MISE EN FORME DES MATÉRIAUX ORGANO-ARGILEUX	56
3.2.1. Préparation des argiles modifiées par un organosilane (APTES)	56
3.2.2. Préparation des argiles modifiées par un alkylammonium (CTAB)	58
4. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES MODIFIÉES	58
4.1. ARGILES MODIFIÉES PAR UN ORGANOSILANE (APTES)	58
4.1.1. Analyse par FTIR	58
4.1.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)	60
4.1.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB-EDX)	62
4.1.4. Analyse par thermogravimétrie (ATG)	64
4.2. ARGILES MODIFIÉES PAR L'ALKYL AMMONIUM (CTAB)	65
4.2.1. Analyse par FTIR	65
4.2.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)	66
4.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	67
4.2.4. Analyse par thermogravimétrie (ATG)	69
5. CONCLUSION.....	71

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES BIODEGRADABLES 74

1. INTRODUCTION	75
2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOCOMPOSITES	77
2.1. CONSTITUANTS DES NANOCOMPOSITES	77
2.1.1. Matrice	77
2.1.2. Renforts	77
2.2. CLASSIFICATION DES NANOCOMPOSITES SUIVANT LA MATRICE.....	78

2.3. PROPRIÉTÉS ATTENDUES DES NANOCOMPOSITES	79
2.4. PROCÉDES D'ÉLABORATIONS DES NANOCOMPOSITES	80
2.4.1. Mélange direct en solution	81
2.4.2. Mélange dans le polymère fondu.....	82
2.4.3. Polymérisation in-situ	83
2.5. MATERIAUX LAMELLAIRES.....	85
2.5.1. Types de nanocomposites argile/polymère	86
2.6. EXEMPLES D'APPLICATIONS DES NANOCOMPOSITES POLYMERES	86
2.6.1. Applications industrielles	87
2.6.2. Applications biomédicales	90
3. MODE OPERATOIRE	92
3.1. PRODUITS	92
3.1.1. Acide lactique	92
3.1.2. ε-caprolactone	92
3.1.3. Tin(II) 2-éthylhexanoate ou tin(II) octoate ou stannous octoate (Sn(Oct) ₂)	92
3.1.4. Toluène	92
3.1.5. Dichlorométhane	92
3.1.6. n-heptane.....	93
3.1.7. Poly acidelactique (PLA)	93
3.1.8. Polycaprolactone (PCL)	93
3.2. PROCÉDES DE MISE EN FORME DES NANOCOMPOSITES BIODEGRADABLES	93
3.2.1. Préparation des nanocomposites par intercalation du polymère en solution (Méthode 1)	93
3.2.2. Préparation des nanocomposites par mélange fondu (Méthode 2) : Extrusion monovis.....	94
3.2.3. Préparation des nanocomposites par polymérisation in-situ (Méthode 3)	95
4. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES NANOCOMPOSITES	97
4.1. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES PRÉPARÉS PAR MÉLANGE DIRECT DES POLYMÈRES ET DES ARGILES (OU ARGILES MODIFIÉES) EN SOLUTION (MÉTHODE 1).....	97
4.1.1. Analyse par FTIR	97
4.1.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)	100
4.1.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	102
4.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	105
4.1.5. Conclusion	109
4.2. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES PRÉPARÉS PAR MÉLANGE DANS LE POLYMÈRE FONDU (MÉTHODE 2).....	110
4.2.1. Analyse par FTIR	111
4.2.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)	113
4.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	116
4.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	119
4.2.5. Conclusion	123
4.3. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES PRÉPARÉS PAR POLYMÉRISATION IN-SITU (MÉTHODE 3).....	124
4.3.1. Analyse par FTIR	124
4.3.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)	126
4.3.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	129
4.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	132
4.3.5. Conclusion	137

CHAPITRE IV : PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION DES MÉTAUX LOURDS PAR LES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS
 **143**

1. INTRODUCTION	144
2. ADSORPTION.....	144
2.1. MODÉLISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	145

2.1.1. Model d'adsorption de Langmuir	145
2.1.2. Modèle de Freundlich	146
2.1.3. Isotherme de Temkin	147
2.1.4. Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)	148
2.1.5. Isotherme de Toth	149
2.1.6. Isotherme de Langmuir–Freundlich	149
2.1.7 Isotherme d'Elovich	149
2.1.8 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)	150
2.2. CRITERES DE DISTINCTION ENTRE L'ADSORPTION PHYSIQUE ET LA CHIMISORPTION	150
2.2.1. Nature des forces	150
2.2.2. Chaleur d'adsorption	151
2.2.3. Vitesse du processus d'adsorption et de désorption	151
2.2.4. Réversibilité	151
3. METAUX LOURDS.....	152
4. MODE OPERATOIRE.....	154
4.1. PRODUITS	154
4.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE	154
4.3. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES MATERIAUX ETUDIES	155
4.3.1. Influence du pH	155
4.3.2. Cinétique d'adsorption	156
4.3.3. Isothermes d'adsorption	156
5. APPLICATION DES MATERIAUX ELABORES A LA DEPOLLUTION (RETENTION DES METAUX LOURDS)	157
5.1. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES ARGILES BRUTES (K08, M13).....	157
5.1.1. Influence du pH	157
5.1.2. L'effet du temps de contact	160
5.1.3. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux lourds par les argiles brutes.	161
5.1.4. Cinétique d'adsorption.....	162
5.1.5. Isothermes d'adsorption	165
5.2. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES MATERIAUX ORGANO-ARGILEUX	171
5.3. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LES NANOCOMPOSITES BIODEGRADABLES PREPARES PAR LES DEUX METHODES (EXTRUSION ET POLYMERISATION IN SITU).	172
6. CONCLUSION.....	177
CONCLUSION GENERALE	182

Introduction générale

Les nanotechnologies sont reconnues comme une direction de recherche multidisciplinaire très prometteuse et en pleine émergence. Dans le domaine des matériaux, l'élaboration de nanocomposites polymère est une activité qui suscite un intérêt sans cesse grandissant et dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. En effet, l'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées (mécaniques, électriques, optiques) ou nouvelles (retardateur de feu ou effet barrière).

Une grande variété de nanoparticules a été étudiée dans le but d'améliorer les polymères pour leurs applications. Les argiles (silicates lamellaires) sont les nanocharges qui ont reçu les plus vifs intérêts de la part de la communauté scientifique. Un certain nombre de nanocomposites basé sur des silicates ont été commercialisé récemment, composé de polyamide-feuillets nanocomposites [1], polypropylène renforcé d'argile [1]. Un attrait important est également porté sur d'autres charges nanométriques comme les nanotubes de carbone [2-4], la silice [5, 6], le noir de carbone [7], l'oxyde de titane [8-10], etc. qui peuvent être classés en fonction du nombre de dimension à l'échelle du nanomètre.

Les activités sur les nanocomposites polymères se concentrent sur les méthodes de synthèse et de caractérisation pour distinguer les différents facteurs influant sur l'effet renforçant. Les méthodes de synthèse les plus souvent explorées vont du mélange direct à des techniques plus élaborées (polymérisation in situ [11-13], mélange à l'état fondu [14-16], technique de modification de la surface de la charge [17-19]). Les aspects souvent explorés pour l'étude des matériaux nanocomposites sont : la morphologie, l'état de dispersion, les caractéristiques de surface de la charge qui déterminent l'interaction particule-matrice. Ces facteurs conditionnent le comportement des matériaux (mécanique, électrique, optique, thermique). De plus, les feuillets inorganiques dans les parois du polymère agissent sur la morphologie des pores et jouent sur les propriétés d'isolation.

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et leurs applications augmentent sans cesse. L'utilisation des argiles dans le processus d'adsorption est également très sollicitée car elles présentent une forte capacité d'adsorption due essentiellement à leur grande surface spécifique. Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles modifiées par des molécules minérales ou organiques, désignées par complexes inorgano ou organo-argileux, qui ont été utilisées dans

le traitement des effluents. Ces matériaux peuvent être utilisés pour la récupération de métaux lourds dans des procédés de dépollution [20-24].

L'objet de ce travail a été de synthétiser des nanocomposites préparés par différentes méthodes puis les comparer entre eux. Une caractérisation des matériaux a été menée par différentes méthodes pour faire le lien entre synthèses, structures et propriétés. En conséquence, ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

La partie I revient sur les notions générales et les études qui ont précédé cette thèse. Cette partie du travail comporte trois chapitres, le chapitre I présente un état de l'art sur les argiles en général, le kaolin et la bentonite en particulier, et aussi les polymères en général, le polycaprolactone et le polyacide lactique en particulier. Le chapitre II apporte des informations sur les différentes catégories de nanocharges dispersées dans un polymère et les méthodes de synthèse des nanocomposites. En fin pour le chapitre III, un état de l'art est présenté sur l'adsorption (modèles d'adsorption, cinétique d'adsorption).

La deuxième partie (partie II) comporte deux chapitres. Dans le chapitre IV, on cherche à définir les produits, les appareils de mesures et le protocole de la synthèse des matériaux qui sont des argiles organiquement modifiées par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ou par le Bromure d'Hexadecyltriméthyl ammonium (CTAB). Ainsi le principe de synthèse des nanocomposites préparés par trois méthodes (l'intercalation des argiles en solution par des polymères, mélange à l'état fondu et polymérisation in situ). Ce chapitre revient aussi et en fin sur le principe de la rétention des métaux lourds (cuivre, nickel, cobalt et cadmium) par ces matériaux et les argiles brutes. Les charges lamellaires (argiles brutes) utilisées sont le kaolin de la région de Bechar-Algérie et la bentonite de la région de Tlemcen-Algérie.

Dans le chapitre V, Les propriétés physico-chimiques des nanocomposites sont discutées en relation avec la nanostructuration et la morphologie des matériaux avant et après le procédé de synthèse. Ce chapitre regroupe aussi les résultats obtenus sur l'adsorption des quatre métaux lourds par les argiles brutes et les différents matériaux.

Références

- [1] Theng, B.K.G. Chapter 7 - Polymer–Clay Nanocomposites. *Developments in Clay Science*. 4 (2012) 201-241.
- [2] Grossiord, N. Loos, J. Meuldijk, J. Regev, O. Miltner, H.E. Van Mele, B. Koning, C.E. Conductive carbon-nanotube/polymer composites: Spectroscopic monitoring of the exfoliation process in water. *Composites Science and Technology*. 67 (5) (2007) 778-782.
- [3] Ahir, S.V. Huang, Y.Y. Terentjev, E.M. Polymers with aligned carbon nanotubes: Active composite materials. *Polymer*. 49(18) (2008) 3841-3854.
- [4] Cayla, A. Campagne, C. Rochery, M. Devaux, E. Melt spun multifilament yarns of carbon nanotubes-based polymeric blends: Electrical, mechanical and thermal properties. *Synthetic Metals*. 162(9–10) (2012) 759-767.
- [5] Abadie, M.J.M. Popa, M. Zaharia-Arnautu, M. Bulacovschi, V. Popa, A.A. Cinétique de polymérisation photochimique de monomères acryliques en présence de silice fonctionnalisée. *European Polymer Journal*. 36 (3) (2000) 571-581.
- [6] Maïté Guillaume, Bernard Sebillé. Study of a polymer immobilized on silica gel as stationary phase for chiral liquid chromatography. *European Polymer Journal*. 32 (1) (1996) 19-26.
- [7] Donnet, J.B. Riess, G. Majowski, G. Greffage anionique de polymeres sur le noir de carbone. *European Polymer Journal*. 7 (8) (1971) 1065-1072.
- [8] Ren-De Sun, Takashi Nishikawa, Akira Nakajima, Toshiya Watanabe, Kazuhito Hashimoto. TiO₂/polymer composite materials with reduced generation of toxic chemicals during and after combustion effect of HF-treated TiO₂. *Polymer Degradation and Stability*. 78 (3) (2002) 479-484.
- [9] Tianrong Zhu, Yanwen Lin, Yunbai Luo, Xuan Hu, Wenhai Lin, Ping Yu, Chi Huang. Preparation and characterization of TiO₂-regenerated cellulose inorganic-polymer hybrid membranes for dehydration of caprolactam. *Carbohydrate Polymers*. 87 (1) (2012) 901-909.
- [10] Jiwon Lee, Jae Young Jho. Fabrication of highly ordered and vertically oriented TiO₂ nanotube arrays for ordered heterojunction polymer/inorganic hybrid solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95 (11) (2011) 3152-3156.
- [11] Marcos L. Dias, Rodrigo M. Fernandes, Rodrigo H. Cunha, Selma Jaconis, Alexandre C. Silvino. Highly filled clay polypropylene nanocomposites prepared by in situ polymerization with clay-supported magnesium/titanium catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 403 (1–2) (2011) 48-57.
- [12] Yao-Jheng Huang, Yun-Sheng Ye, Yu-Jyuan Syu, Bing-Joe Hwang, Feng-Chih Chang. Synthesis and characterization of sulfonated polytriazole-clay proton exchange

- membrane by in situ polymerization and click reaction for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 208 (2012) 144-152.
- [13] Yun-Sheng Ye, Ying-Chieh Yen, Chih-Chia Cheng, Yu-Jyuan Syu, Yao-Jeng Huang, Feng-Chih Chang. Polytriazole/clay nanocomposites synthesized using in situ polymerization and click chemistry. *Polymer*. 51 (2) (2010) 430-436.
- [14] Zhiqi Shen, George P. Simon, Yi-Bing Cheng. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer–clay nanocomposites. *Polymer*. 43 (15) (2002) 4251-4260.
- [15] Xinfeng Xu, Yanfen Ding, Zhongzhong Qian, Feng Wang, Bin Wen, Hu Zhou, Shimin Zhang, Mingshu Yang. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. *Polymer Degradation and Stability*. 94 (1) (2009) 113-123.
- [16] Mahmoud Abdel-Goad. Rheological characterization of melt compounded polypropylene/clay nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*. 42 (5) (2011) 1044-1047.
- [17] Guofeng Liu, Chengxin Fan, Jicheng Zhong, Lu Zhang, Shiming Ding, Shaohua Yan, Shiqun Han. Using hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) modified clays to clean the *Microcystis aeruginosa* blooms in Lake Taihu, China. *Harmful Algae*. 9 (4) (2010) 413-418.
- [18] Ahmet Gürses, Semra Karaca, Fatma Aksakal, Metin Açıkyıldız. Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface. *Desalination*. 264 (1–2) (2010) 165-172.
- [19] Hermes Carrero, Luis E. León. Electrochemically active films of negatively charged molecules, surfactant and synthetic clays *Electrochemistry Communications*, 3 (8) (2001) 417-420.
- [20] Ghorbel-Abid, I. Galai, K. Trabelsi-Ayadi, M. Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent. *Desalination*. 256 (1-3) (2010) 190-195.
- [21] Antonina P Kryvoruchko, Irina D Atamanenko, Lyudmila Yu Yurlova. Concentration/purification of Co(II) ions by reverse osmosis and ultrafiltration combined with sorption on clay mineral montmorillonite and cation-exchange resin KU-2-8n. *Journal of Membrane Science*. 228 (1) (2004) 77-81.
- [22] Mary Addy, Bradley Losey, Ray Mohseni, Eugene Zlotnikov, Aleksey Vasiliev. Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand. *Applied Clay Science*. 59-60 (2012) 115-120.
- [23] Rıdvan Say, Ebru Birlik, Adil Denizli, Arzu Ersöz. Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites. *Applied Clay Science*. 31 (3-4) (2006) 298-305.

- [24] Anish Khan, Abdullah M. Asiri, Malik Abdul Rub, Naved Azum, Aftab Aslam Parwaz Khan, Sher Bahadar Khan, Mohammed M. Rahman, Imran Khan. Synthesis, characterization of silver nanoparticle embedded polyaniline tungstophosphate-nanocomposite cation exchanger and its application for heavy metal selective membrane. *Composites Part B: Engineering*. 45 (1) (2013) 1486-1492.

Chapitre I : Etude et caractérisation des argiles (Bentonite et Kaolin)

1. Introduction

Les argiles qui font l'objet de notre travail sont connues sous le nom de "bentonite" et "kaolin".

La bentonite désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [1]. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées). A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau-argile. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers [2].

Le kaolin est une argile friable et réfractaire, composée principalement des silicates d'aluminium. Découverts à l'origine en Chine, elle est à la base de la fabrication de la porcelaine, elle est utilisée pour l'industrie du papier, utilisée comme activateur pour tester la coagulabilité du plasma dans certains tests biologiques (temps de céphaline activé), elle est également utilisée pour le traitement de certains troubles digestifs.

2. Présentation des argiles

2.1. Historique

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

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

Au début de l'ère chrétienne, l'argile a commencé à apparaître comme un secteur important dans l'industrie mais son utilisation est restée limitée jusqu'au début du XIXème siècle du fait de leur faible compatibilité avec les procédés industriels. Une série d'analyses chimiques des différentes Kaolin a été testée par A. Brongniart, Directeur de la Manufacture Nationale de Sèvres à cette époque. En 1862 G. Delfosse [3] a proposé une méthode de

purification par lévigation qui consiste à séparer, en passant dans un courant d'eau, des constituants d'un mélange ayant des densités différentes. Cette idée l'a conduit à définir la composition chimique de Kaolin. Mais, à cette époque, les savants considéraient les argiles amorphes parce que la microscopie optique n'arrivait pas à détecter leurs cristallinités.

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

La découverte des Rayons X (RX) en 1895 par le physicien allemand Röntgen [4] a servi la recherche dans ce domaine mais le problème était de faire comprendre l'interaction RX-matière. Ceci a été réalisé en 1912 par Laue qui a pu montrer les effets de diffraction sur un cristal de sulfate de cuivre comme un réseau de diffraction. Cette découverte a servi le développement des techniques de l'utilisation de ces matériaux. Ce qui a conduit à une avancée importante sur les argiles. Par exemple, la méthode de Debye et Scherrer applicable aux poudres.

En 1930, L. Pauling [5, 6] a pu d'étudier les structures suite à plusieurs recherches.

Trois grands groupes de phyllite à 14, 10 et 7 Å ont été détectés.

Les travaux de S. Caillère et S. Hénin en 1960 ont permis une classification logique des argiles selon des critères chimiques et macroscopiques. C'est ce qui a permis simultanément d'étudier d'autres caractéristiques essentielles telles que la plasticité et la capacité d'échange cationique de ces matériaux [7, 8].

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

2.2. Définition générale

L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée. Les géologues considèrent comme argile tous les minéraux de très petite taille (2 à 4 µm), les ingénieurs en génie civil s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité, quelle que soit la taille, et enfin les minéralogistes se réfèrent à un minéral caractérisé par sa structure cristallographique.

Les minéraux de type argile à structure en feuillets sont des phyllosilicates, c'est-à-dire des matériaux composés d'oxygène et de silicium composant des tétraèdres SiO_4 . On y trouve aussi des métaux de type magnésium, aluminium ou fer.

2.3. Structure cristalline des argiles

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1, 1:1 ou 2:1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [9]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [10]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) (Figure I.1) et tétraédriques O^{2-} (Figure I.2). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

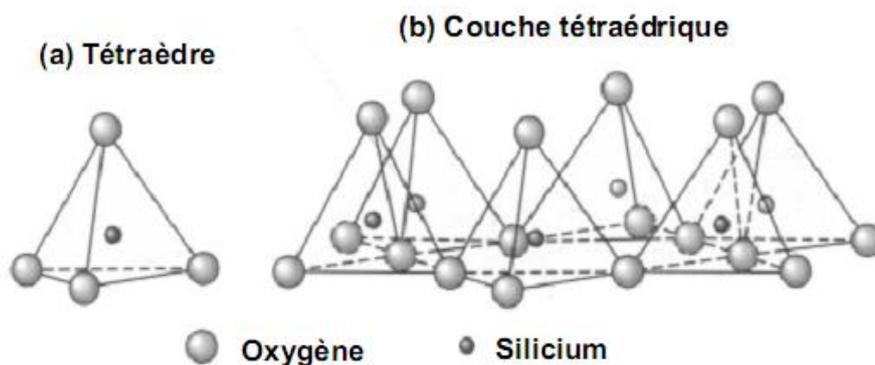


Figure I.1. Représentation d'un tétraèdre de silice (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [11, 12]

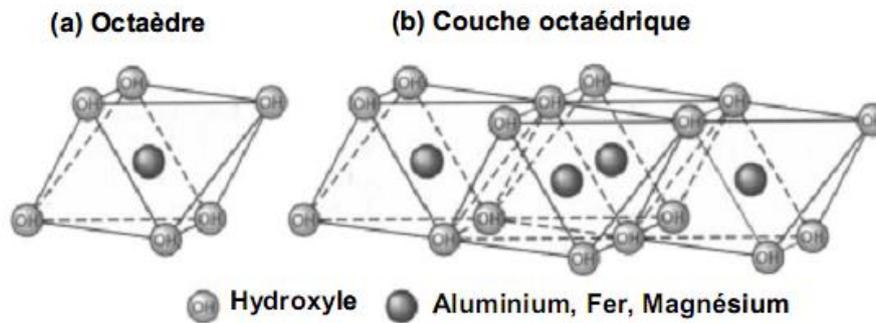


Figure I.2. Représentation d'un octaèdre de silice (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique [11, 12]

2.4. Classification des minéraux argileux

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux constituant ainsi le feuillet. Ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. Ces cations compensent un déficit de charge positive dans le cas, par exemple, où un cation trivalent (ou divalent) vient se substituer au cation silicium (ou aluminium) dans la couche tétraédrique (ou octaédrique). Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyle de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet – espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux. La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [10]. A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps. La classification adoptée par le comité de nomenclature

de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (*AIPEA*) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

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

2.4.1. Les minéraux de type 1/1 (T-O)

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (Figure I.3) [13].

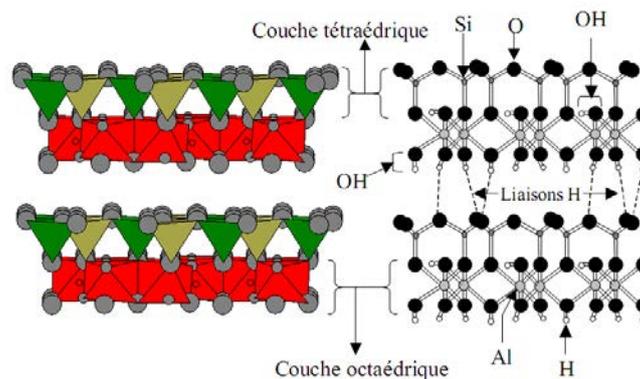


Figure I.3. Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (cas de la kaolinite).

La Figure I.4 regroupe les minéraux argileux T-O selon la structure des feuillets élémentaires.

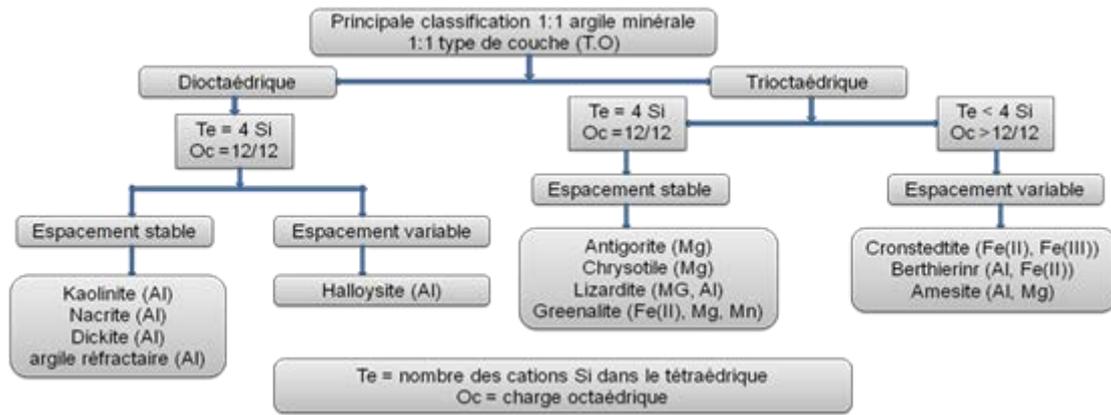


Figure I.4. Classification des minéraux argileux T-O [10]

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

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium (Figure I.5).

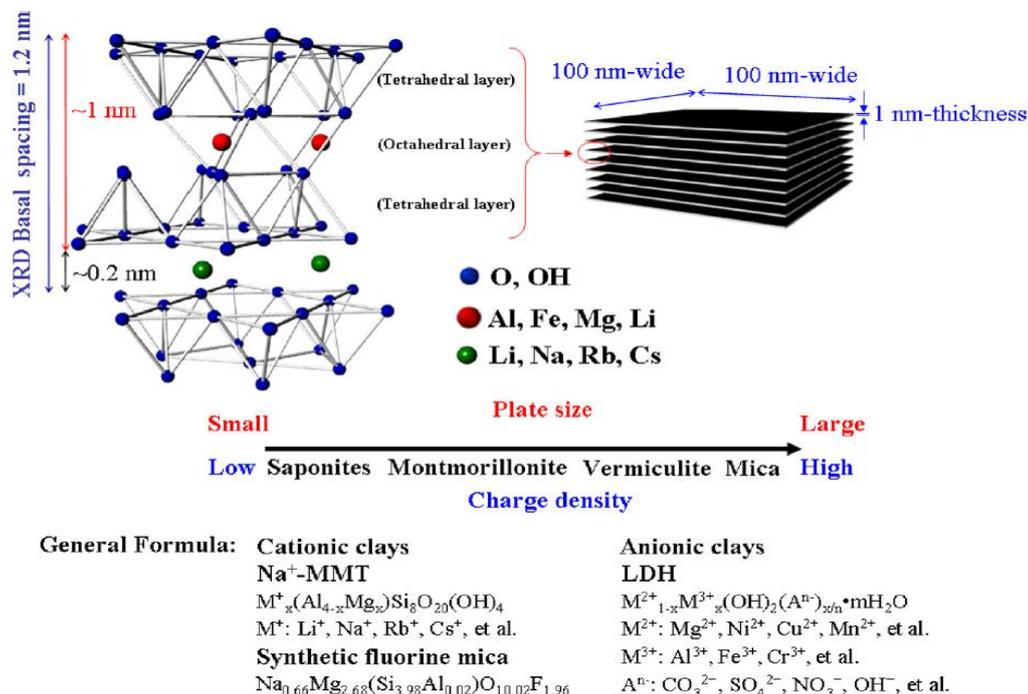


Figure I.5. Représentation schématique du smectite 2:1 [14].

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

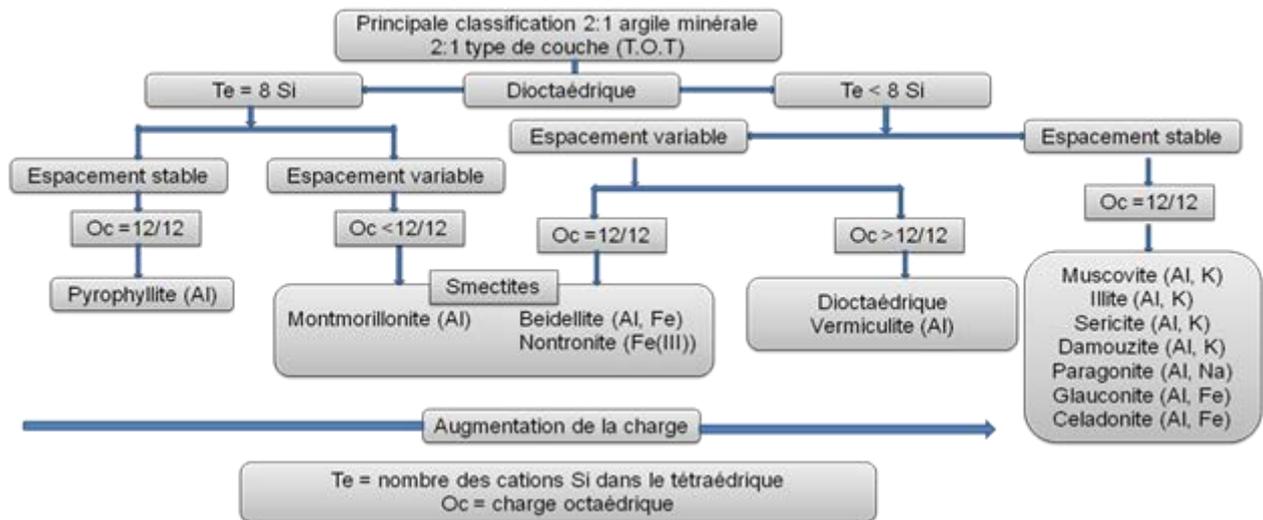
les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ . Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau du feuillet.

Pour un déficit de charge du feuillet compris entre 0,2 et 0,9, la compensation peut être assurée par des cations interfoliaires (K^+ , Na^+ et Ca^{2+}) plus ou moins hydratés. Ces cations avec leur eau d'hydratation pénètrent dans l'espace interfoliaire, induisant ainsi un gonflement de la particule. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. En effet, les molécules d'eau font écran entre le cation compensateur et le feuillet, réduisant ainsi l'attraction cation compensateur-feuillet. Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important et plus la distance basale augmente. C'est le cas des smectites où chaque feuillet a une extension latérale très grande, de 0,1 à 1 μm , et est relativement flexible.

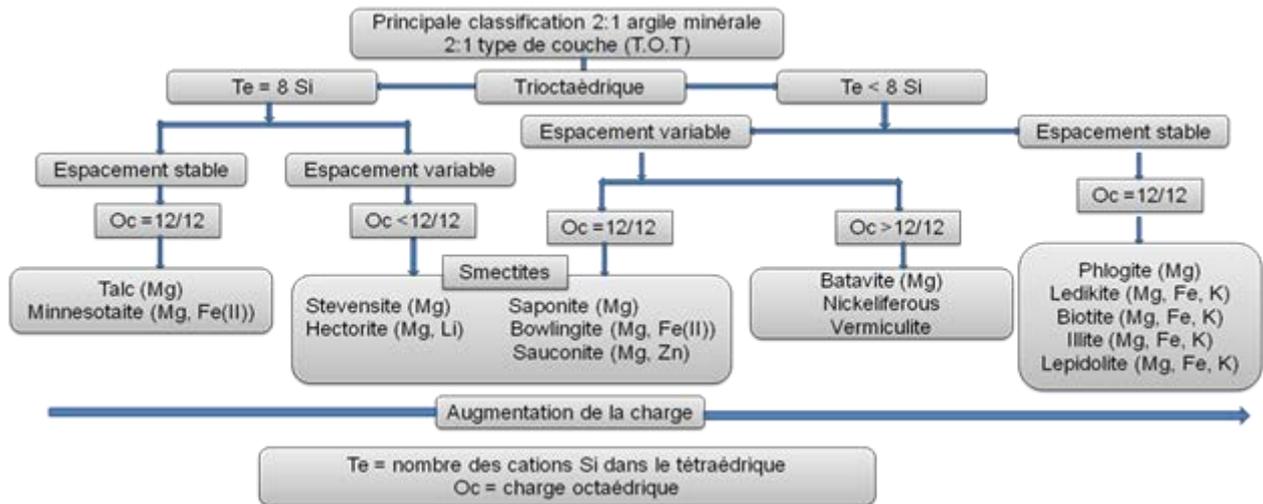
Dans d'autres cas, comme par exemple la famille des chlorites, la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de magnésium (*brucite*) ou d'hydroxyde d'aluminium (*gibbsite*) dans l'espace interfoliaire. La distance basale du feuillet est alors de 14Å.

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

Les différentes argiles classifiées selon la structure élémentaires T-O-T sont présentées aux Figures I.6a et I.6b.



(a) Minéraux argileux T-O-T dioctaédriques



(b) Minéraux argileux T-O-T trioctaédriques

Figure I.6. Classification des minéraux argileux T-O-T [10].

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

3. Propriétés physico-chimique de la bentonite et du kaolin

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés principales:

- Leur surface spécifique;
- Leur capacité d'adsorption d'eau ;
- La charge de leurs surfaces ;
- Leur microstructuration ;
- Leurs multiples possibilités d'échanges ioniques ;
- leur gonflement dans des milieux organiques ;
- la possibilité de greffage des molécules organosilanes.

3.1. Bentonite

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

3.1.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [15].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables » [16].

3.1.2. Capacité de gonflement

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Le gonflement des bentonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres. [17]

3.1.3. Colloïdalité

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

Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées. [18]

3.1.4. Activation acide de la bentonite

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H₂SO₄), dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface [19]. Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile de 40 m²g⁻¹ à 500 m²g⁻¹ par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [20].

Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (figure I.7). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d'Al³⁺ et de H⁺ [20].

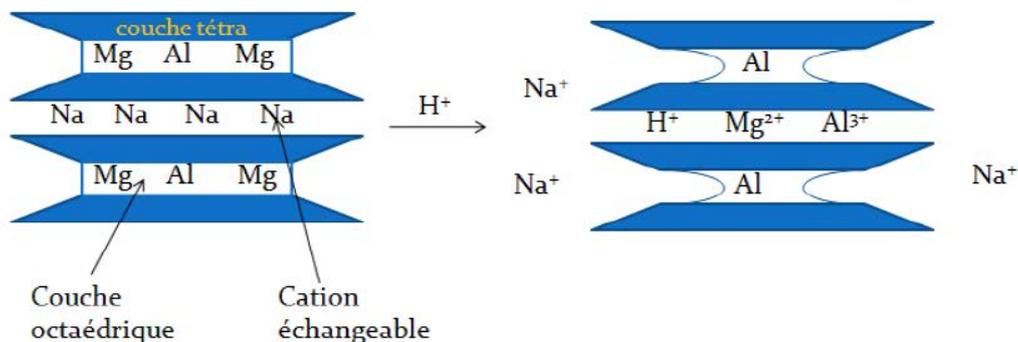


Figure I.7. Représentation de l'effet de l'activation acide [20].

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

D'après l'étude J.Ravichandran et al. [21] où ils ont traité la bentonite par HCl avec différentes concentrations, ils ont montré que la surface spécifique augmente avec

l'augmentation de la concentration jusqu'à 1M. Pour des concentrations supérieures à 1M la surface spécifique commence à diminuer.

Un autre travail effectué par B. Tyagi et al [22] où ils ont traité la bentonite par H₂SO₄ avec différentes concentrations, ils ont montré que la destruction de la couche octaédrique à faible concentration. Plus de 3M la couche tétraédrique commence à se détruire.

3.1.5. Domaines d'application de la bentonite

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

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [23]:

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

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

- Dans le forage comme un fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [24, 25].

3.2. Kaolin

Le kaolin est considéré comme :

- Un minéral partiellement gonflant.
- Faiblement biréfringente, l'indice de réfraction moyen est de 1.56.
- Les cristaux élémentaires se présentent sous forme de plaquettes hexagonales.
- pH neutres ou basiques.
- Chimiquement inerte dans un domaine relativement large de pH (4 à 9).

- Blancheur élevée.
- Bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment).
- Doux et non abrasif.
- Plastique, réfractaire.
- Faiblement conducteur à la fois de chaleur et d'électricité [26].

Tableau I.1. Propriétés de la kaolinite [26].

<i>Propriétés</i>	<i>Valeur</i>
Masse volumique (g /cm)	2,6-2,63
Dureté (Gpa)	2-2,5
Coefficient de dilatation (20-700°C)	$5-7 \cdot 10^{-6}$
Conductibilité thermique (cal/cm.s.°C)	$4-5 \cdot 10^{-3}$
Température d'utilisation (°C)	1700
Résistance de traction (Kg/cm)	50-210

3.2.1. Surface spécifique

L'aire spécifique d'un matériau argileux est une propriété essentielle et est mesurée par l'isotherme d'absorption de l'azote se qu'on appelle BET. Le kaolin a une valeur théorique de surface spécifique de 20 m²/g de environ [10].

3.2.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange de cation (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100 g d'argile. Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. La C.E.C du kaolin est assez basse, elle dépasse rarement 20mécq/100g, elle correspond aux effets de bords des feuillets [10].

3.2.3. Applications

De part ses propriétés, le kaolin entre en jeu dans de nombreuses applications. C'est un minéral qui reste chimiquement inerte sur une plage de pH relativement large (de pH 4 à pH 9) [27] et qui possède une excellente propriété de couverture pour des utilisations en tant que pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Plastique et

non abrasif, il possède une faible conductibilité thermique et électrique. Ses deux plus importantes applications sont, après cuisson au-dessus de 1000°C, la production de produits céramiques (porcelaine, faïence ...) et, à l'état brut, il est utilisé dans l'industrie papetière pour la fabrication du papier couché. A des degrés moindres, il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication de peintures, le caoutchouc, dont il améliore la résistance mécanique et comme armature de renforcement des fibres de verre.

Tableau I.2. Utilisations industrielles du kaolin [28, 29]

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre
Charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum
Matière première	Catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimique d'aluminium, production des zéolites
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticide, détergents, produits pharmaceutique, produit de beauté, tannerie de cuirs.

4. Site de prélèvement des deux argiles

4.1. Bentonite nommée Maghnite (M13)

La maghnite utilisée dans ce travail provient d'une carrière située à Maghnia (Nord-Ouest de l'Algérie) (Figure I.8) et a été fourni par la société «ENOF" (une fabrication algérienne spécialisée dans la production de produits et de substances utiles nonferrie). Les différents éléments chimiques de la maghnite natif ont été transformés en oxydes et analysés par fluorescence rayons X (expérience menée à ENOF). Les résultats sont donnés dans le tableau I.3. Ces résultats confirment que la maghnite utilisé est essentiellement constitué par la montmorillonite, car le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à 3,77 et appartient donc à la famille des phyllosilicates [30]. La capacité d'échange cationique a été mesurée par la société ENOF et qui est de 101,25 meq/100 g d'argile, et la surface est de $27\text{m}^2 / \text{g}$, avec une taille de pores moyenne de 7 nm.

Tableau I.3. Analyse chimique de la Bentonite utilisée (% en poids)

Species	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	L.O.I [*]
% (w/w)	65.20	17.25	2.10	1.20	3.10	2.15	0.60	0.20	8.20

* L.O.I : Loss on ignition (Perte au feu).

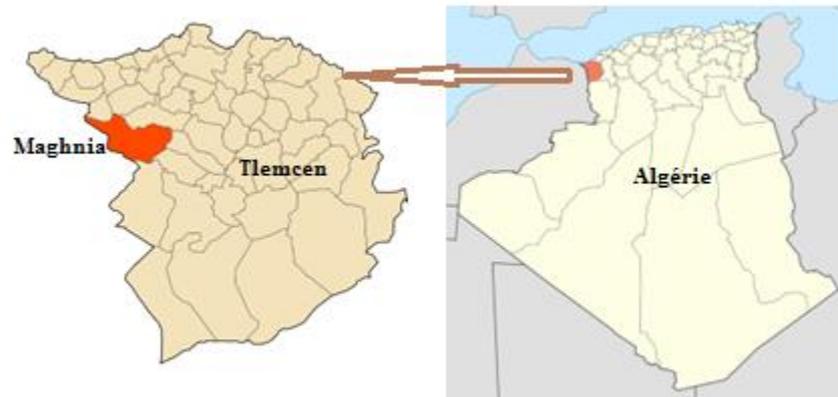


Figure I.8. Localisation de la commune Maghnia dans la wilaya de Tlemcen en Algérie

4.2. Kaolin (K08)

Tabelbala est une commune de la wilaya de Bechar, située à environ 400 km au sud-ouest de Béni-Abbés et à 400 km au sud de Bechar. Tabelbala est constitué par plusieurs localités, dont les plus importants sont Sidi Zekri (Kora) à l'Est, Ksar Cheria (Ifrenio) à l'ouest, auxquels s'ajoute *Makhlouf* (Yami).



Figure I.9. Localisation de la commune Tabelbala dans la wilaya de Bechar en Algérie



Figure I.10. Gisement du kaolin à Makhlouf - Tabelbala – Bechar

5. Techniques de caractérisation physicochimique des argiles.

5.1. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS a été faite au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), Nancy-France. Elle est l'une des techniques de référence pour l'étude des surfaces car la profondeur d'analyse est de quelques nanomètres. Les spectres donnent une information sur la composition chimique de la surface des matériaux.

Notre analyse XPS, réalisée sur le kaolin, a été effectuée à l'aide d'un appareil KRATOS AXIS ULTRA (Kratos Analytical, Royaume-Uni) (figure I.11).

La source équipant le dispositif est une source à rayons X à double anode aluminium/magnésium régulée en température et dont la tension appliquée est fixée à 15 kV pour un courant de 20 mA. La surface du kaolin brute a été irradiée par des photoélectrons X (source Mg K α à 1253,6 eV, largeur mi-hauteur de 0,7 eV) sous vide à 10^{-9} mbar. Le spectre général présente une résolution de 0,5 eV. Dans ce cas aussi, pour faciliter les mesures, l'échantillon se présente sous forme de pastille.



Figure I.11. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) (KRATOS AXIS ULTRA)

5.2. Diffraction à rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X sur nos échantillons ont été réalisées au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM), Nancy-France, sur un diffractomètre θ/θ de marque PANALYTICAL MPD. Ce diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X au cuivre, monté verticalement en θ/θ et équipé d'un détecteur rapide X'Celerator.

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

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

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

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

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

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

5.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres FTIR ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le MAtériAUX Bois (LERMAB), Nancy-France. Les spectres dans la zone centrale RI ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) ont été obtenus sur un spectromètre RERKIN ELMER 2000 FTIR (Figure I.12) par la technique de KBr disque pressé (1 mg de l'échantillon et de 200 mg de KBr).



Figure IV.22. Spectroscopie IRTF
RERKIN ELMER 2000

5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)



Figure I.12. Microscopie électronique à balayage (MEB)
HITACHI S-4800

La microscopie électronique à balayage (Figure IV.24) a été réalisée au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses, Nancy-France. Elle renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Les photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type HITACHI S-4800 équipé d'une platine Peltier motorisée (-5°C + 55 °C), une caméra infrarouge, un micro injecteur et un micromanipulateur. Avant analyse, une étape de métallisation au carbone est nécessaire pour augmenter la conductivité et permettre d'acquérir les images. Les caractéristiques techniques sont les suivantes : résolution de 1 nm à 15 kV ; faible énergie permettant d'avoir un faisceau quasi monochromatique ; échantillons jusqu'à 50 mm de diamètre.

5.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (Figure I.13) a été réalisée au Centre de Compétences en Microscopie Electronique et Microsondes (CC-MEM) à l'Ecole des Mines, Nancy-France.



Figure I.13. Microscopie électronique en transmission (MET)
PHILIPS CM200

Tableau I.4. Caractéristiques de la Microscopie électronique en transmission PHILIPS CM200.

Canon	thermo-ionique, filament LaB6
Mode de fonctionnement	haut vide
Résolution	0.3 nanomètre
Contrainte de préparation d'échantillons	les échantillons doivent avoir une épaisseur inférieure à 100nm (obtenue par broyage ou ultramicrotomie)
EDX	tous les éléments détectables et quantifiables à partir du bore
Diffraction électronique	possibilité de déterminer les distances inter-réticulaires dans le cas de solides cristallisés
Moyens de maîtrise relatifs à l'environnement	climatiseur et boucle d'eau froide

L'intérêt premier de la microscopie électronique en transmission est l'obtention d'informations structurales et morphologiques. Une microanalyse chimique de la zone observée est également possible via deux techniques : la perte en énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy) et la spectrométrie X dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) ou en longueur d'onde (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry).

5.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le MAteriaux Bois (LERMAB), France-Nancy. Une thermobalance SETARAM SETSYS (Figure I.14) a été utilisée pour étudier la stabilité thermique de nos échantillons (polymère seul et matériaux composites). Les échantillons ($m=20$ mg), placés dans une nacelle, ont été soumis à un programme de température de 20 à 900°C (10°C/min) sous un flux atmosphérique. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, 2 analyses ont été effectuées par échantillon. Une étape de combustion est nécessaire entre deux analyses pour éliminer les particules résiduelles dans le dispositif.

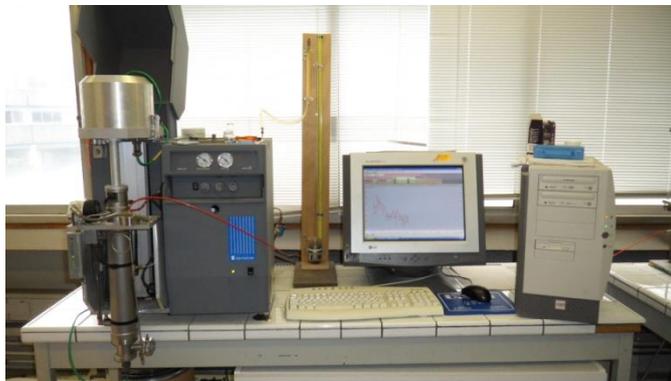


Figure I.14. Thermobalance SETARAM SETSYS.

6. Mode opératoire

6.1. Caractérisation physico-chimique du kaolin brute de Tabelbala

Les expériences de caractérisation ont été réalisées au niveau du Laboratoire des Travaux Publics de l'Ouest (*LTPO*, unité de Bechar) et sur une terre de sol provenant de la région de Tabelbala.

6.1.1. Mesure de la capacité d'échange cationique CEC

Nous avons utilisé le teste du bleu de méthylène pour déterminer la capacité d'échange cationique, pour cela nous avons utilisé le mode opératoire suivant [31,32]:

❖ *Détermination du pourcentage du poids sec :*

Placer 1g d'échantillon (sol, bleu de méthylène) dans l'étuve (105°C) et laisser pendant 24h. Peser à nouveau l'échantillon (sol, bleu de méthylène). L'équation (I.2) détermine le pourcentage du poids sec :

$$p_s = \frac{p_{\text{après}}}{p_{\text{avant}}} \times 100 \quad (\text{I.2})$$

- $P_{\text{après}}$: poids de l'échantillon après l'étuvage.
- P_{avant} : poids de l'échantillon avant l'étuvage.

❖ **Préparation de 1L de bleu de méthylène (0,01M)**

❖ **Concentration du bleu de méthylène :**

$$C_{BM} = \frac{m \cdot P_s}{M_{BM}} \quad (\text{I.3})$$

- C_{BM} : nombre de mole du bleu de méthylène.
- m : masse du bleu de méthylène (g).
- P_s : pourcentage du poids sec du bleu de méthylène.
- M_{BM} : La masse molaire du bleu de méthylène égale à 319,9g/mol.

❖ **Détermination de la capacité d'échange cationique:**

Peser 1,5g la terre de sol qui est passée au tamis 80 µm. Ajouter 20 mL d'eau distillée en agitant pendant 2h ensuite laisser reposer 4h. Ajouter 1mL de H₂SO₄ 5M pour faciliter le titrage (point virage claire) et introduire 2 mL du bleu de méthylène à partir du dispositif de dosage, en agitant pendant 5 minutes puis à l'aide d'une baguette, déposer une goutte de la suspension sur le papier filtre (test de la tache), deux cas sont possibles :

- **Test positif** : On dira que le test est positif si la tache déposée sur le papier filtre forme une auréole (figure I.15). Dans ce cas, procéder au test de vérification après 5 minutes d'agitation sans introduire 2 mL du bleu de méthylène ; si les auréoles disparaissent ajouter à nouveau 2 mL ; par contre si les auréoles persistent après 5 minutes, laisser agiter la suspension pendant 20 minutes de plus et répéter le test de la tache ; si les auréoles disparaissent, ajouter prudemment quelques gouttes et procéder au test de la tâche, si les auréoles persistent après 25 minutes, l'essai est terminé.
- **Test négatif** : On dira que le test de la tâche est négatif si la tache déposée sur le papier filtre est sans auréole (figure I.16). Dans ce cas, ajouter 2ml de bleu et laisser

agiter pendant 5 minutes puis refaire l'essai de la tâche. Cette opération sera répétée autant de fois qu'il sera nécessaire (Tant que le test de la tache restera négatif).

Remarque: Pendant tout le déroulement de l'essai, l'agitation n'est jamais interrompue.

La valeur de CEC est calculée à partir de la relation suivante [35,36]:

$$CEC = \left(\frac{100.V}{P_s.m} \right) \times C_{BM} \quad (I.4)$$

- V : volume du bleu de méthylène ajouté (ml).
- m : poids de l'échantillon (1,5 g).
- P_s : pourcentage du poids sec de l'échantillon.
- C_{BM} : concentration du bleu de méthylène.

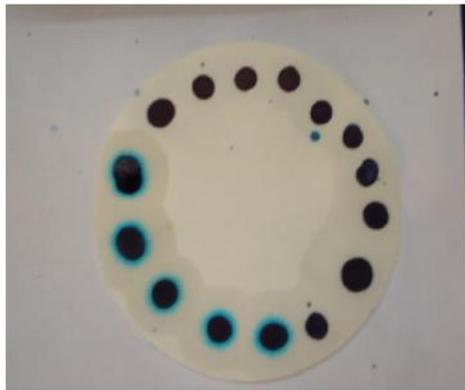


Figure I.15. Test positif.



Figure I.16. Test négatif.

6.1.2. Analyse granulométrique par sédimentation

(Source Norme Française **AFNOR NF X 31-107**, Analyse granulométrique par sédimentation : Méthode à la pipette sur granulomètre automatique)

L'analyse granulométrique par sédimentation permet de déterminer les dimensions et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant l'échantillon, pour cela nous avons procédé aux étapes suivantes (Figure I.17):

Faire passer l'échantillon de terre de sol au tamis 80 μm par voie humide puis étuver le tamisât pendant 4h à la température 105°C. Désagréger puis homogénéiser le tamisât. Verser (60 mL de défloculant + 440 mL d'eau distillée) dans une éprouvette de 1L puis diviser la solution obtenue entre deux éprouvettes A et B à raison de 250 mL. Compléter l'une de ces éprouvettes jusqu'à 1 litre (éprouvette témoin B).

Verser 20g de terre de sol dans le récipient de l'agitateur mécanique et verser dessus une certaine quantité de l'éprouvette A et procéder à l'agitation mécanique pendant 3 mn après verser la suspension dans l'éprouvette A (veillez à bien rincer le récipient et les ailettes de l'agitateur pour ne pas perdre le matériau).

Compléter l'éprouvette A jusqu'à 1 litre puis procéder à l'agitation manuelle pendant 2 mn, introduire le densimètre immédiatement dans la suspension et procéder aux lectures (on les appellera **Rt**), les temps de lectures sont : 30 s, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 60 min, 4 h, 24 h. A la fin des lectures, le densimètre est retiré de l'éprouvette A et introduit dans l'éprouvette témoin (B) ; prendre à l'aide du thermomètre la température de la solution de l'éprouvette B.



Figure I.17. Analyse granulométrique par sédimentométrie.

❖ **Calcul du pourcentage des particules non décantées :**

Le pourcentage des particules en suspension est donné par :

$$p = \left[100 \times \rho_w \times \frac{V_s \times \rho_s}{(m \cdot \rho_s - \rho_w)} \right] \times (R_t - R_B) \quad (I.5)$$

- V_s : volume de la suspension.
- m : masse de la prise d'essai (20 g)
- ρ_s : masse volumique des grains solides
- ρ_w : masse volumique de l'eau.
- R_t : Lecture de l'éprouvette A au temps t .
- R_B : Lecture de l'éprouvette B (Eprouvette témoin).

❖ **Calcul du diamètre des particules non décantées :**

$$D = F \sqrt{\frac{H_t}{t}} \quad (I.6)$$

- t : le temps de lecture en minute.
- F : est un facteur donné par l'abaque présenté par la figure I.18.
- H_t : est la profondeur effective du centre de poussée du densimètre en centimètre. Elle est donnée par l'équation (I.7):

$$H_t = 22,2 - [100 \times 3,8 \times (R_t - R_B)] - H_C \quad (I.7)$$

- H_C : est le déplacement de la suspension dû à l'introduction du densimètre. Elle est prise (par convention) égale à 0 pour les 3 premières lectures et égale à 1,4 cm pour la suite.

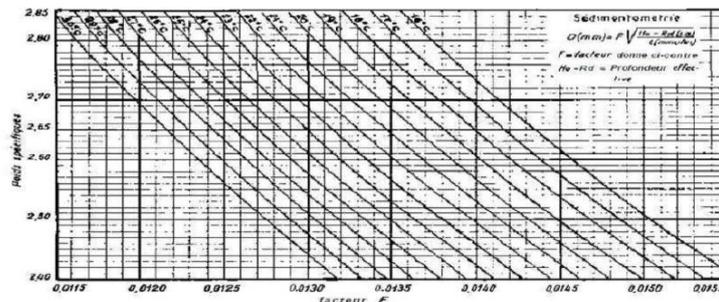


Figure I.18. Nomogramme de Casagrande pour le calcul des diamètres équivalents [33].

6.1.3. Détermination de la surface spécifique (essai du bleu de méthylène)

(Norme Algérienne NA 5288, Source Norme Française NF P 94-068: 1998, Sols : Reconnaissance et essais - Mesure de la capacité d'absorption de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux - Détermination de la valeur de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux par l'essai à la tache)

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule y compris la porosité.

Pour déterminer la surface spécifique développée par les grains du kaolin, nous avons procédé aux étapes suivantes :

- Prendre 30 g de terre de sol sec tamisé à 80 µm et mettre la prise d'essai à tremper dans 200 mL d'eau distillée.
- Préparer une solution de bleu de méthylène de concentration 10 g/L en agitant cette dernière pendant 5 minutes.
- Introduire 2 mL du bleu de méthylène à partir du dispositif de dosage et agiter pendant 5 minutes puis à l'aide d'une baguette, déposer une goutte de la suspension sur le papier filtre (test de la tache), deux cas sont possibles :
 - ❖ **Test positif**: voir figure I.15, même explication que dans la partie B.CEC
 - ❖ **Test négatif**: voir figure I.16, même explication que dans la partie B.CEC

La valeur du bleu du sol est donnée par l'équation (I.8):

$$V_{BS} = \frac{V}{m} \quad (I.8)$$

- V_{BS} : valeur du bleu du sol en mL
- V : volume du bleu de méthylène ajouté en mL.

➤ m : la masse de la prise d'essai en gramme.

La surface spécifique totale est donnée par l'équation (I.9) :

$$S(m^2 \cdot g^{-1}) = 20,93 \times V_{BS} \quad (I.9)$$

7. Résultats et discussion

Dans cette partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du Kaolin de Tabelbala (Bechar) et son utilisation, pour la première fois, comme renfort, ceci nous a amené à entreprendre une étude de caractérisation détaillée de cette argile.

7.1. Caractéristiques physico-chimiques du kaolin de Tabelbala (Bechar-Algérie)

7.1.1. Analyse granulométrique

Les argiles sont des roches polydispersées c'est-à-dire leurs particules ont des dimensions diverses. L'analyse granulométrique permet de déterminer la dimension et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant les échantillons et comprend :

Un tamisage par voie humide pour la fraction supérieure ou égale à 63 μm et une sédimentation pour la fraction inférieure à 63 μm .

Les résultats de l'analyse granulométrique sont donnés dans le tableau I.5 :

Tableau I.5. Résultat de l'analyse granulométrique du kaolin naturel.

Dimension (μm)	Passant cumulé (%)	Refus cumulé (%)
80	100	00
70	88,33	11,67
63	72,27	27,73
53	64,24	35,76
45	60,23	39,77
26	56,21	43,79
<4	40,15	59,85

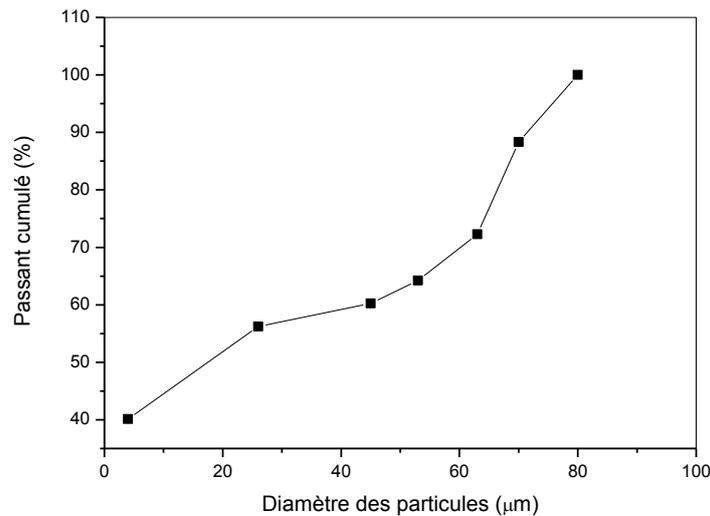


Figure I.19. Courbe granulométrique du kaolin naturel.

Nous constatons que la fraction argileuse fine caractérisée par un diamètre inférieur à 53 μm , constitue approximativement 65% de l'échantillon d'argile (Figure I.19). Le reste de l'échantillon est constitué de limon et du sable fin selon la classification ASTM (tableau I.6).

Tableau I.6. Classification granulométrique ASTM.

Granulat	Argiles fines	Limons et argiles	Sable fins	Sable moyen	Sable grossier	Gravier fins
Diamètre (mm)	0-0,053	0,053-0,063	0,075-0,5	0,5-2	2-15	15-20

Une analyse sédimentométrique a été effectuée pour déterminer le pourcentage de la fraction argileuse inférieure à $2\mu\text{m}$. Celle-ci a révélé un pourcentage pondéral égal à 11% [34].

7.1.2. Capacité d'échange cationique

Nous remarquons que la valeur de la CEC de l'échantillon purifié est supérieure à celle de l'échantillon à l'état naturel (tableau I.7). Ceci peut s'expliquer par le fait que le kaolin naturel possède un degré relativement élevé de sels solubles (impureté) qui empêche la saturation complète de ses sites échangeables [35].

Tableau I.7. Valeurs des capacités d'échange cationique du kaolin naturel et purifié.

Echantillon	Kaolin naturel	Kaolin purifié
CEC (meq/100g)	6,15	8,01

7.1.3. Surface spécifique

Nous constatons que le kaolin purifié présente une surface spécifique ($10,60 \text{ m}^2/\text{g}$) plus importante que celle du kaolin brute ($8,13 \text{ m}^2/\text{g}$).

Cette différence observée après purification est provoquée habituellement par l'échange cationique, l'élimination des impuretés, l'ouverture des bords des couches et des changements structuraux [36].

Tableau I.8. Valeurs des surfaces spécifiques des kaolinites naturelles et purifiée.

Echantillon	Kaolin naturel	Kaolin purifié
Surface spécifique (m^2/g)	8,13	10,60

7.1.4. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses sur le kaolin ont été réalisées au Laboratoire d'étude et de recherche sur le matériau Bois (LERMAB, Université de Lorraine-France). Le spectre pour le kaolin brut montré par la figure I.20, possède les bandes d'absorptions suivantes:

- Les pics caractéristiques à 3698 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'étirement OH.
- Les bandes à 1033 cm^{-1} et 984 cm^{-1} ont été affectés aux liaisons Si-O dans les molécules SiO_4 [37].
- Une bande à 913 cm^{-1} a été attribuée à la vibration de $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$ [38].
- Les bandes à 798 cm^{-1} , 750 cm^{-1} et 694 cm^{-1} ont été affectées à Si-O (élongation symétrique) [39].
- L'absorption à 535 cm^{-1} est attribuée à $\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$, où l'Al est en coordination octaédrique [38, 41].

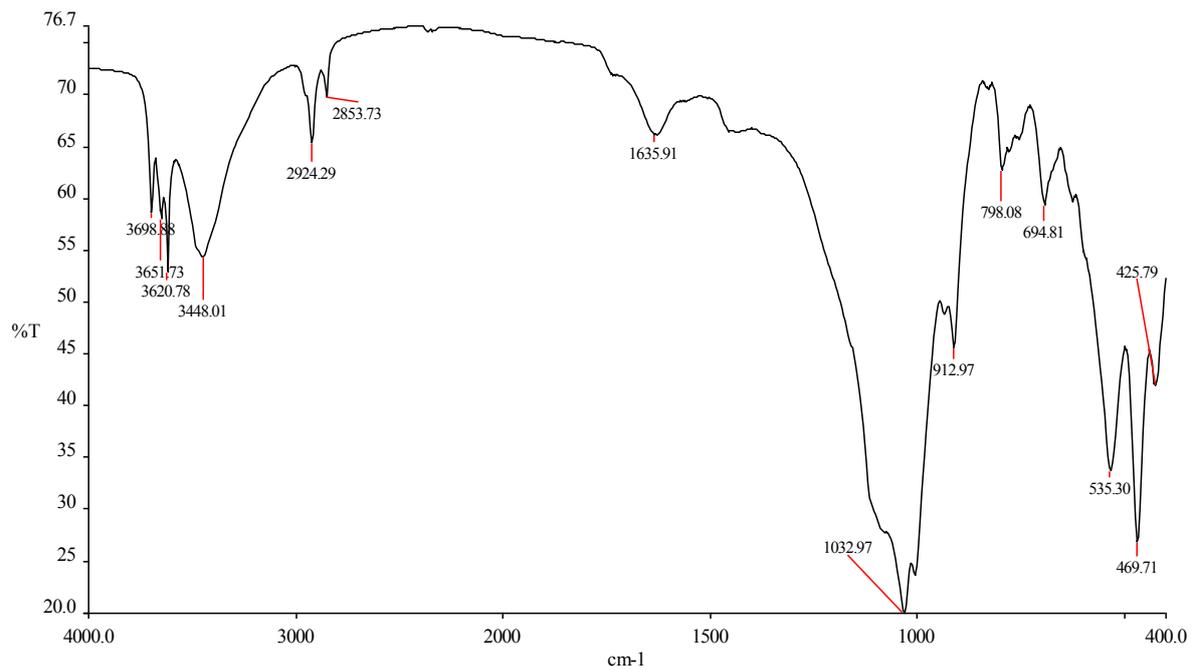


Figure I.20. Spectre IR du Kaolin.

7.1.5. Diffraction à rayons X (DRX)

Une analyse quantitative a été réalisée avec le logiciel Topas (Bruker XAS) avec un facteur rwp = 16%. La figure I.21 représente le diagramme de diffraction XRD du kaolin, nous constatons deux pics de diffraction intenses à la valeur 2θ de $12,4^\circ$ et $26,7^\circ$, les pics moins intenses à 2θ de $45,7^\circ$, $48,0^\circ$, $50,1^\circ$ et $60,1^\circ$ et les valeurs de $2\theta = 19,8-21,9^\circ$, de $35,0-36,0^\circ$ et $37,8-39,2^\circ$, sont tous associées à la kaolinite (K). Des pics de diffraction de quartz (Q) peuvent être trouvés sur les valeurs 2θ de $20,9^\circ$, $30,1^\circ$, $50,9^\circ$ et $62,3^\circ$.

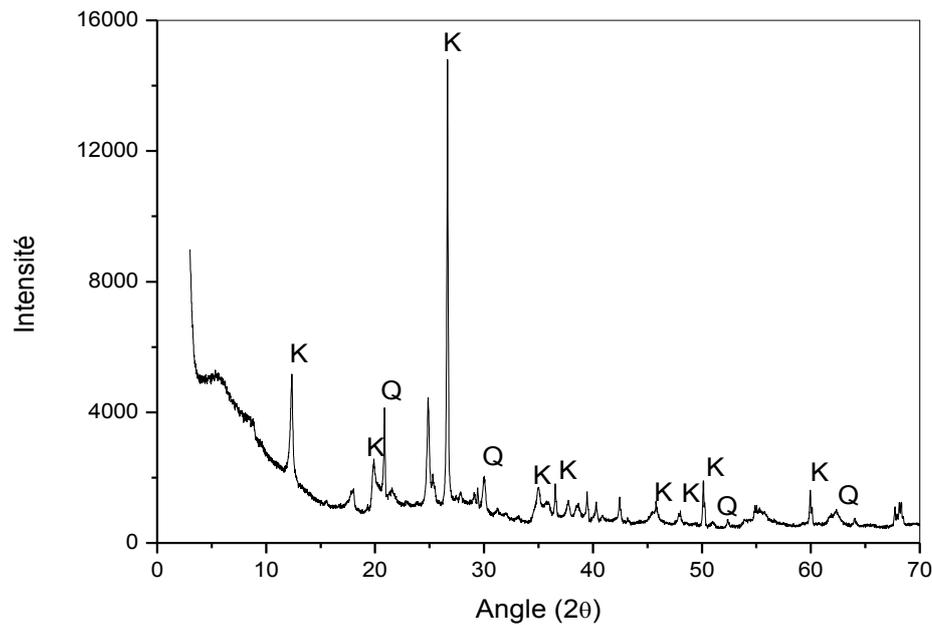


Figure I.21. Diffractogramme RX du kaolin (K = kaolinite; Q = quartz).

7.1.6. Analyse par spectroscopie de photos électrons X (XPS)

La figure I.22 présente le spectre XPS complet du kaolin brut. Un examen rapide montre essentiellement trois pics l'un à 532,15 eV, l'autre à 102,85 eV, et le dernier à 74,55 eV attribués respectivement aux signaux de l'oxygène O_{1s} , du silicium Si_{2p} , et de l'aluminium Al_{2p} . On note également la présence d'autres composés comme C, Ca, Na, F et Mg mais à faibles proportions. Compte-tenu de la nature de l'argile, il semble naturel de penser que le carbone C provient des plantes ou insectes séchés et mélangés sous forme de poudre avec la terre.

Afin de connaître plus en détails les résultats de cette argile, une analyse plus fine des pics de l'oxygène, du silicium et de l'aluminium a été entreprise. À haute résolution, le spectre O_{1s} est composé d'un seul pic O-Si à 532,101 eV (figure I.23 (a)), le spectre Si_{2p} est composé d'un seul pic SiO_2 à 102,856 eV (figure I.23 (b)), et le spectre Al_{2p} est composé aussi d'un seul pic Al^{3+} à 74,57 eV (figure I.23 (c)).

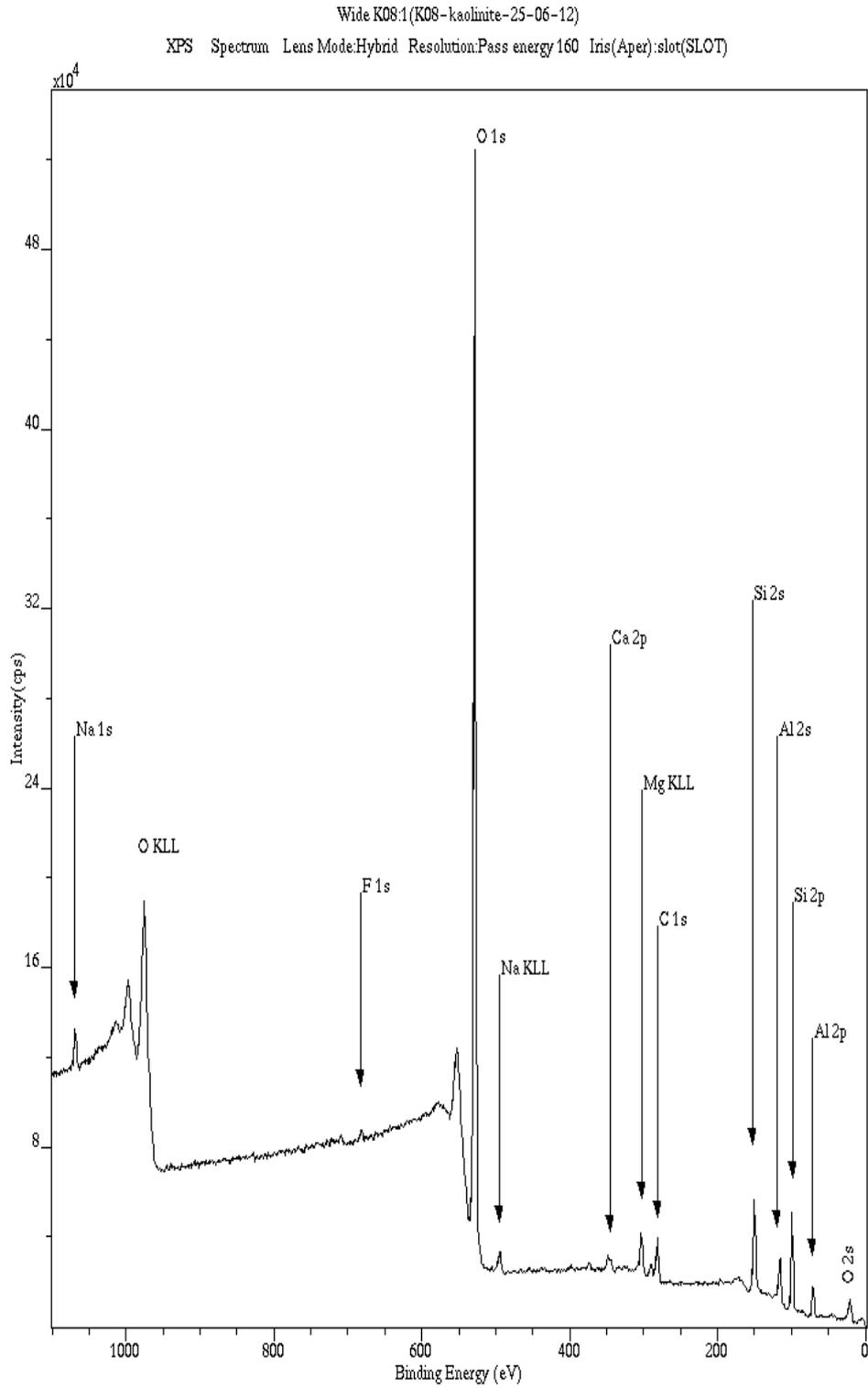
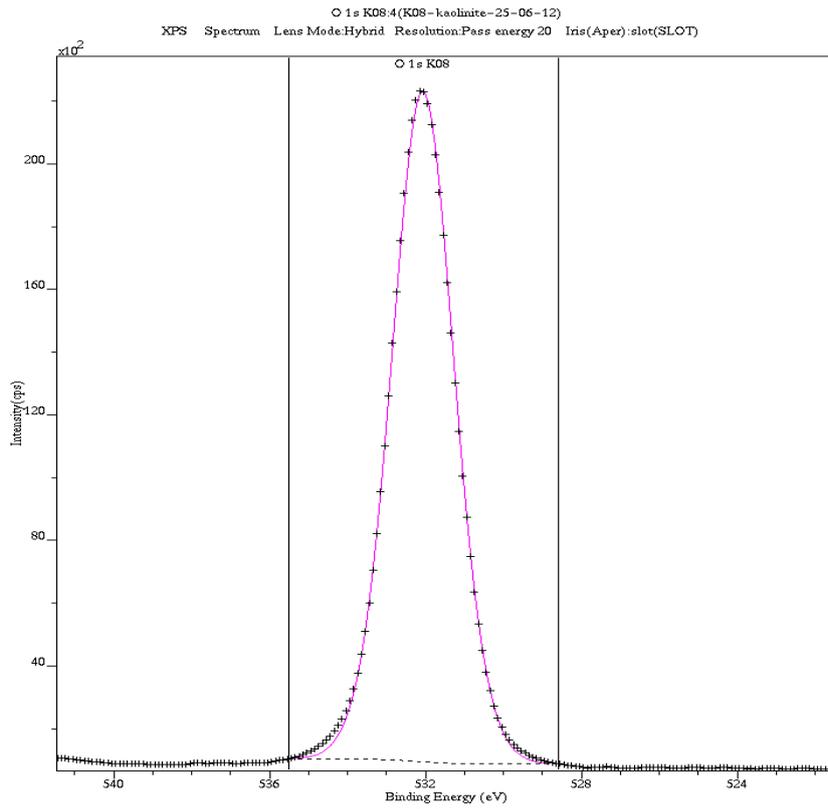
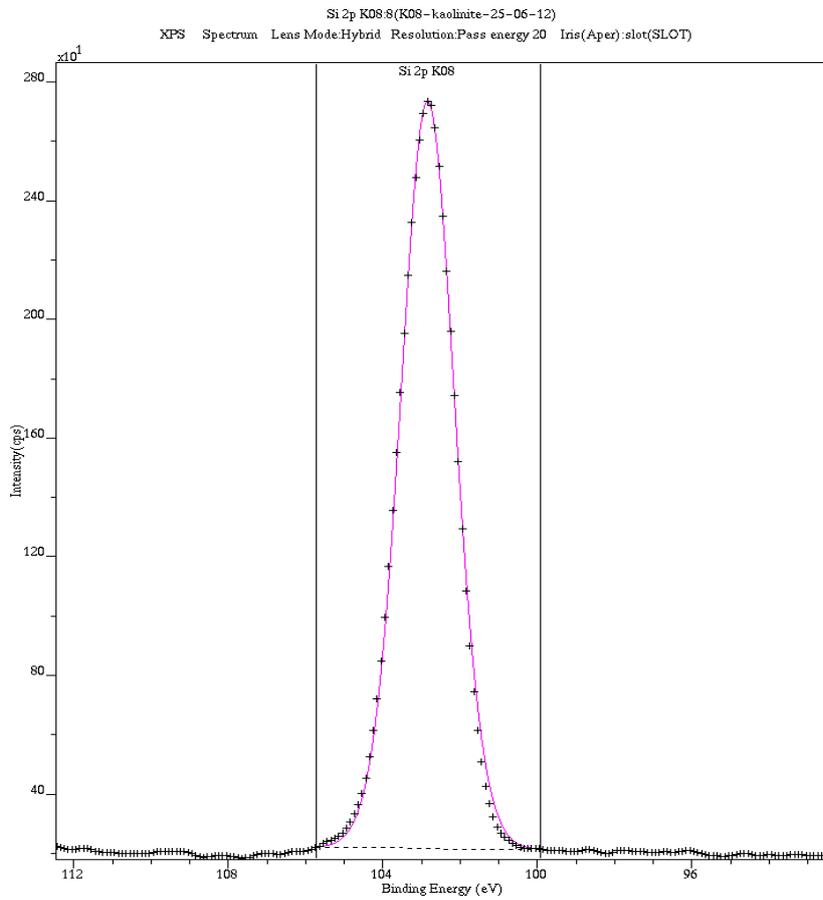


Figure I.22. Spectre XPS complet du kaolin brut



(a)



(b)

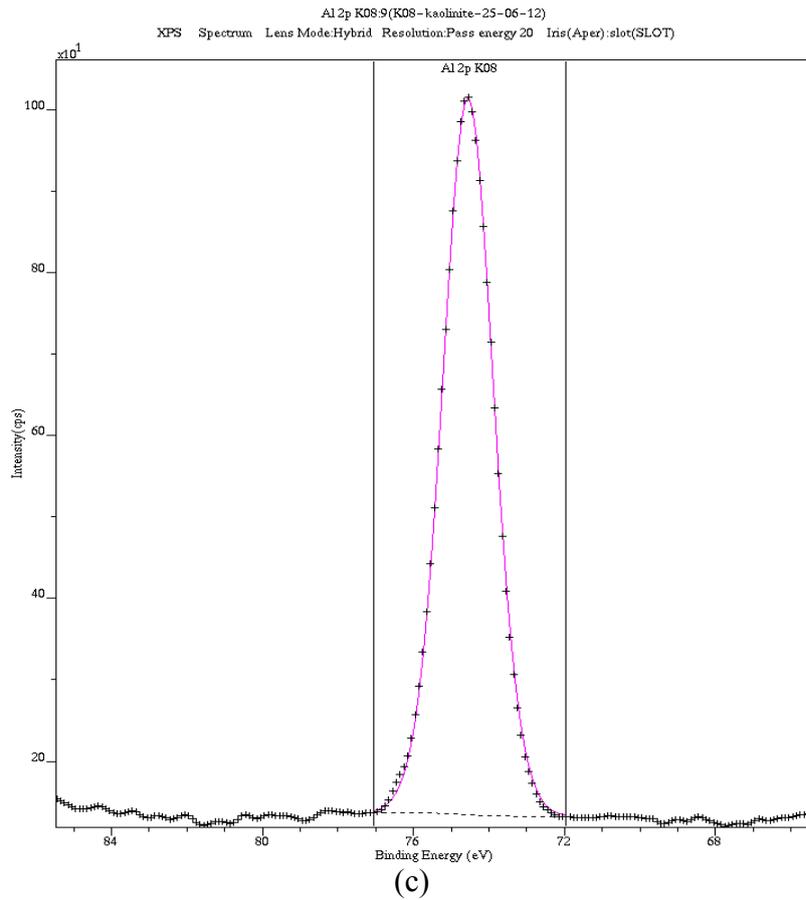


Figure I.23. Déconvolution des pic O_{1s} (a), Si_{2p} (b) et Al_{2p} (c) pour le kaolin brut.

Dans le tableau I.9, nous avons reporté la contribution de chacun de ces éléments dans le signal total du kaolin (en %)

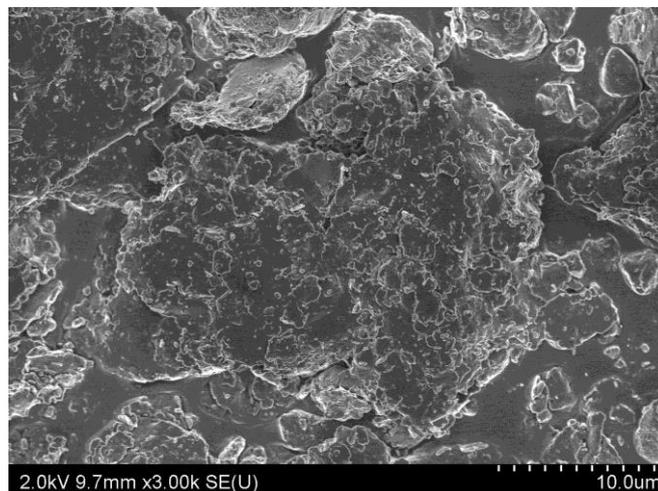
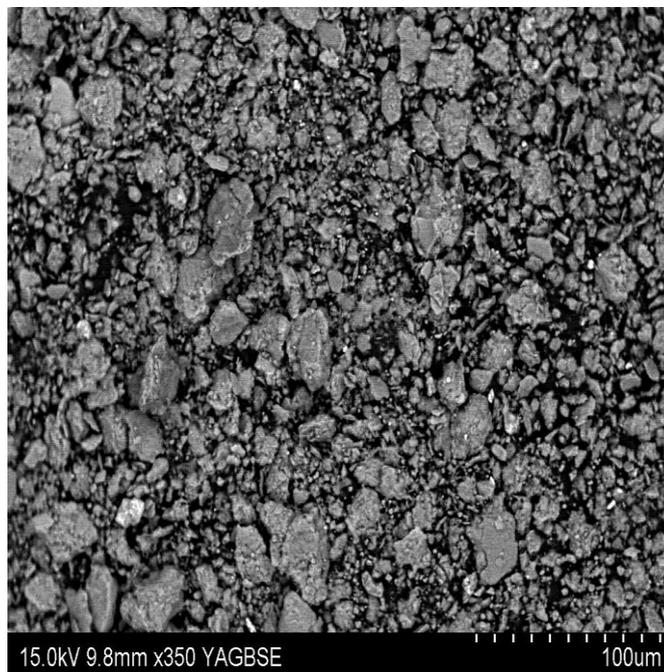
Tableau I.9. Contribution des différents atomes dans le spectre du kaolin

Pic	Position (eV)	Pourcentage atomique (%)	Pourcentage massique (%)
Na_{1s}	1072,55	0,92	1,11
F_{1s}	685,15	0,34	0,34
O_{1s}	532,15	61,38	51,43
N_{1s}	401,95	0,23	0,17
Ca_{2p}	351,85	0,61	1,29
C_{1s}	284,65	9,12	5,74
K_{2p}	293,20	0,65	1,34
Si_{2p}	102,85	16,36	24,06
Al_{2p}	74,55	9,49	13,41
Mg_{2p}	50,05	0,88	1,13

7.1.7. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photos obtenues par microscopie électronique à balayage illustrent d'une façon générale la morphologie de la surface de notre kaolin.

Les observations au microscope électronique à balayage équipé par un instrument EDX (analyse quantitative), faits sur le kaolin montre la présence d'une structure tachée des agrégats des grains de la kaolinite de forme sphérique et de dimension hétérogène, les interstices entre les grains forment des pores. Pour un grossissement plus élevé (2 μ m) (figure I.24), nous observons de grosses cavités de forme irrégulière.



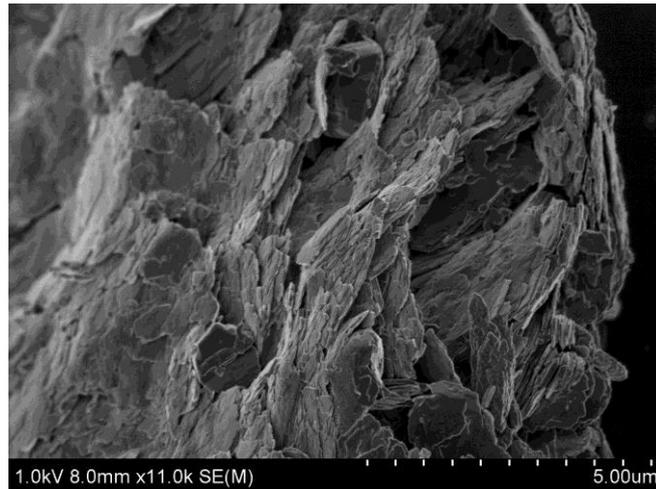


Figure I.24. Planches photographiques du kaolin au MEB

Certaines plaquettes avec arrondi semi-hexagonale irrégulière à bords hexagonales ont été également observées, et le spectre EDX (figure I.25) montre que ces petites plaquettes constituent Al, Si, Mg, Fe, Na, Ca, K, Ti et O. Ces résultats confirment ceux trouvés par l'analyse DRX qui a révélé aussi la présence de ces éléments sous forme d'oxydes : Al_2O_3 , SiO_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , CaO , K_2O et TiO_2 . Les résultats d'analyses par EDX indiqués sur le tableau I.10 montrent que le kaolin possède un pourcentage élevé d'oxygène, environ 47,95%, suivi par le silicium 28,71% et l'aluminium avec 16,73 %.

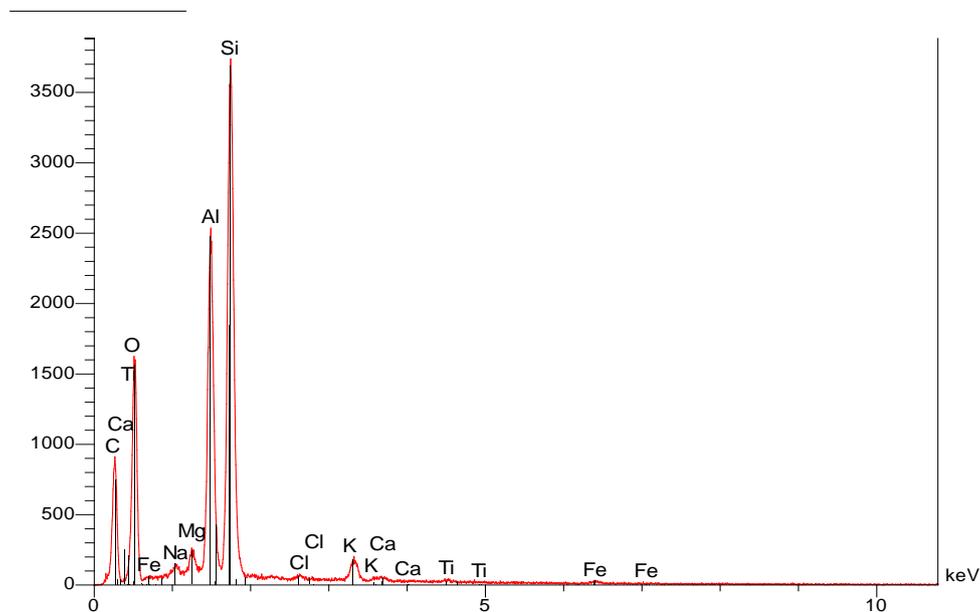


Figure I.25. Spectre des éléments présents sur la surface externe du Kaolin Brut par EDX (énergie des rayons).

Tableau I.10. Pourcentage massique du Kaolin brut en utilisant la dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

Elément	Poids %	Atomique %
C	0.00	0.00
O	47.95	61.85
Na	1.00	0.89
Mg	1.54	1.30
Al	16.73	12.80
Si	28.71	21.09
Cl	0.55	0.32
K	2.20	1.16
Ca	0.46	0.24
Ti	0.34	0.15
Fe	0.51	0.19
Total	100.00	100.00

Les résultats des analyses XRD, XPS et EDX ont été traités quantitativement avec le logiciel Topas (Bruker XAS) avec un facteur rwp= 16% et qui nous donne le tableau I.11 suivant:

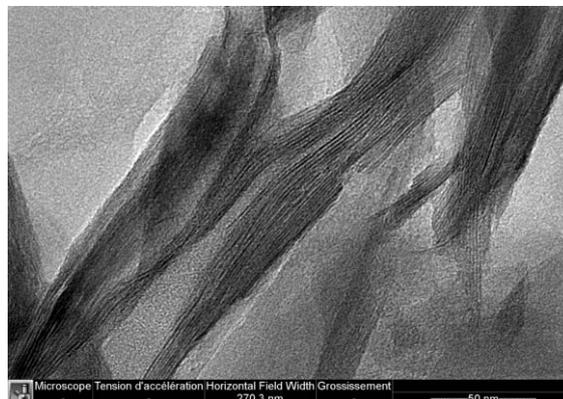
Tableau I.11. Analyses chimique du kaolin brut (Poids %).

Elément	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	PAF*
Kaolin brut	36.23	48.12	0.34	0.51	0.64	0.65	0.004	0.55	0.007	0.003	12,94
Kaolin idéal [41]	39,49	46,55	-	-	-	-	-	-	-	-	13,96

*PAF: perte au feu.

7.1.8. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)

La micrographie MET à faible grossissement (figure I.26) du kaolin brut a montré une tendance plus élevée des plaquettes, qui ont formé un grand nombre de petits agrégats.

**Figure I.26.** Micrographie MET du kaolin

7.1.9. Analyse par thermogravimétrie (ATG)

Cette technique de caractérisation permet de suivre les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique. Le traitement thermique du kaolin brut entraîne l'élimination de matières organiques et la décomposition de certains minéraux souvent associés ainsi que le départ d'eau physiquement liée (déshydratation) et chimiquement liée (déshydroxylation). Globalement, il est apparu que la déshydroxylation de la kaolinite est une réaction complexe gouvernée par des mécanismes de diffusion bidimensionnelle et tridimensionnelle [42]. Les résultats des analyses ATG sont indiqués sur la figure V.11 pour le kaolin brut. Nous observons que dans la gamme de température 100 à 450 °C il y a une déshydratation, et de 450 à 900 °C il y a la déshydroxylation avec la décomposition de la matière organique.

En comparaison avec les études précédentes, l'échantillon d'argile utilisée dans la présente étude n'est pas une argile minérale pure [43-45].

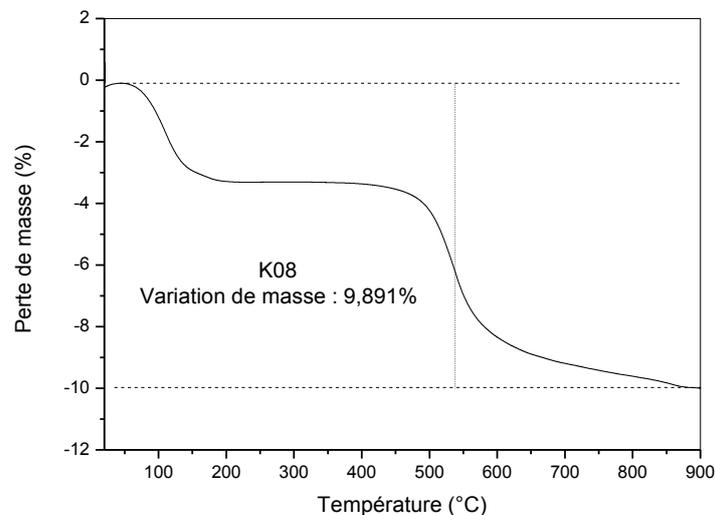


Figure I.27. Thermogramme ATG du kaolin brut

7.2. Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia wilaya de Tlemcen (nommé maghnite)

La bentonite brute utilisée au cours de notre travail est extraite du gisement de Hammam-Bougrara à Maghnia (Tlemcen). Elle nous a été fournie à l'état finement broyé par la société (ENOF) des bentonites de Maghnia (Tlemcen).

7.2.1. Granulométrie

Les résultats des analyses granulométriques par sédimentation indiqués sur le tableau I.12 montre que la bentonite possède une granulométrie très fine; environ 54% des grains ont un diamètre inférieur à $2\mu\text{m}$ [46].

Tableau I.12. Analyse granulométrique de la bentonite utilisée [46].

D (μm)	61.959	42.707	30.312	19.278	13.694	9.692	6.872	4.877	2.831	1.981	1.161
% du Tamisât	83.842	79.887	76.724	71.978	68.023	67.232	64.859	61.695	56.949	54.865	52.203

Quelques caractéristiques physiques de la bentonite de Maghnia sont données dans le tableau I.13 ci-dessous.

Tableau I.13. Propriétés physiques de la bentonite de Maghnia (M13) [47]

Caractéristique	Valeur
Surface Spécifique	872 m ² /g
(Gs)	2.72
Indice de Gonflement (Free Swell Index)	35 cm ³ /g
Absorption d'Eau à la Plaque (Plate Water)	900%
Valeur au Bleu	29.41
Ratio de gonflement (β)	6.20
pH	10.1
Limite de Liquidité	216%
Indice de Plasticité	120%
Limite de Retrait	11%
Teneur en Eau - à la livraison -	12%

7.2.2. Analyse par FTIR

Le spectre IR enregistré dans le KBr de la bentonite (figure I.28) montre les différentes bandes d'absorption caractéristiques de la bentonite enregistrée entre 4000 et 400 cm⁻¹.

Pour la bentonite, on observe :

- Deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3447-3621 cm^{-1} .
- Une autre bande moyenne s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} , cette bande est centrée vers 1638 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.
- Une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} , cette bande est centrée vers 1036 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O.
- Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 906 cm^{-1} .
- Les bandes de vibration des liaisons Si-O-M^{VI} (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm^{-1} .

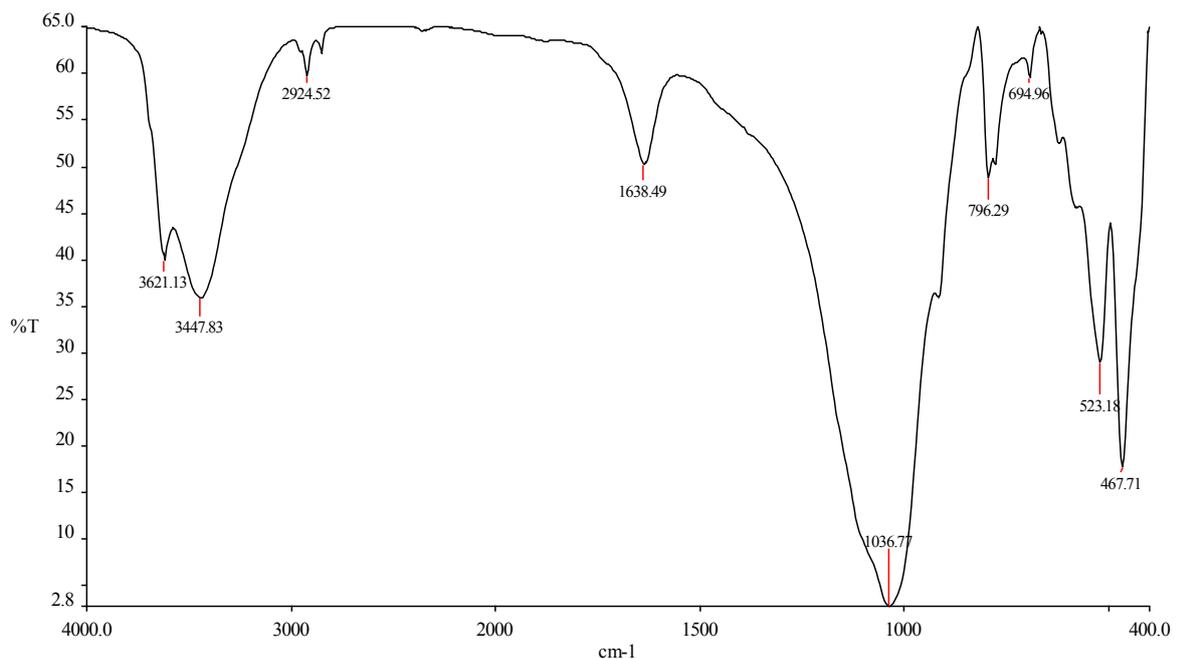


Figure I.28. Spectre infra rouge de la bentonite utilisée.

7.2.3. Analyse par MEB-EDX

La figure I.29 illustre les photos obtenues en microscope électronique à balayage avec des agrandissements différents effectués sur une poudre fine de bentonite brute. La figure montre que la bentonite brute présente une large distribution des tailles des grains allant approximativement d'un diamètre de 15 à 107 μm . Nous remarquons aussi, la disposition

sous forme de feuillets dans une particule, observée dans l'image obtenue avec un agrandissement jusqu'à 5 μm , ainsi qu'une présence importante de macropores.

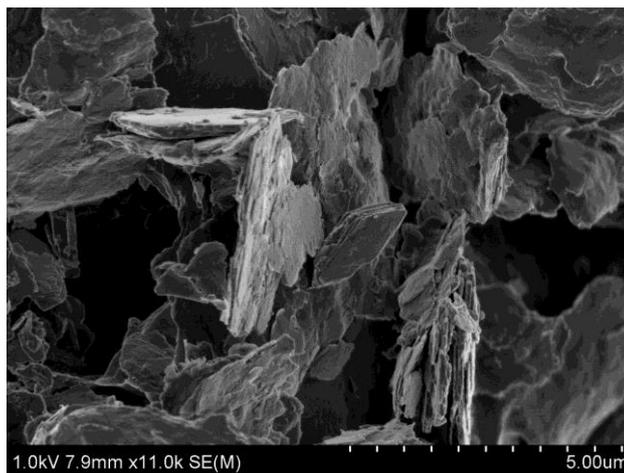
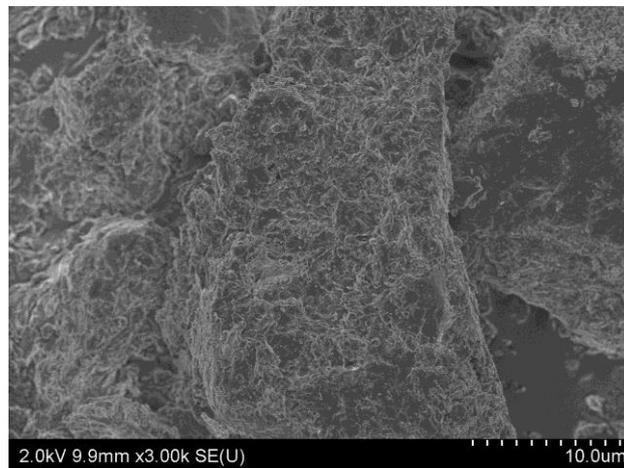


Figure I.29. Planches photographiques de la bentonite Brute au MEB

Les résultats de l'analyse par EDX indiqués sur la figure I.30 montre que la bentonite possède un pourcentage élevé en silicium qui est de 35,05%, suivi par l'aluminium 13,97%.

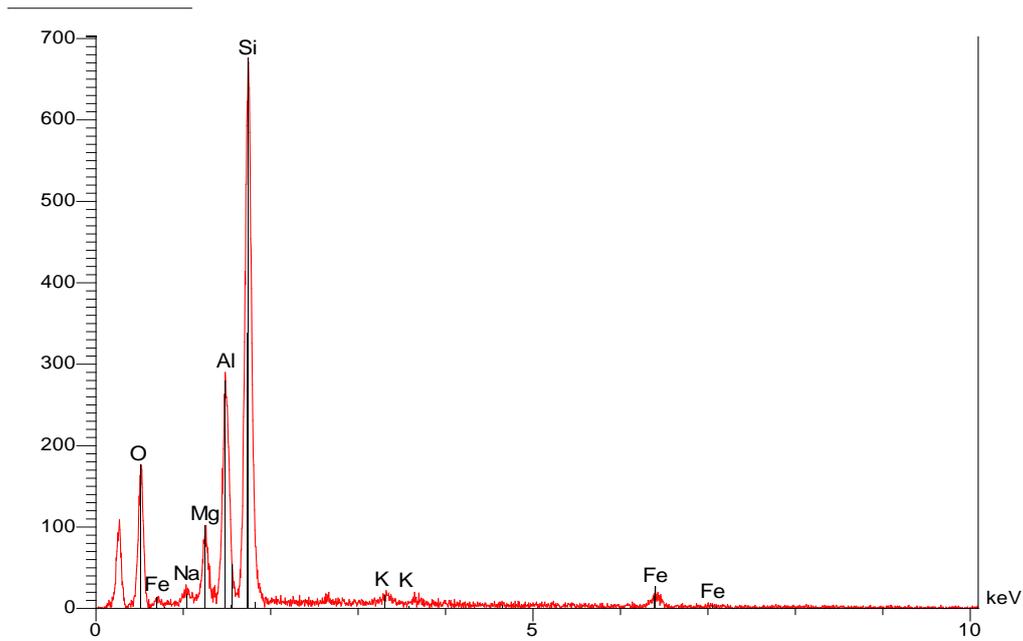


Figure I.30. Spectre des éléments présents sur la surface externe de la bentonite Brute par EDX (énergie des rayons).

7.2.4. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)

La micrographie MET à faible grossissement (figure I.31) de la bentonite brute a montré une tendance plus élevée des plaquettes, qui forment un grand nombre d'agrégats.



Figure I.31. Micrographie MET de la bentonite.

7.2.5. Analyse par thermogravimétrie (ATG)

Le traitement thermique de la bentonite brute entraîne l'élimination de matières organiques et la décomposition de certains minéraux souvent associés ainsi que le départ d'eau physiquement liée (déshydratation) et chimiquement liée (déshydroxylation). Les résultats

des analyses ATG sont indiqués sur la figure I.32 pour la bentonite brute. Nous observons que dans la gamme de température 100 à 450 °C il y a une déshydratation, et de 450 à 1000 °C il y a la déshydroxylation avec la décomposition de la matière organique.

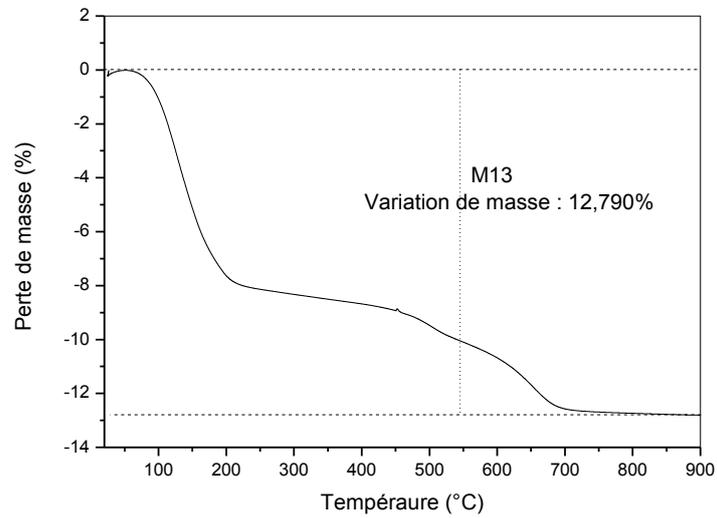


Figure I.32. Thermogramme ATG de la bentonite brute

Références

- [1] Laribi, S., J.-M. Fleureau, J.L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta* 44 (2005) 262-269.
- [2] Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil," *Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers* (2000).
- [3] Zoltán Adamis, Richard B. Williams, Bentonite, kaolin, and selected clay minerals, Environmental Health Criteria 231, *World Health Organization Geneva* (2005)
- [4] Röntgen W.C., Über Eine Neue Art Von Strahlen, *Sitzungsberichte Der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft Würzburg*, 137 (1895).
- [5] Pauling L., The structure of mica and related materials, *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA* 16, 123 (1930).
- [6] Pauling L., The structure of chlorites, *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA* 16, 578 (1930)
- [7] Cailleres, S., Henin, S. Genèse et Synthèse des Argiles. C.R. *Colloque int. C.N.R.S., Paris*, No. 105 (1961) 31
- [8] Cailleres, S., Henin, S., et Esquevin, J., 1953. *bulletin société française minéralogie*, 76, 300 . Esquevin, J., 1960. *Ann. Agron.*, 11 , 497.
- [9] Le Pluart, L., "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," *Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon* (2002).
- [10] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" *Masson, Tomes 1 et 2*, (1982) 184 et 189.
- [11] Eslinger E., Peaver D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. *Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA* (1988).
- [12] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Developments in Clay Science 1, *Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier* (2006).
- [13] Deng, Y. White, G.N. Dixon, J.B. "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite". *Journal of Colloid and Interface Science*. 250 (2002) 379-393.
- [14] Chih-Wei Chiu, Jiang-Jen Lin. Self-assembly behavior of polymer-assisted clays. *Progress in Polymer Science*. 37 (2012) 406– 444
- [15] Ruellan, A., Deletang, J. Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, *Orstorm, Paris* (1997).
- [16] Mering, J. gonflement, dispersion et hydratation des argiles, *Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles*. 14 (1978) 115.
- [17] EI-Batouti, M., Sadek, O.M., Assaad, F.F. *Colloid and Interface Science*. 259 (2003) 223.
- [18] Belaidi, N. *thèse magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen*, (2010).
- [19] Hand book of clay science. *Édition EL SEVIER*. 1 (2006).
- [20] Wypych, F. Gundappa Satyanarayana, K. Clay Surfaces Fundamentals and Applications. *Édition ELSEVIER* (2004).
- [21] Ravichandran J., Sivasankar, B. *clays and clays minerals*. 45 (6) (1997) 854-858.
- [22] B. Tyagi , Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra. *Spectrochimica Acta Part A*. 64 (2006) 273.

- [23] Murray, H.H. « Applied clay mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», *Chapter 6, Elsevier. Edition (2007)*.
- [24] Shen, Y.H. *Water Research*. 36 (2002) 1107.
- [25] Ojiang, J. Cooper, C. Ouki. S. *Chemosphère*. 47 (2002) 711.
- [26] Rebiai, L. Etude thermodynamique de matériaux frittés à base de kaolin Tamazert, *Thèse de magister. (2006)* 32.
- [27] Yuan, J. Garforth, W.L. Pruet, R.J. Influence of dispersants on the solubility of calcined kaolin, *Applied Clay Sciences*. 13 (1998) 137-147.
- [28] Bundy, W.M. The diverse industrial applications of kaolin, dans : H.H. Murray, Bundy, W. Harvely, C. «Kaolin genesis and utilisation», *Clay Minerals Society. (1993)* 43-74.
- [29] Murray, H.H. Applied clay mineralogy today and tomorrow, *Clay Minerals*, 34 (1999) 39-49.
- [30] Zenasni, M.A., Benfarhi, S., Meroufel, B. Effect of the Degree of Ionization on the Insertion of Polyvinylpyridinium Salts into Bentonite. *Hindawi Publishing, Corporation International Journal of Inorganic Chemistry*. Volume 2011, Article ID 723020, 6 pages.
- [31] Aimin, L.I., Minjuan, XU., Wenhui, LI., Xuejun, W., Jingyu, D. Adsorption characterization of fulvic acid fractions onto kaolinite. *Journal of Environmental Sciences*. 20 (2008).
- [32] Bouras, O. Propriétés adsorbantes des argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. *Thèse de doctorat, université de Limoge. (2003)*.
- [33] Zhang, X., Hong, H., Li, Z., Guand, J., Schulz, L. Removal of azobenzene from water by kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*. 170 (2009).
- [34] Dysli, M. "géologie appliquée à l'ingénierie et à l'environnement B2-2 : Mécanique des sols", *école polytechnique fédérale de Lausanne, 3ème édition (2003)*.
- [35] Bendou, S. "utilisation des argiles pour la décoloration des bains de teinture", *mémoire de Magistère, université M'hamed Bougara de Boumerdes, (2009)*.
- [36] Aimin, L.I. Minjuan, X.U. Wenhui, L.I. Xuejun, W. Jingyu, D. "Adsorption characterizations of fulvic acid fractions onto kaolinite", *Journal of Environmental Sciences*, Vol (20) (2008).
- [37] Granizo, M.L., Varela, M.T.B., Martinez-Ramirez, S., *Journal of Material Science*. 42 (2007) 2934-43.
- [38] Cristobal, A.G.S., *Applied Clay Science*. 49 (2010) 239-46.
- [39] Galan, E., *Applied Clay Science*. 10 (1996) 477-90.
- [40] Jaarsveld, J.G.S., Deventer, J.S.J., Lukey, G.C., *Chemical Engineering Journal*. 89 (2002) 63-73.
- [41] Georges Ekosse. The Makoro kaolin deposit, southeastern Botswana: its genesis and possible industrial applications. *Applied Clay Science*. 16 (2000) 301-320.
- [42] BRINDLEY G.W., SHARP J.H., PATTERSON J.H. AND NARAHARI ACHAR B.N., "Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, I. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite.," *The American Mineralogist*. 52 (1967) 201 - 211.
- [43] Astruc, A. Joliff E., Chailan J.-F., Aragon E., Petter, C.O. Sampaio. C.H. Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamidoamine matrix for coatings. *Progress in Organic Coatings*. 65 (2009) 158-168.
- [44] Alya Charfi, Rym Dhouib Sahnoun, Jamel Bouaziz. Characterization and mechanical properties of phosphate-kaolin clay. *Powder Technology*. 235 (2013) 633-639.

- [45] Nabajyoti Saikia ,Pinaki Sengupta ,Pradip Kumar Gogoi, Prakash Ch. Borthakur. Kinetics of dehydroxylation of kaolin in presence of oil field effluent treatment plant sludge. *Applied Clay Science*. 22 (2002) 93 – 102.
- [46] BOUAZZA Fayza. Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. *Diplôme de Magister, Spécialité: Chimie, Option: Chimie Inorganique et Environnement. Université de Tlemcen, (2012)*.
- [47] Kouloughli Salim. Etude Expérimentale des mélanges sable bentonite. *Thèse Présentée pour l'Obtention du diplôme de Doctorat d'Etat en Génie Civil, Option : Géotechnique Environnementale. Université Mentouri Constantine. (2007)*.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux organo-argileux

1. Introduction

Un matériau composite est constitué de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède. Le but que l'on recherche le plus souvent en substituant un matériau composite à un matériau traditionnel, est pour une même rigidité de structure, un gain de masse appréciable. Un matériau composite est constitué de deux phases :

- La matrice.
- Le renfort ou la charge.

2. Matériaux organo-argileux

2.1. Définition

2.2. Méthode de modification des phyllosilicates

La méthode la plus utilisée pour la modification de l'argile est l'échange cationique. Il y a d'autres méthodes aussi intéressantes tel que : le greffage d'organosilanes [1].

2.2.1. Echange cationique

Le but essentiel de cette méthode est de compatibiliser la montmorillonite avec le polymère et d'augmenter l'espace interfoliaire de la montmorillonite ; elle consiste à substituer les cations compensateurs par des cations souvent utilisés, sont les ions alkylammonium [2].

2.2.1.1. Influence du type d'ion alkylammonium

L'échange cationique est influencé par le type d'ion d'alkylammonium. Précisément, par la longueur de la chaîne carbone, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion.

Un bon échange cationique est attribué d'une augmentation de l'espace interfoliaire, en effet, l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final ; ce qui est lié à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium [3, 4].

2.2.1.2. Arrangement des ions alkylammonium entre les feuillets

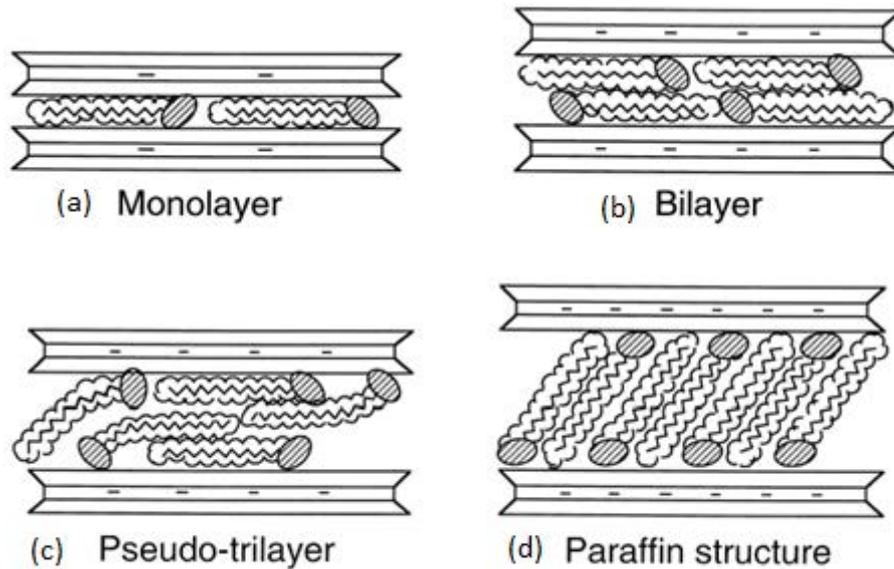


Figure II.1. Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudo-trimoléculaire, d) arrangement paraffinique, d'après lagaly [5].

Le type d'arrangement dans les galeries dépend de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. Suivant la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de la charge du feuillet, les ions alkylammonium peuvent s'organiser en monocouche, bicouche, suivant un arrangement pseudotrimoléculaire ou de type paraffinique, selon la figure II.1 [5].

2.2.1.3. Influence de la structure hôte et du cation compensateur

L'échange cationique des ions modifiants dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC, structure du minéral argileux et la densité de charge de l'argile. La taille du cation compensateur (que l'on veut remplacer) a un effet sur l'échange cationique, plus le cation compensateur est grand et plus fortement chargé il limite l'ouverture des galeries et devient difficilement échangeable. Dans le cas où le cation compensateur est petit, mobile et facilement hydratée, l'échange sera plus facile. Par exemple, les cations K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros ou peu hydratés, engendrent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés). Cependant avec les cations Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20 Angstrom) [6, 7].

2.2.2. Greffage d'organosilanes

Le greffage chimique de l'organosilane sur la montmorillonite est moins répandu. Il consiste à créer des liaisons covalentes entre l'organosilane et la montmorillonite. Après hydrolyse, les silanes rendus silanols à leur tour réagissent avec le groupement hydroxyle de l'argile pour former des siloxanes [1].

3. Mode opératoire

3.1. Produits

3.1.1. 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)

($C_9H_{23}NO_3Si$) 98% est un produit liquide fourni par Sigma Aldrich (Chine). Densité $d=0.946$ g/mL à $25^\circ C$. Masse molaire $M=221,37$ g/mole. Structure est représentée dans la figure II.2

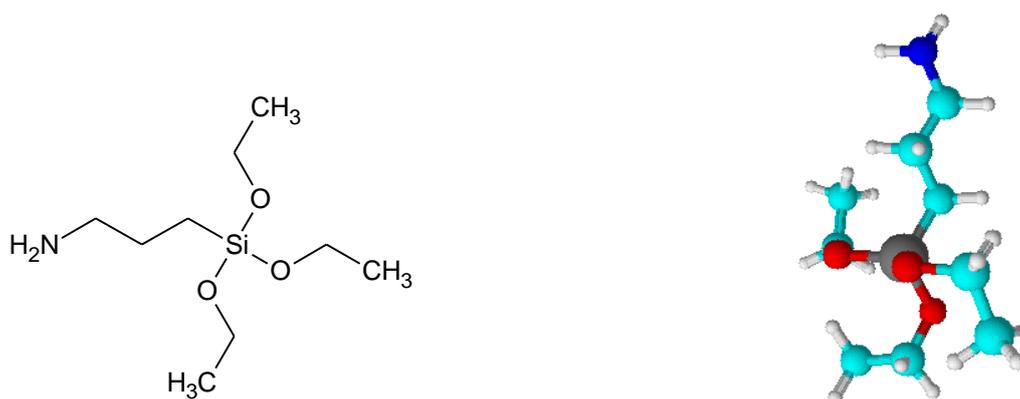
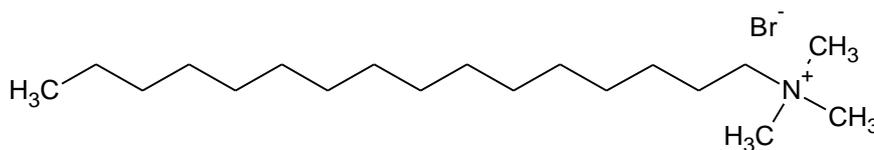


Figure II.2. Structure APTES (Gris : Si, Rouge : O, Bleu : N, Bleu claire : C et Blanc : H)

3.1.2. Bromure d'Hexadécyltriméthyl ammonium (CTAB)

($C_{19}H_{42}BrN$) 98% en poids est un produit solide blanc fourni par Sigma Aldrich (Inde). Masse molaire $M=364,45$ g/mole. Structure est représentée dans la figure II.3.



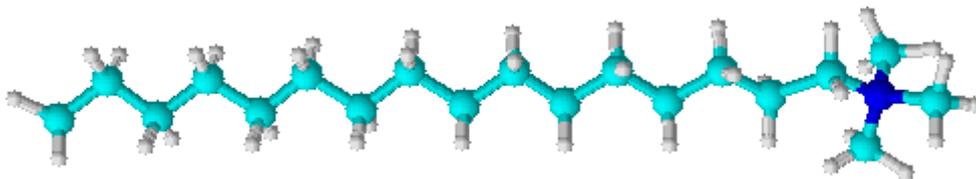


Figure II.3. Structure CTAB (Bleu : N, Bleu claire : C et Blanc : H)

3.2. Procédés de mise en forme des matériaux organo-argileux

3.2.1. Préparation des argiles modifiées par un organosilane (APTÉS)

20 g d'Argiles (Kaolin (K08) ou Maghnite (M13) brute séché à 105 °C) ont été dispersés dans 300 ml de toluène par ultrasons pendant 15 min à l'aide d'un appareil BRANSON 5510 (Figure II.5). Ensuite, 20 ml APTÉS a été ajouté goutte à goutte en agitant vigoureusement. La dispersion a été chauffée à reflux à 100 °C pendant 24 h [8] (Figure II.4).

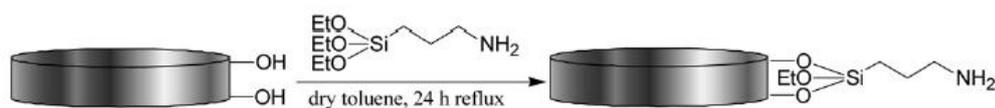


Figure II.4. Fonctionnalisation des argiles brutes avec (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APTÉS) [9]

Les argiles modifiées sont centrifugées par une centrifugeuse EPPENDORF 5702 (Figure II.6) pendant 20 min à 4400 rpm et lavés avec du toluène, puis avec éthanol/eau distillée (75/25% en volume). Le produit a été séché à 105 °C, broyé par un broyeur FRITSCH Pulverisette 9 (1000 rpm/min) (Figure II.7) et tamisé à 80 µm par un tamiseur ENDECOTTS LTD Model EV11 (Figure II.18). Les matériaux composites sont nommés comme suit : Maghnite/APTES (*MS*) et Kaolin/APTES (*KS*).



Figure II.5. Appareil Ultrason (BRANSON 5510).



Figure II.6. Centrifugeuse 5702 EPPENDORF



Figure II.7. Broyeur FRITSCH Pulverisette 9



Figure II.8. ENDECOTTS LTD Model EV11

3.2.2. Préparation des argiles modifiées par un alkylammonium (CTAB)

Les argiles ont été modifiées par réaction d'échange cationique entre le cation organique du CTAB et les cations inorganiques des Argiles (maghnite et kaolin qui ont un CEC de 98mécq/100g et 6.15mécq/100g respectivement). Un montant de 20 g d'argile a été dispersé dans 200 ml d'eau distillée à 80 °C par ultrasons pendant 15 min. 100% en CEC du CTAB, comme un surfactant pour l'argile minérale (5.57g de CTAB pour la maghnite et 0,35 g de CTAB pour le kaolin qui sont calculer par l'équation II.1 [10]), ont été dispersés dans 100 ml d'eau distillée et on verse dans la solution colloïdale chaude argile/eau en agitant vigoureusement pendant 5h à 80 ° C. Le précipité blanc formé a été séparé par centrifugation, lavé à plusieurs reprises avec 200 ml d'eau distillée chaude jusqu'à l'élimination bromure Br^- qui est détecté par la solution de AgNO_3 0,1 N. L'argile modifiée obtenu a été séché pendant 2 jours à 105 ° C puis broyé dans un broyeur pour produire une poudre avec une granulométrie moyenne d'environ 80 μm [11]. Les matériaux composites sont nommés comme suit : Maghnite/CTAB (*MC*) et Kaolin/CTAB (*KC*).

$$f = m_{\text{cation}} / (\text{CEC} \cdot m_{\text{argile}} \cdot M_{\text{cation}} \cdot Z) \quad (\text{II.1})$$

4. Caractéristiques physico-chimiques des argiles modifiées

4.1. Argiles modifiées par un organosilane (APTES)

4.1.1. Analyse par FTIR

La modification des argiles avec APTES a été confirmée par FTIR. Les spectres FTIR du kaolin, bentonite, kaolin modifié et bentonite modifiée sont présentés sur la Figure II.9. La nouvelle bande à 1400 cm^{-1} de l'argile modifiée (dans les deux cas : Kaolin et bentonite)

indique la déformation de $-NH$ et la bande qui se trouve entre 3317 et 3067 cm^{-1} indique l'élongation de $-NH$, ces nouvelles bandes confirment la présence de APTES sur les argiles [12-14]. Ces observations indiquent clairement que la modification de surface d'argile a été réalisée par APTES.

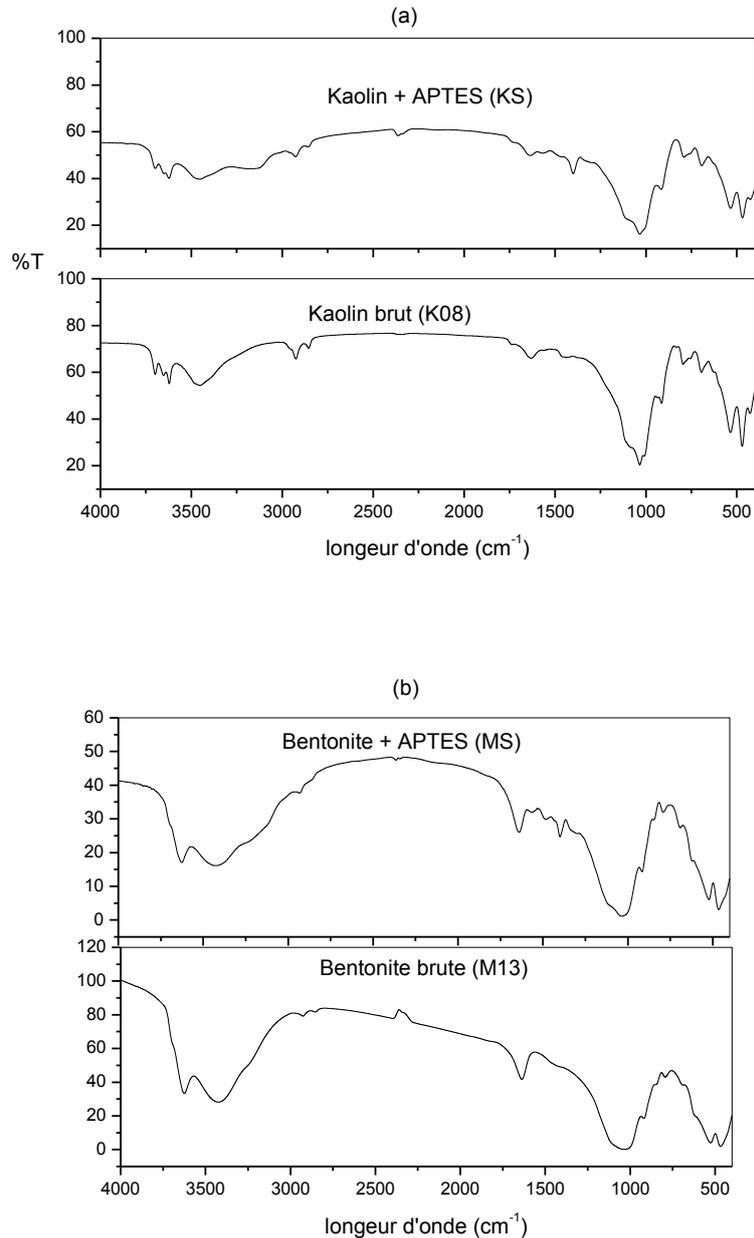


Figure II.9. Spectres infra rouge du kaolin et kaolin modifié par APTES (a), bentonite et bentonite modifiée par APTES (b)

L'interaction argile-APTES peut être schématisé par le mécanisme suivant [15], figure II.10.

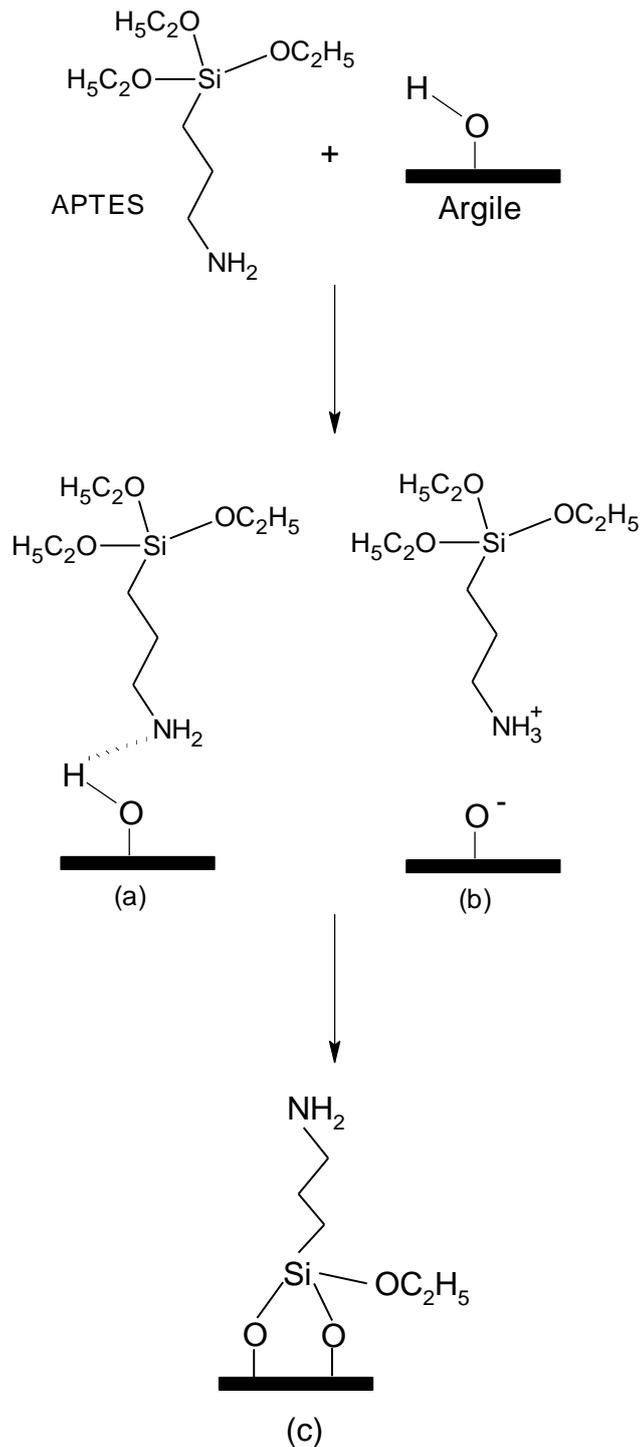


Figure II.10. Différents types d'interaction entre la surface de l'argile et APTES dans le toluène (a) une liaison hydrogène, (b) le transfert de protons et (c) une amine en position haute [15].

4.1.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX pour les deux argiles brutes étudiées et leurs modifications sont présentés sur la Figure II.11.

Le diffractogramme de la figure II.11(b) montre que le greffage d'APTES sur la bentonite n'a pas eu d'effet sur la structure l'argile.

Par contre les diffractogrammes DRX montrent que le kaolin modifié a un pic d_{001} qui a été déplacé vers les petits angles 2θ de $5,96^\circ$ pour le K08 à $4,63^\circ$ pour le KS, ceci se traduit par une augmentation de la distance interfoliaire du kaolin de 1,48 nm à 1,91 nm.

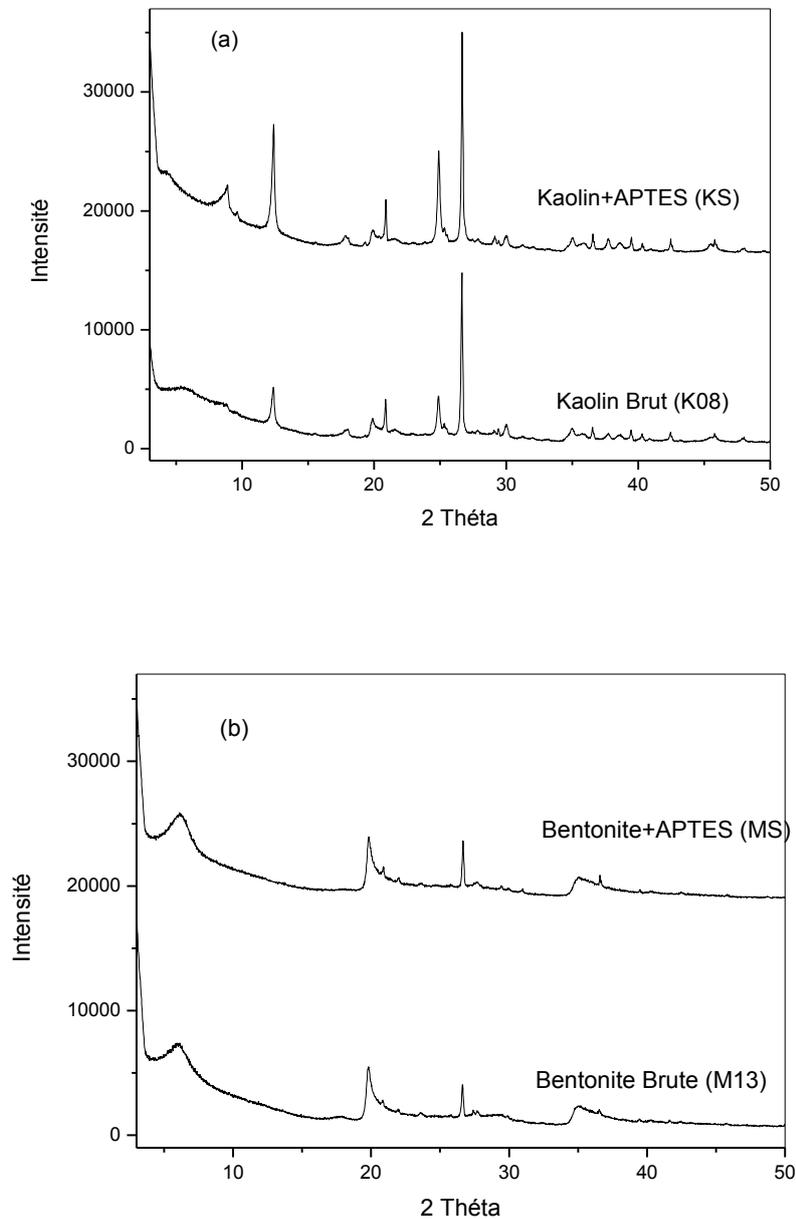


Figure II.11. Diffractogrammes DRX pour Kaolin, Kaolin modifié par APTES (a) et bentonite, bentonite modifiée par APTES (b)

4.1.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB-EDX)

Les images MEB du kaolin modifié et non modifié sont représentées dans la figure II.12, et celles relatives à la bentonite modifiée et non modifiée sont représentées dans la figure II.13.

L'échantillon non modifié (figure II.12(a) et figure II.13(a)) montre qu'il y a une grande surface massique de l'argile brute. Après modification avec 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), les figures II.12(b) et II.13(b) révèlent la présence d'une proportion plus importante de grains à faibles diamètres, et ce comparativement à ce qui est observé dans le cas des échantillons d'argiles brutes. Cela est dû probablement aux cassures générées lors de la modification. Elles révèlent aussi une présence importante de macros pores.

Par analyse EDX nous avons observé qu'il y a une augmentation du pourcentage en poids de l'élément silice (tableau II.1), ceci nous confirme aussi le greffage de APTES sur les surfaces des argiles

Tableau II.1. Le pourcentage du Si des deux argiles brutes et modifiées

Elément	K08	KS	M13	MS
Si (Poids %) $\pm 1\%$	28,71	30,52	35,05	38,86

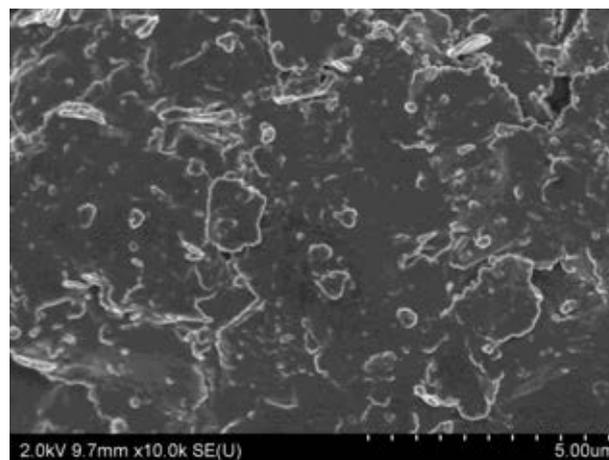


Figure II.12.(a). Planche photographique du kaolin (K08)

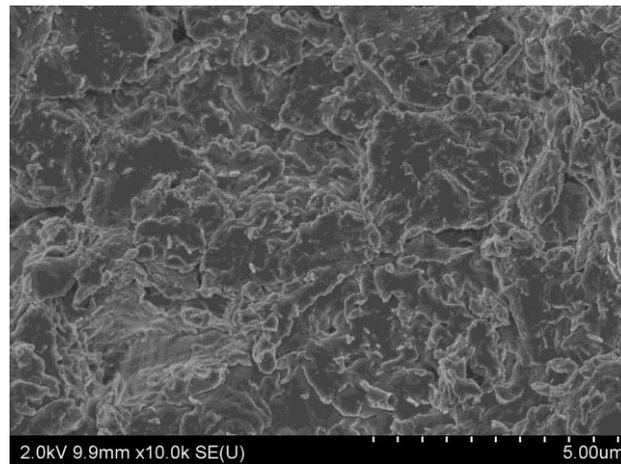


Figure II.12.(b). Planche photographique du kaolin modifié (KS)

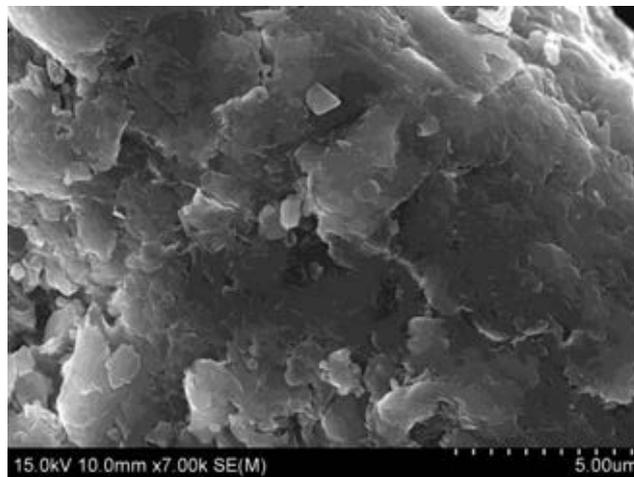


Figure II.13(a). Planche photographique de la bentonite (M13)

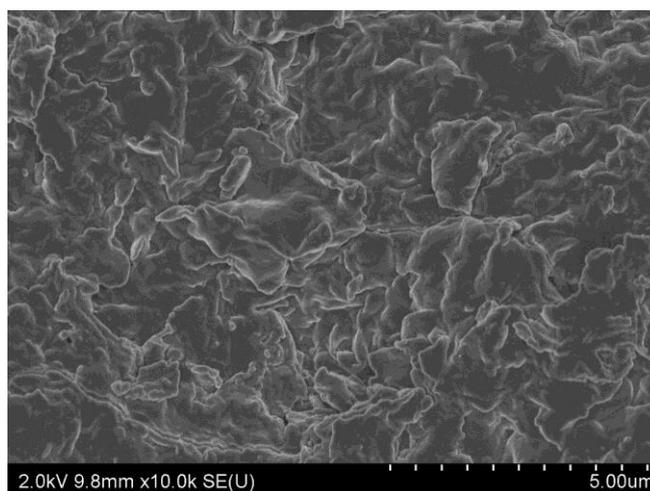


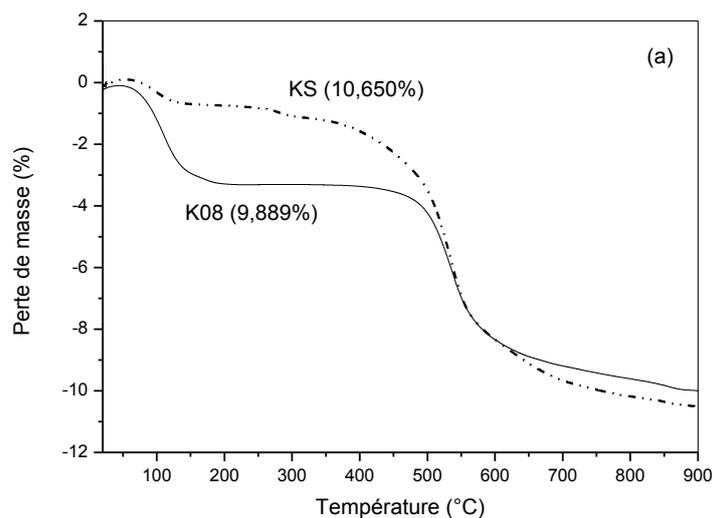
Figure II.13(b). Planche photographique de la bentonite modifiée (MS)

4.1.4. Analyse par thermogravimétrie (ATG)

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur les deux argiles modifiées, de la température ambiante à 900°C, avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹, sous air. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure II.14

L'analyse thermogravimétrique révèle en général que la première perte de masse, observée aux températures inférieures à 250°C et correspondant à la perte d'eau et APTES, est moins importante pour les échantillons d'argiles organiques que pour l'argile brute. Par contre la deuxième perte de masse aux températures supérieures à 250°C est plus importante pour les argiles organiquement modifiées que pour les argiles brutes. De plus, la perte de masse enregistrée sur le kaolin (K08) est environ de 9,89% et de 10,65% sur le kaolin modifié (KS). La perte de masse de la bentonite (M13) est d'environ de 12,79% et celle de la bentonite modifiée (MS) est de 14%.

Trois pertes de masse ont été résolues dans les courbes ATG des argiles modifiées par APTES. Le premier dans la gamme de 20-250 ° C qui a été attribué à l'élimination de l'eau absorbée et APTES molécules. La seconde à 250-430 ° C qui a été attribué à l'élimination des fragments azotés lors de la combustion. La perte de masse entre 430 et 900 ° C peut être attribuée à la décomposition des groupes oxyéthyle.



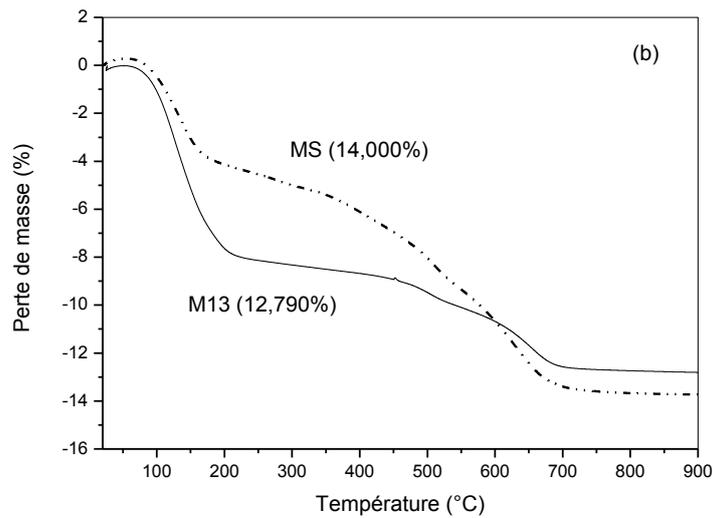


Figure II.14. Thermogrammes du kaolin modifié (KS) (a) et la bentonite modifiée (MS) (b)

4.2. Argiles Modifiées par l'alkyl ammonium (CTAB)

4.2.1. Analyse par FTIR

Sur la Figure II.15, nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans les échantillons (argiles modifiées), confirmant la réalité de l'insertion des molécules de CTAB dans les argiles étudiées. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de cette molécule :

- Les vibrations symétrique et asymétrique de C-H étirement ($-\text{CH}_2$) apparaissent plus fortement à 2850 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} .
- Les bandes situées entre (1400 et 1500 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes CH_3 qui se trouve à 1467 cm^{-1} .
- La bande située vers 3014 cm^{-1} est due aux vibrations de valence des groupes $\text{CH}_3\text{-N}$.
- La bande située vers 1394 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de C-N
- Les bandes caractéristiques de la liaison C-N qui se situent entre 910 et 1000 cm^{-1} (très intense pour les composés de type $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$, sont masquées, dans les complexes inorgano-argiles, par des vibrations de déformation Al-OH (926 cm^{-1}) de l'argile.

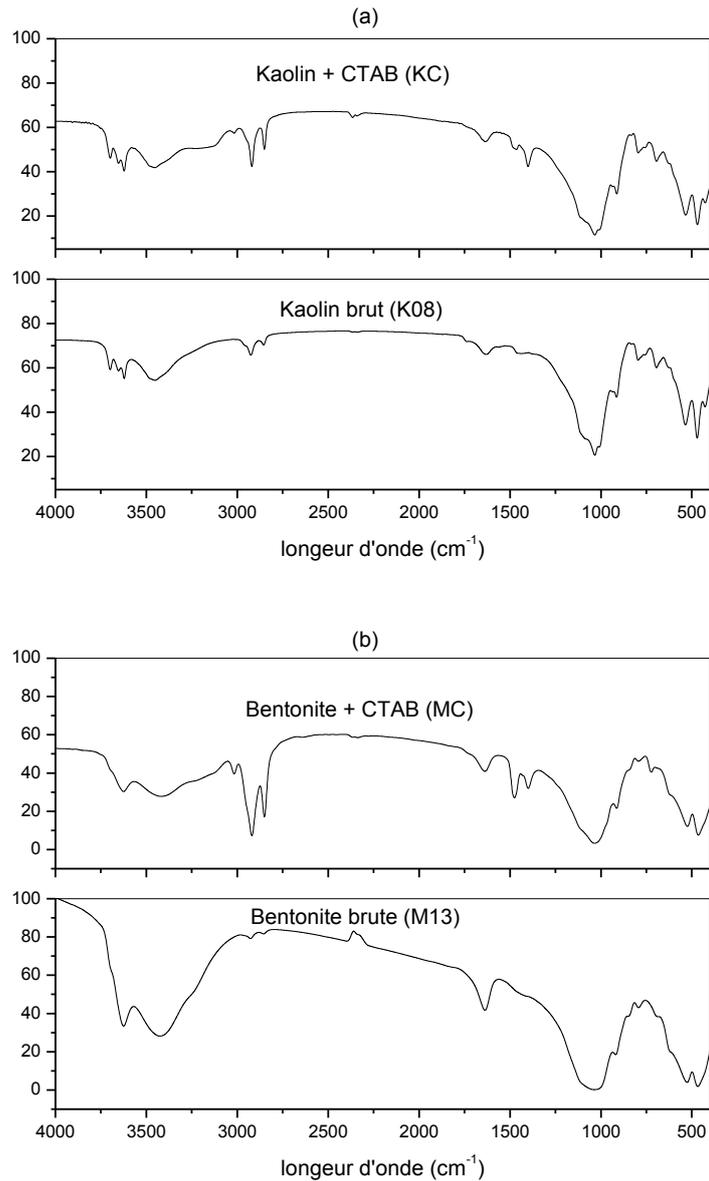


Figure II.15. Spectres infra rouge de l'argile brute et modifiée par CTAB (Kaolin (a) et Bentonite (b))

4.2.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX pour les deux argiles brutes et modifiées étudiées sont présentés sur la Figure II.16.

Les molécules de CTAB qui ont été fixées à la surface du kaolin n'ont pas d'effet sur la structure cristalline de l'argile, c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas obtenu un changement sur les modes de diffraction des rayons X du kaolin après modification de la surface avec CTAB.

Par contre les diffractogrammes DRX montrent que la bentonite modifiée a un pic d_{001} qui a été déplacé vers les petits angles 2θ de $5,61^\circ$ pour le M13 à $4,00^\circ$ pour le MC, ceci se traduit par une augmentation de la distance interfoliaire de la bentonite de 1,57 nm à 2,21 nm.

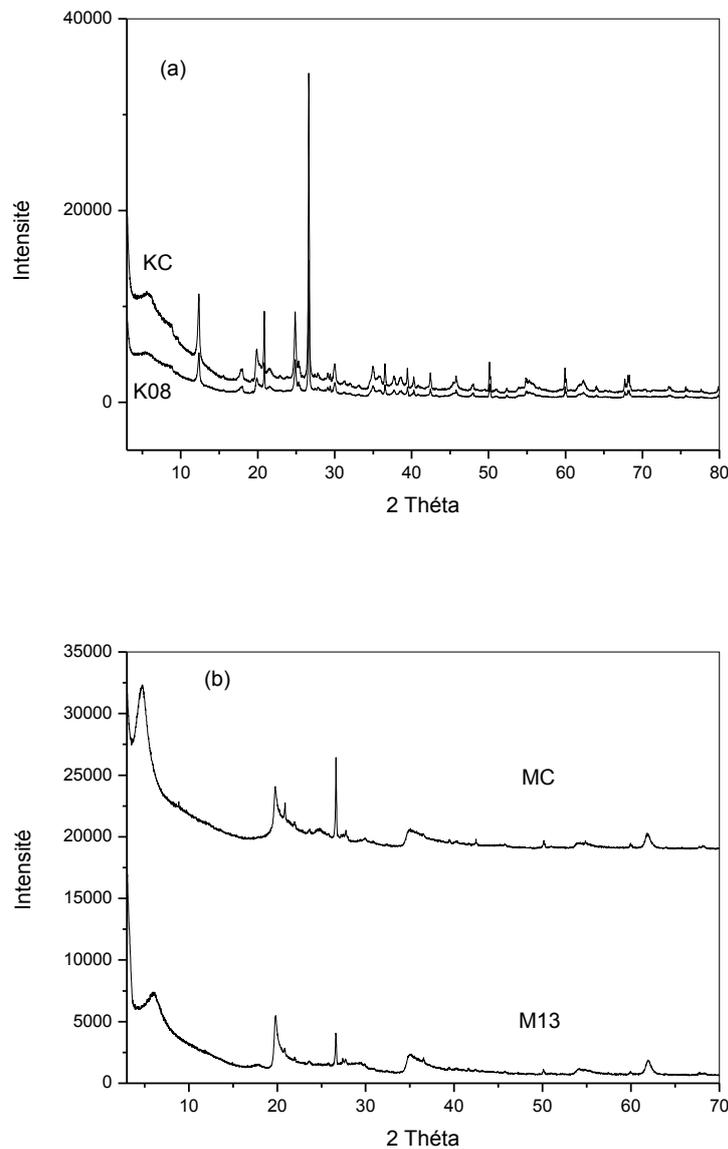


Figure II.16. Diffractogrammes DRX pour Kaolin, Kaolin modifié par CTAB (a) et bentonite, bentonite modifiée par CTAB (b)

4.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB du kaolin modifié (KC) et bentonite modifiée (MC) sont représentées dans la figure II.17(b) et V.18(b) respectivement.

Les images obtenues pour les différentes argiles étudiées avant et après modification par le CTAB, sont présentées sur les figures II.17 et II.18. Une des premières constatations est la différence d'aspect des échantillons avant et après modification, avec le CTAB, dans le cas de la bentonite (Figure II.18) alors que le kaolin (figure II.17) n'a pratiquement pas changé de morphologie où la porosité semble être conservée. Ces résultats sont confirmés par l'analyse DRX et TGA.

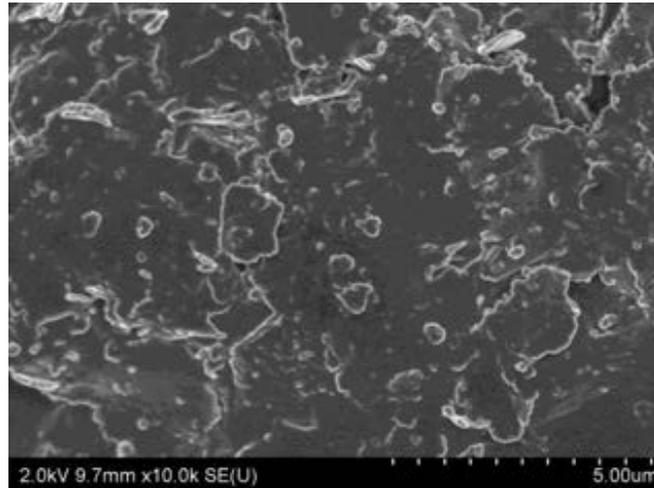


Figure II.17(a). Planche photographique du kaolin (K08)

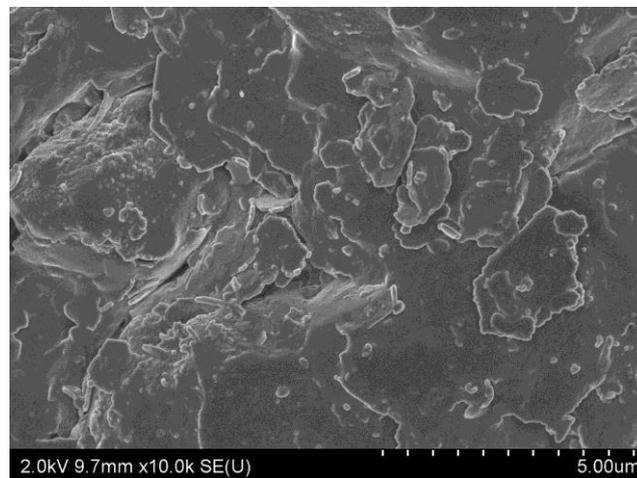


Figure II.17(b). Planche photographique du kaolin modifié par CTAB (KC)

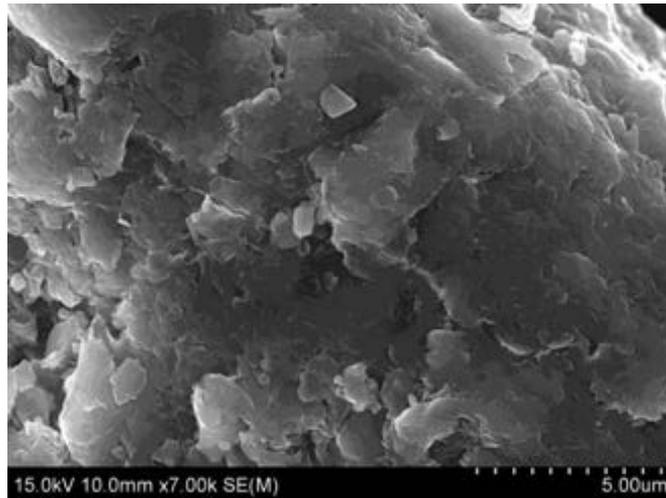


Figure II.18(a). Planche photographique de la bentonite (M13)

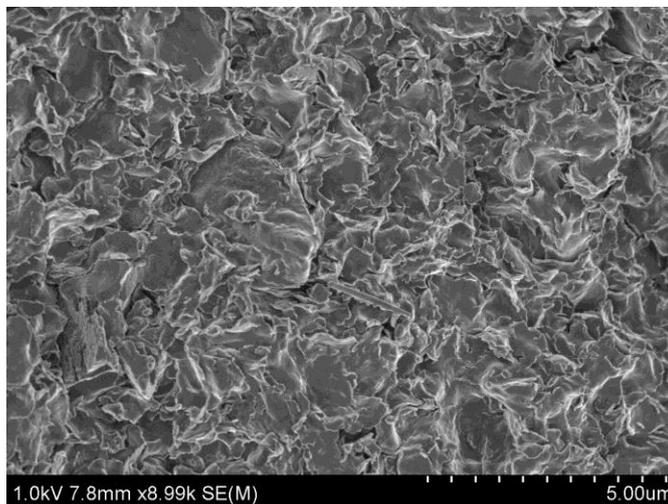


Figure II.18(b). Planche photographique de la bentonite modifiée par CTAB (MC)

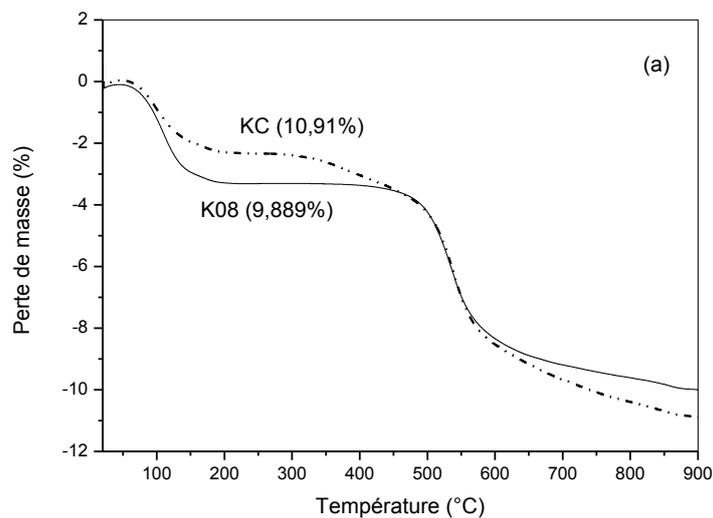
4.2.4. Analyse par thermogravimétrie (ATG)

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur les deux argiles modifiées de la température ambiante à 900°C, avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹, sous air. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure II.19.

Le profil des courbes thermogravimétriques dérivées ATG est presque identique à ceux obtenus sur les argiles modifiées par APTES. Il montre des pertes de masse localisées entre 20 à 270 °C, 270 à 450 °C et 450 à 900 °C.

- La première perte de masse observée, plus importante dans les échantillons des argiles brutes que les modifiées, correspond, en général, au départ de l'eau libre d'hydratation.
- Les argiles modifiées montrent une autre perte de masse très importante vers, 270 °C, laquelle est attribuée à la destruction des molécules de CTAB et au départ du dioxyde de carbone CO₂.
- Nous remarquons également d'autres pertes de masse attribuées à la déshydroxylation. Cette perte de masse par contre aux températures supérieures à 450°C est plus importante pour les argiles organiquement modifiées que pour les argiles brutes. De plus, la perte de masse enregistrée sur le kaolin (K08) est environ de 9,89% et de 10,95% sur le kaolin modifié (KC). Par contre la perte de masse enregistrée sur la bentonite (M13) est environ de 12,79% et de 25,23% sur la bentonite modifiée (MC).

Ces valeurs confirment les résultats de l'analyse DRX où nous avons trouvé que la distance interfoliaire du kaolin n'a pas changer car la pénétration du CTAB était faible environ 1,06%. Par contre il y a un changement considérable pour la distance interfoliaire de la bentonite modifiée qui s'explique par la grande pénétration du CTAB qui est égale à 12,44%.



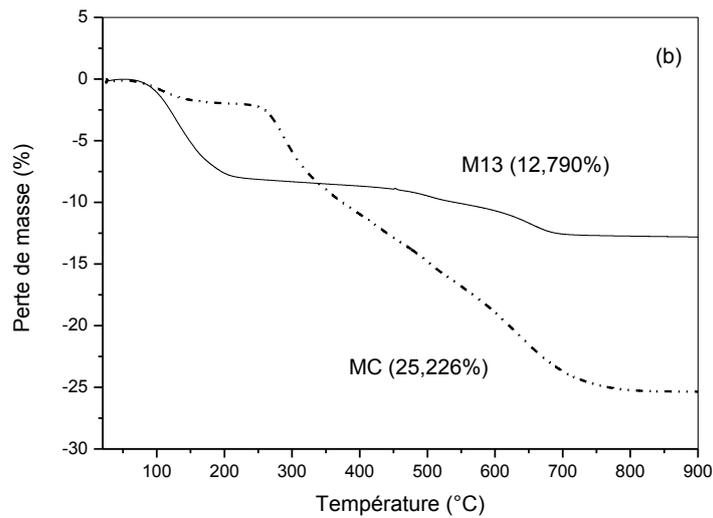


Figure II.19. Thermogrammes du kaolin brut et modifié (a) et la bentonite brute et modifiée (b)

5. Conclusion

Nous remarquons, dans le tableau II.2, que la modification du kaolin par APTES fait augmenter la distance interfoliaire, la perte de masse et la quantité du Si. Par contre la modification par CTAB n'influe pas sur la distance interfoliaire et le pourcentage du Si mais elle fait augmenter la perte de masse.

La modification de la bentonite par CTAB fait augmenter la distance interfoliaire et la perte de masse. Par contre la modification par APTES n'influe pas sur la distance interfoliaire, mais elle fait augmenter la perte de masse.

Nous constatons que l'adsorption du CTAB sur les deux argiles est plus importante que l'adsorption du APTES, et aussi l'adsorption des deux molécules organiques (APTES et CTAB) sur la bentonite est grande par rapport au kaolin.

Tableau II.2. Comparaison des résultats (d_{001} , perte de masse et Si%) entre le kaolin et la bentonite modifiées par APTES et CTAB.

	Distance d_{001} (nm)			Perte de masse (%)			Si (%) $\pm 1\%$		
	Brute	Modifiée par APTES	Modifiée par CTAB	Brute	Modifiée par APTES	Modifiée par CTAB	Brute	Modifiée par APTES	Modifiée par CTAB
Kaolin	1,48	1,91	1,48	9,889	10,650	10,947	28,71	30,52	29,54
Bentonite	1,57	1,57	2,21	12,79	14,000	25,226	35,05	38,86	34,28

Références

- [1] Le Pluart, L., "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," *Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon* (2002).
- [2] Wilkie, C. Zhu, A. J. Uhl, F. How do nanocomposites enhance the thermal stability of polymers? *Polymre perprint*. 42 (2001) 392.
- [3] Pinnavaia, T.J. Lan, T. Karivatna, P.D. Wang, Z. Shi, H. clay-reinforced epoxy nanocomposites :Synthesis, properties and mechanism of formation. *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering*. 74 (1996) 117-118.
- [4] Zilg, C. Muelhaupt, R. Finter, J. Morphology and toughness/ stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride cured epoxy resins and layered silicates, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 200 (1999) 661-670.
- [5] Dérivière, M. La bentonite, Les argiles colloïdales et leurs emplois, *Edit: Dunod, Paris* (1943).
- [6] Weiss, A. Organic derivatives of mica-type layer silicates, *Angewandte Chemistry International Edition*. 2 (1963) 134-143.
- [7] Lan, T. Kaniration, P.D. T. J. Pinnavaia, Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxyclay nanocomposites. *Chemistry of Materials*. 7 (1995) 2144-2150.
- [8] Clara Pereira, Sónia Patrício, Ana Rosa Silva, Alexandre L. Magalhães, Ana Paula Carvalho, João Pires, Cristina Freire. Copper acetylacetonate anchored onto amine-functionalised clays. *Journal of Colloid and Interface Science*. 316 (2007) 570-579.
- [9] Ailian Xue ,Shouyong Zhou ,Yijiang Zhao ,Xiaoping Lu, Pingfang Han. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite. *Applied Clay Science*. 48 (2010) 638-640.
- [10] Aicha Khenifi, Bouberka Zohra, Bentaleb Kahina, Hamani Houari, Derriche Zoubir. Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*. 146 (2009) 345-354.
- [11] Hala F. Naguib, Mohamed S. Abdel Aziz, Sherif M. Sherif, Gamal R. Saad. Thermal properties of biodegradable poly(PHB/PCL-PEG-PCL) urethanes nanocomposites using clay/poly(ϵ -caprolactone) nanohybrid based masterbatch. *Applied Clay Science*. 57 (2012) 55-63.
- [12] Mary Addy, Bradley Losey, Ray Mohseni, Eugene Zlotnikov, Aleksey Vasiliev, Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand. *Applied Clay Science*. 59-60 (2012) 115-120
- [13] Jianxi Zhu, Peng Yuan, Hongping He, Ray Frost, Qi Tao, Wei Shen, Thor Bostrom, In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 319 (2008) 498-504
- [14] Clara Pereira, Sónia Patrício, Ana Rosa Silva, Alexandre L. Magalhães, Ana Paula Carvalho, João Pires, Cristina Freire, Copper acetylacetonate anchored onto amine-functionalised clays. *Journal of Colloid and Interface Science*. 316 (2007) 570-579.
- [15] Ailian Xue, Shouyong Zhou, Yijiang Zhao, Xiaoping Lu, Pingfang Han. Effective NH₂-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes. *Journal of Hazardous Materials*. 194 (2011) 7-14.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des nanocomposites Biodégradables

1. Introduction

Les premiers nanocomposites, à base d'argile, semblent avoir été réalisés par Blumstein en 1961 par polymérisation de monomères de vinyl intercalés dans de l'argile montmorillonite [1]. Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 qu'ont été publiées les premières études consacrées à l'influence de la taille des renforts sur le comportement mécanique de polymères chargés.

Sumita et al. [2], ont ainsi traité de l'influence positive de l'introduction de silice ultrafine dans des matrices thermoplastiques. A l'issue de ces travaux, il a été démontré que l'effet de renforcement est d'autant plus important que la taille de la charge est faible et que la tension de surface de la matrice est importante. De nouvelles études, plus tard, ont fait apparaître des améliorations dans d'autres secteurs que la mécanique. Il s'agit des propriétés de barrière au gaz, de résistance au feu ou bien encore de résistance aux solvants.

Aujourd'hui, un nouveau regard est porté sur ce type de matériau. Les producteurs de matériaux composites sont conscients de l'importance de la combinaison du rapport longueur/épaisseur du renfort et de la dimension nanométrique d'une des cotes. On sait par ailleurs que des liens très intimes entre la matrice et le renfort peuvent apparaître grâce aux traitements de surface appliqués aux charges, mais aussi pour des raisons structurales parce que ces charges nanométriques approchent l'échelle des macromolécules de polymère. Les interactions entre les particules de charge et la macromolécule polymère sont alors à l'origine de régions contraintes à l'interface charge-matrice qui vont restreindre la mobilité des molécules de polymère. Avec un grand nombre de nanoparticules, il est donc possible d'obtenir un pourcentage cumulé de polymère contraint important, pouvant facilement atteindre 50% de la totalité de la matrice.

Les recherches relatives à l'influence des particules submicroniques se sont ensuite portées vers d'autres charges comme les nanoparticules d'argiles synthétiques, les whiskers et microfibrilles de cellulose, les nanotubes et nanofibres de carbone, ...

Actuellement, les recherches se portent beaucoup sur deux freins au développement de ce type de matériau :

- la maîtrise de la dispersion des charges - qui passe par la mise au point d'agents de traitement de surface des particules,
- le développement de techniques et méthodes d'élaboration performantes permettant la production de ces matériaux dans des gammes de prix acceptables.

Les nanocomposites correspondent à des matériaux pour lesquels l'un des constituants, au moins, présente une dimension linéique inférieure à 100 nm. Ce domaine a mobilisé l'attention et l'imagination des communautés scientifiques et industrielles au cours des dernières années. Au-delà de l'impulsion engendrée par les nanocomposites, de nombreuses opportunités ont été entrevues pour surmonter les limitations des microcomposites traditionnels. La recherche, dans ce domaine, a littéralement explosé en raison de l'attrait intellectuel provoqué par l'organisation à l'échelle du nanomètre et en raison des innovations techniques. Ces dernières permettraient la conception de nouveaux matériaux et de nouvelles structures présentant des flexibilités sans précédent, des améliorations des propriétés physiques et occasionneraient un impact industriel important.

Notion de nanoparticule : On parle de nanoparticules pour des charges dont l'une au moins des dimensions est de l'ordre du nanomètre ou de quelques dizaines de nanomètres et qui vont, une fois introduites dans une matrice, apporter des propriétés particulières au matériau.

Parmi ces charges se trouvent :

- les particules de silice colloïdale, sphériques, qui peuvent présenter un diamètre d'une dizaine de nanomètres (fumées de silice),
- les feuillets de montmorillonite (argile) dont l'épaisseur est d'environ 1nm,
- les whiskers (recherche) et les microfibrilles de cellulose, dont le diamètre est lui aussi d'une dizaine de nanomètres et la longueur moyenne d'environ 1µm,
- ainsi que d'autres formes minérales comme les feuilles de graphite exfolié, les nanotubes de carbone, les charges d'alumine, des additifs pour huiles (teflon...), des micas exfoliés...

2. Etat de l'art sur les Nanocomposites

2.1. Constituants des nanocomposites

Les composites sont par définition des matériaux constitués d'au moins deux phases : l'une continue appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers l'autre phase : le renfort appelé ainsi car sa présence permet, en général, d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté,...) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre ces propriétés élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre [3].

2.1.1. Matrice

Contrairement aux composites traditionnels, les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères :

- Les thermoplastiques (PP, PS, PA, PVC, PC, PMMA..)
- Les thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...)
- Les élastomères,

L'ensemble des combinaisons matrice-charge définit par conséquent un champ potentiel de développement extrêmement large.

2.1.2. Renforts

Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : les charges et les fibres.

Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

Parmi, les renforts utilisables dans les nanocomposites, on trouve principalement:

- La silice,

- Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile),
- Les microfibrilles et whiskers de cellulose,
- Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles...).

La silice est la charge qui a été étudiée la première à l'échelle submicronique mais ce sont les nanocomposites à base de montmorillonite qui devraient être le plus amenés à se développer prochainement en raison d'un bon bilan technico-économique (on pourrait supposer un prix pour un nanocomposite polyoléfine chargé de montmorillonite à 15 F/kg). Les charges métalliques semblent être, à l'heure actuelle, trop difficiles à élaborer à l'échelle submicronique pour pouvoir les envisager comme renforts de nanocomposites. D'autres charges, et notamment des argiles synthétiques comme les fluorohectorites, les nanotubes de carbone ou les whiskers de cellulose, sont encore actuellement en cours de pré-développement.

On n'utilise généralement que 10% à 15% de charges en masse pour des raisons de coûts mais surtout parce que, dans le cas des argiles notamment, la viscosité augmente de manière très importante avec le taux de charges.

2.2. Classification des nanocomposites suivant la matrice

Il existe de nombreuses définitions du terme nanocomposite. Une caractéristique reste cependant commune : la taille nanométrique du ou des renfort(s) dans la matrice.

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [4], alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique. Pour ces premiers, les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et savoir-faire) intervenant dans les polymères nano et plus particulièrement ceux utilisant des charges de type argile seront discutés plus dans le détail dans la prochaine partie.

Les procédés de fabrication des composites à matrice métallique s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour

metal-matrix composites se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

2.3. Propriétés attendues des nanocomposites

Par introduction des nanocharges, les propriétés avantageuses d'un nanocomposite comparées à celles d'un polymère renforcé par des charges conventionnelles ont été démontrées [5-7]. En effet, les nanocharges présentent l'intérêt de conférer une grande surface d'échange avec la matrice pouvant atteindre une valeur de 700 m²/g lorsque la dispersion est optimale.

Par conséquent, différentes améliorations du comportement physique des polymères peuvent être alors attendues et ceci pour de faibles taux de charges (quelques %). Tout d'abord, la dimension nanométrique des renforts étant inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible, la transparence du polymère est maintenue si la dispersion des particules à l'échelle unitaire est obtenue.

De nombreux travaux mentionnent l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères après introduction des nanocharges. Le couplage entre la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforçante, et permet des améliorations des propriétés de traction et de dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observée avec l'augmentation du facteur de forme des particules [7]. A titre d'exemple, les whiskers de cellulose dont le facteur de forme peut atteindre 100 présentent un seuil de percolation à 1% (v/v).

Une augmentation de la tenue thermique des nanocomposites est également constatée grâce à la diminution de la mobilité des chaînes des polymères en interaction avec la surface des nanocharges. La température de déformation sous charge peut être considérablement augmentée et par conséquent les températures d'utilisation du nanocomposite sont considérablement accrues. Ainsi, l'usage du nanocomposite est tout à fait approprié pour les pièces soumises aux températures auxquelles les polymères ordinaires se ramollissent et perdent toutes leurs propriétés mécaniques.

Les nanocharges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion de gaz [8]. En effet, la dispersion des nanocharges à l'échelle unitaire augmente la tortuosité du chemin de diffusion des molécules de gaz ou de solvant. Par exemple, dans le cas d'un

nanocomposite polyamide / argile, l'addition de seulement 2 % d'argile diminue de moitié le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau. La même évolution de la perméabilité à l'hélium et à l'oxygène est observée [9]. De la même façon, la perméabilité du poly (ϵ -caprolactame) a été réduite en introduisant 4.8% en volume de silicate [10].

2.4. Procédés d'élaborations des nanocomposites

Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice.

En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc.). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Ces types d'interactions conduisent par exemple les nanotubes de carbone à s'agglomérer en fagots. De la même façon, ces interactions, plus particulièrement d'attraction anioniques dans le cas des feuillets de montmorillonite, maintiennent ces feuillets stables créant ainsi un espace inter feuillet hautement hydrophile empêchant la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques bien souvent hydrophobes. Il est donc, la plus part du temps, nécessaire de « prétraiter » les nanocharges en utilisant des agents de comptabilisation (greffages chimiques) ou des surfactants pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit. Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont :

- le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant)
- le mélange dans le polymère fondu,
- la polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules,

2.4.1. Mélange direct en solution

La voie directe, qui consiste à mélanger la matrice polymère avec les phyllosilicates sans aucun changement dans le procédé existant, semble la méthode la plus simple pour obtenir un polymère nanocomposite.

Cette méthode, dont le procédé est schématisé sur la Figure III.1, consiste à préparer d'une part le polymère en milieu solvant selon son procédé habituel, et d'autre part une dispersion d'argile dans ce même solvant. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite. Cette méthode d'élaboration est surtout utilisée pour les films. L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets.

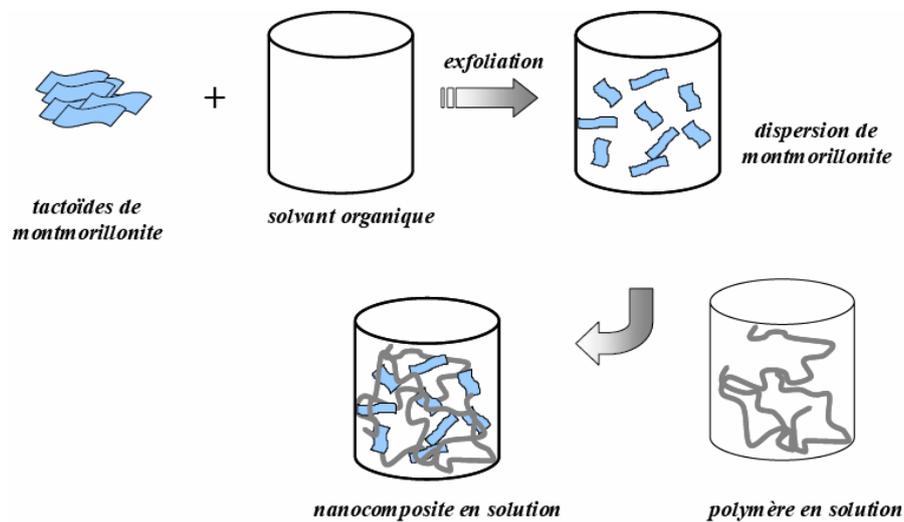


Figure III.1. Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires.

Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly(alcool vinylique) [11], le poly(oxyde d'éthylène) [12,13], la poly(vinylpyrrolidone) [14] et l'acide polyacrylique [15]. L'intérêt, dans les cas cités, est que la dispersion de l'argile (une montmorillonite-Na) est directement possible sans avoir recours à la modification de l'argile. En effet, cette charge se disperse totalement dans l'eau distillée. En revanche, la forte interaction qui existe entre les macromolécules et les feuillets d'argile aboutit, dans de nombreux cas, à la réaggrégation des feuillets d'argile.

C'est le cas pour le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) [12] et la poly(vinylpyrrolidone) [14] ; en revanche, dans le cas du poly(alcool vinylique) [11], la distribution colloïdale reste préservée.

Malheureusement, cette technique est inappropriée en milieu industriel, car l'emploi de grandes quantités de solvant est source de nombreux problèmes.

2.4.2. Mélange dans le polymère fondu

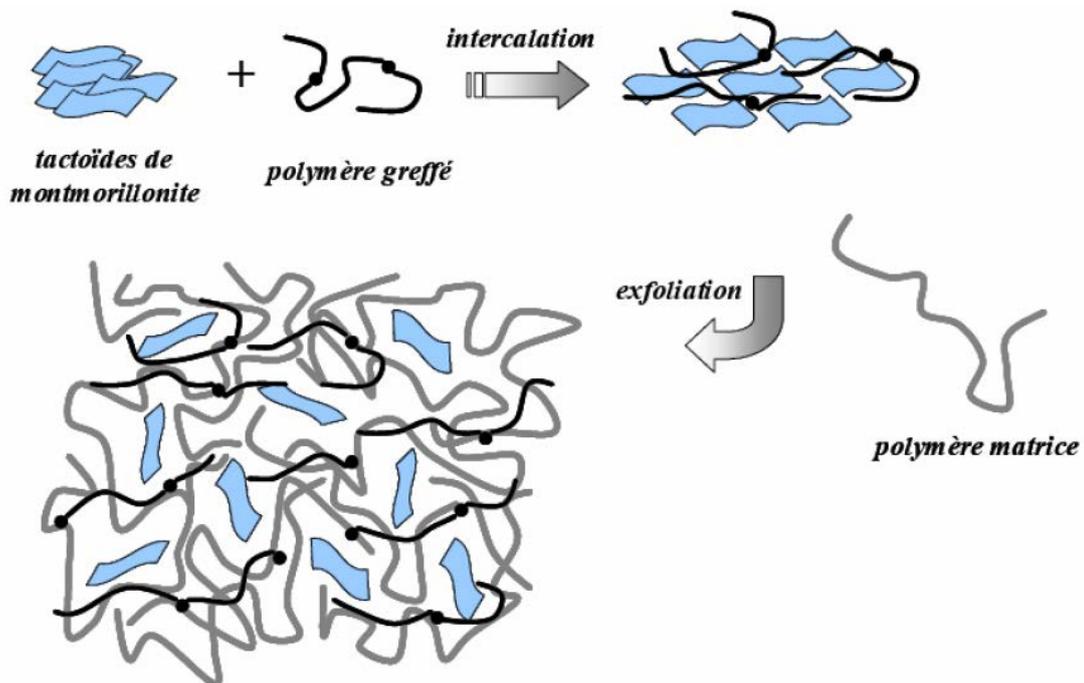


Figure III.2. Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse.

Cette méthode s'apparente à la voie directe en solution mais le milieu a cette fois une haute viscosité. C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère – nanocharges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent compatibilisant, qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé. La Figure III.2 schématise la voie dite « fondu » pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire avec pour agent compatibilisant un polymère greffé.

Le processus d'intercalation par la fusion a été expérimenté pour la première fois en 1993 par Vaia et al [16]. Il s'agit de mélanger un thermoplastique fondu avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est

ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère matrice, aboutissant à la formation d'un nanocomposite [17, 18].

Afin de disperser les charges, un cisaillement doit être appliqué dans le fondu grâce à des mélangeurs ou des disperseurs. En général des agitateurs à haute vitesse sont utilisés. Mais pour certaines applications des extrudeuses, des broyeurs à billes ou des calandres peuvent être nécessaires en raison de la très haute viscosité des mélanges.

L'identification du rôle de la température de mélange et de la masse moléculaire de la matrice a été proposée dans le cas du polystyrène par Vaia et al [19], grâce à une étude de cinétique d'intercalation par suivi de l'évolution de l'intensité des pics de diffraction de l'argile. Une élévation de température tout comme une diminution de la masse moléculaire augmente la cinétique de l'intercalation.

L'intercalation par mélange à l'état fondu est maintenant appliquée à de nombreuses matrices polymères. On peut citer, par exemple, le polypropylène (PP). Cependant, une intercalation directe du PP n'a pu être obtenue qu'à partir d'une argile modifiée. Du fait de la polarité de la matrice polymère, l'interaction avec l'argile modifiée n'est pas suffisante pour obtenir l'intercalation. Les solutions généralement adoptées sont soit l'utilisation d'un PP greffé par de l'anhydride maléique (PP-MA) ou des groupes hydroxyles (PP-OH) [20], soit l'emploi d'un copolymère PP/PP-MA [21]. L'intercalation par mélange à l'état fondu a été obtenue avec succès avec d'autres types de matrices telles que le polyamide 6 [22], le polyamide 11 [23], les copolymères comme le poly(styrène- β -butadiène) (SBS) [24] ou encore les élastomères [25].

2.4.3. Polymérisation *in-situ*

La polymérisation *in-situ* a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6 [26]. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode est décrit sur la Figure III.3. Après avoir laissé gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation, en général par voie thermique.

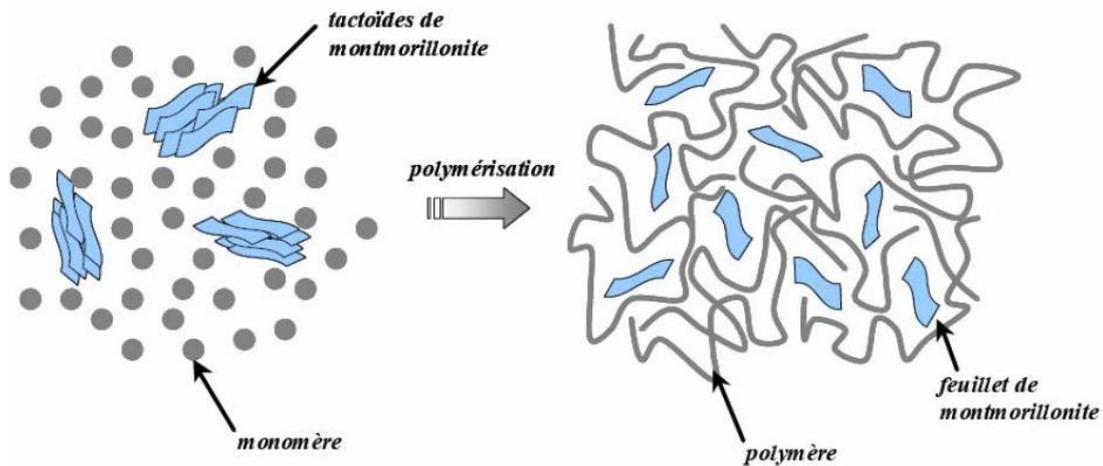


Figure III.3. Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire

La difficulté est de maîtriser la polymérisation dans l'espace intermédiaire. La force motrice de la polymérisation in situ dépend de la polarité des molécules de monomère. L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant ainsi le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile. Cela permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation.

Le travail effectué sur le polyamide 6 (PA 6) par les laboratoires de Toyota [27, 28] a débuté par l'étude du gonflement de la montmorillonite par le monomère, ϵ -caprolactame, après échange ionique de la montmorillonite-Na par un ω -acide amine. Les résultats de diffraction des rayons X montrent que la position du pic est extrêmement sensible à la longueur de la chaîne alkyle du cation alkylammonium. Un nombre de carbones de la chaîne alkyle supérieur à 12 assure une bonne polymérisation de l' ϵ -caprolactame. La caractérisation de la morphologie, par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission, montre que l'exfoliation a lieu jusqu'à un taux de charge de 15 % en masse. Des études par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire [29] établissent que les macromolécules de polyamide 6 sont liées fortement à la montmorillonite par l'intermédiaire de l'acide aminé ayant amorcé la polymérisation. Par la suite [30], la possibilité d'utiliser la polymérisation *in situ* dans le cas du PA 6, sans avoir recours à une argile modifiée, le monomère s'intercalant alors directement dans la montmorillonite-Na dans l'eau en présence d'acide, a été mise en évidence.

La méthode précédente a été transposée avec succès au cas du polyamide 12 [31], mais également au cas de la poly(caprolactone) (PCL) [32, 33] dont le monomère présente une structure cyclique quasi identique à celle du ϵ -caprolactame. La polymérisation *in situ* est également utilisée avec succès dans le cas de polymères amorphes, comme le polystyrène [34-36].

2.5. Matériaux lamellaires

Les matériaux « lamellaires » forment une classe spéciale de composés. La morphologie et la structure cristalline des composés lamellaires confèrent à ces matrices des propriétés physicochimiques bien spécifiques dont l'étude est intéressante tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Afin de rendre compte des variations des propriétés physicochimiques des structures lamellaires, trois classes de composés ont été définies par S. Solin [37] en fonction de l'épaisseur des feuillets et donc de leur rigidité.

Les composés du groupe I possèdent une seule couche d'atomes par feuillets, et présentent donc une grande flexibilité. Le graphite et le nitrure de bore figurent parmi ces matériaux.

Le groupe II rassemble les composés dont les feuillets sont généralement constitués par trois plans d'atomes ; les distorsions des feuillets sont donc plus difficiles. Dans cette catégorie se retrouvent par exemples les matériaux-hôtes comme les dichalcogénures métalliques MS_2 ($M = Mo, Ti$) [38-40], $FeOCl$ [41], $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [42-44] et MoO_3 . [45, 46]. Pour insérer les macromolécules entre les feuillets inorganiques, les techniques les plus courantes sont la précipitation de ces derniers ou leur réorganisation (après exfoliation complète) dans une solution contenant les macromolécules [38, 39], l'intercalation directe des macromolécules préformées [40, 46-49] ou encore la « redox intercalative polymerization » (ou RIP) au cours de laquelle le processus d'intercalation est accompagné de la réduction spontanée du feuillet minéral et de la polymérisation par oxydation du monomère [41, 44, 50, 51]. Le groupe III regroupe les matrices lamellaires possédant des feuillets ayant jusqu'à sept plans d'atomes. Cette importante épaisseur leur confère une grande rigidité. Dans ce groupe se trouvent par exemple les phyllosilicates [52, 53]. Dans cette catégorie on trouve la famille des bentonites et kaolins qui ont été discutés plus dans le détail dans le chapitre I.

2.5.1. Types de nanocomposites argile/polymère

Trois types de nanocomposites (Figure III.4) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés [54]:

- Microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.
- Nanocomposite intercalé : une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
- Nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

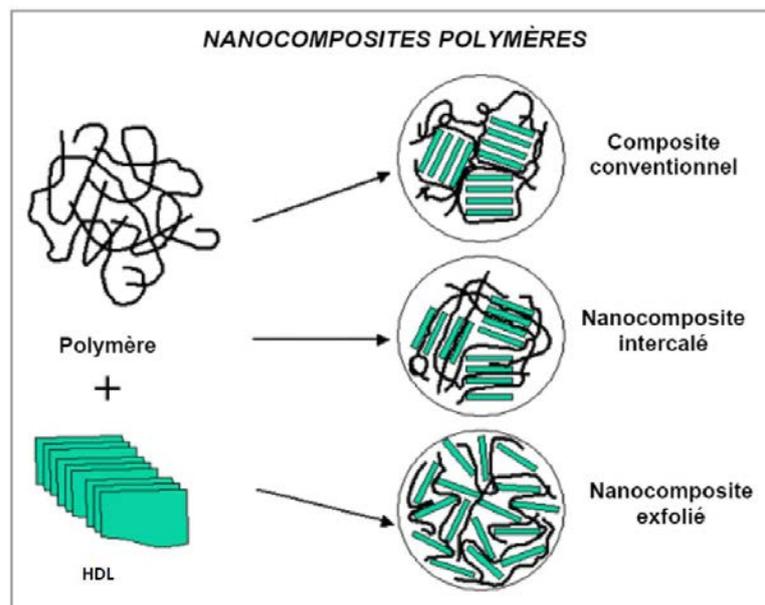


Figure III.4. Différents types de nanocomposites

2.6. Exemples d'applications des nanocomposites polymères

Dans ce paragraphe, nous allons nous focaliser sur quelques usages actuels de nanocomposites, c'est à dire de matrices polymères chargées par des nanoparticules. Ces

matériaux permettent en effet aujourd'hui d'envisager de nombreuses applications dans des domaines très variés [55, 56].

2.6.1. Applications industrielles

2.6.1.1. Optique et optoélectronique

Le Fraunhofer Institut a développé des matériaux polymères hybrides, les ORMOCERS (ORganically MODified CERamicS), à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polycarbonate (PC) qui permettent d'obtenir facilement des réseaux de lentilles de diffraction ou de réfraction [57]. D'autres ORMOCERS hybrides sont aussi sur le marché de la microélectronique en tant que diélectriques, isolants, agents de scellement ou de moulage. Leur très bonne qualité optique permet de réaliser des guides d'ondes sur substrats souples dans des dispositifs optoélectroniques comprenant des transmetteurs et récepteurs pour les télécommunications, des commutateurs thermo-optiques et des coupleurs (Figure III.5) [55].

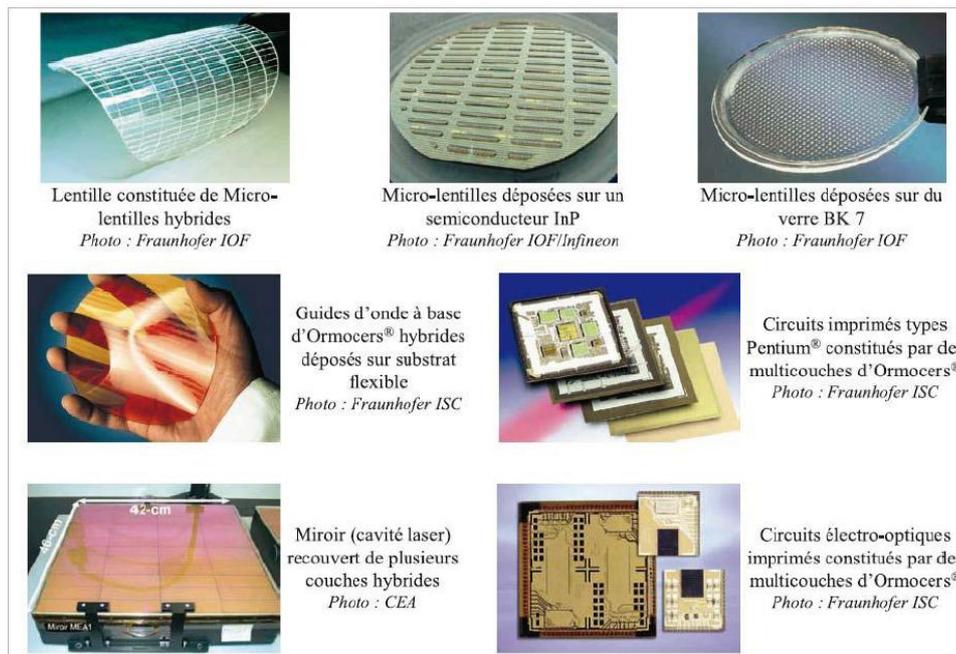


Figure III.5. Quelques matériaux hybrides pour l'optique et l'optoélectronique [55]

Des études récentes au CEA ont aussi permis de développer des revêtements multicouches antirélecteurs hybrides pour cavité de miroir laser (Figure III.5). Ces revêtements polymère-oxyde de métaux de transition sont prometteurs. Ils présentent de bonnes propriétés de réflexion et un seuil d'endommagement à très haut flux laser [55].

2.6.1.2. Eléments de structure

La première application commerciale de nanocomposites dans l'automobile a été introduite par General Motors [58] dans des marches-pieds pour les modèles 2002 des vans GMC Safari et Chevrolet Astro puis dans des baguettes de protection latérale pour les modèles 2004 des Chevrolet Impala (Figure III.6). Les nanocomposites utilisés sont à base d'argile et d'oléfine thermoplastique. Ces matériaux sont à la fois plus légers et plus rigides, moins fragiles à basse température et plus facilement recyclables [58].



Figure III.6. Deux des premières applications commerciales de nanocomposites dans l'automobile : à gauche, les marches-pieds de mini-vans Chevrolet et GMC et à droite, des baguettes de protection latérale [58].

2.6.1.3. Propriétés de barrière chimique

L'addition de faibles quantités de nanoargiles dans des matrices polymères peut augmenter sensiblement leurs propriétés de barrière vis à vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques.

Les balles de tennis Wilson à double noyau (Figure III.7) ont été les premières applications commerciales de revêtements nanocomposites appelés Air D-Fense (barrières vis-à-vis de l'air). Ces balles ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles car elles conservent leur pression initiale et donc leurs propriétés de rebond plus longtemps [59].

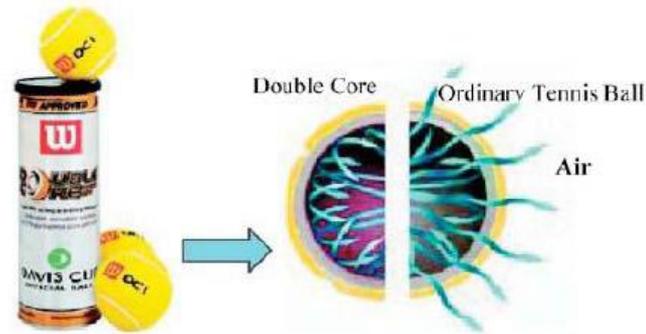


Figure III.7. Revêtement nanocomposite de balles de tennis [55]

Des études réalisées par De Bièvre et Nakamura de UBE Industries montrent une réduction significative de fuite de carburant grâce à un revêtement nanocomposite à base de polymère polyamide et de nanoparticules d'argile. Ce revêtement peut être appliqué dans les réservoirs d'essence, les tubes et les pièces utilisés dans le stockage et le transport du carburant [60].

2.6.1.4. Réduction de l'inflammabilité

L'introduction de nanoargiles (généralement 2 à 5% en poids) dans une matrice polymère retarde aussi sa dégradation par le feu et permet simultanément la formation d'une couche superficielle carbonisée [61, 62]. Cette dernière, à la différence du composite classique, ne se fracture pas lors de la combustion mais croît et aboutit à une nanostructure multicouche de silicate qui augmente les propriétés de barrière et la résistance au feu grâce à un résidu carbonneux. Elle joue le rôle d'un excellent isolant, ralentit et diminue la libération de produits volatiles issus de la combustion du polymère. Les entreprises Gitto et Nanocor ont développé un programme commun pour élaborer des nanocomposites ignifuges à base de nanoparticules d'argile et de polyoléfinés qui offrent une large gamme d'applications industrielles [63].

2.6.1.5. Amélioration de la conductivité électrique

L'intégration de très faibles quantités de nanotubes de carbone ($\leq 0,1$ % en poids) dans une matrice polymère peut améliorer de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique de la matrice tout en conservant ses propriétés intrinsèques telles que la transparence, une faible viscosité ainsi que ses propriétés mécaniques [64]. Une grande variété d'applications utilise des composites à base de nanotubes de carbone comme la dissipation

électrostatique, la peinture électrostatique et le blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI) [65].

2.6.2. Applications biomédicales

Les bio-nanocomposites à matrices polymères sont aussi en pleine expansion [66-68] et nous n'en donnerons qu'un bref aperçu ici. Ces matériaux peuvent être constitués à partir d'une grande variété de biopolymères (polysaccharides, polyesters aliphatiques, polypeptides, protéines, acide polynucléique...) et de charges minérales telles que les couches de silicates (minéraux argileux), d'hydroxyapatite (HAP), de silice et d'autres oxydes métalliques [69]. Les biopolymères sont des composés biocompatibles et biodégradables. Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui se dégradent principalement par hydrolyse ou par des réactions métaboliques [70]. Par conséquent, les bio-nanocomposites à matrices polymères représentent un intérêt pour les technologies biomédicales telles que l'ingénierie des tissus, des os artificiels ou la thérapie génique.

Actuellement en plein développement, les recherches sur les bio-nanocomposites concernent également la transplantation cellulaire (organes artificiels pour le traitement du diabète), les tests diagnostiques (immobilisation d'anti-gènes pour tests immunologiques) et l'imagerie du petit animal [71] (Figure III.8).

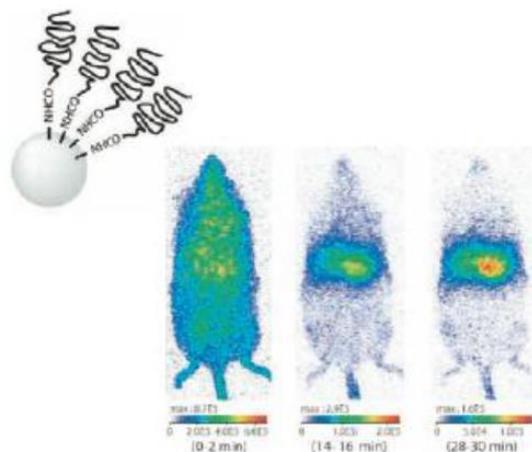


Figure III.8. Nanoparticules hybrides à luminescence retardée utilisables dans l'imagerie du petit animal [71]

L'élément clé de l'imagerie du petit animal est basé sur une nouvelle génération de nanoparticules émettant dans une zone proche de l'infrarouge. Ces nanoparticules peuvent

être optiquement excitées *in vivo* [71]. La durée de leur luminescence peut atteindre plusieurs heures ce qui permet de supprimer le bruit de fond provenant de leur excitation *in situ*, d'améliorer ainsi la détection de ces nanoparticules dans des organes profonds et de suivre en temps réel leurs biodistributions des heures après l'injection.

Dans le domaine cosmétique, des microcapsules incorporant des filtres UV ou améliorant la stabilité de principes actifs sont développées pour la protection et les soins de la peau [55] (Figure III.9).



Figure III.9. Microcapsule hybride à base de silice pour le relargage contrôlé des principes actifs

Pour finir, certains ORMOCERs biocompatibles qui présentent des propriétés similaires au système dentaire, c'est-à-dire, la dureté, l'élasticité et la dilatation thermique, sont utilisés comme des composites de remplissage pour les soins dentaires (Figure III.10). Ces matériaux présentent une rétraction réduite, sont non toxiques et suffisamment opaques aux rayons X. Ils sont faciles à utiliser par les dentistes car ils pénètrent facilement dans la cavité et durcissent rapidement sous l'effet des UV [55].



Figure III.10. ORMOCERs pour des applications dentaires

3. Mode opératoire

3.1. Produits

3.1.1. Acide lactique

(C₃H₆O₃) 85% est un produit liquide fournie par Sigma Aldrich (USA). Densité d=1,21g/mL à 25°C. Masse molaire M=90,03 g/mole. Structure est représentée dans la figure I.16.

3.1.2. ϵ -caprolactone

(C₆H₁₀O₂) 97% est un produit liquide fourni par Sigma Aldrich (USA). Densité d=1,03g/mL à 25°C. Masse molaire M=114,1 g/mole. Structure est représentée dans la figure I.20.

3.1.3. Tin(II) 2-éthylhexanoate ou tin(II) octoate ou stannous octoate (Sn(Oct)₂)

(C₁₆H₃₀O₄Sn) 95% est un produit liquide jaune à température ambiante fourni par Sigma Aldrich (Japan). Densité d=1,25g/mL à 25°C. Masse molaire M=405,12 g/mole. Structure est représentée dans la figure III.11.

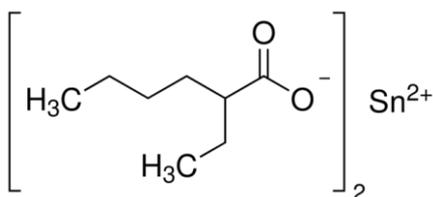


Figure III.11. Structure Sn(Oct)₂

3.1.4. Toluène

(C₇H₈) est un produit liquide fourni par VWR International S.A.S. Densité d=0,867g/mL à 25°C. Masse molaire M=92,14 g/mole. Température de vaporisation est de T_v=11°C.

3.1.5. Dichlorométhane

(CH₂Cl₂) est un produit liquide fourni par CARO ERBA. Densité d=1,32g/mL à 25°C. Masse molaire M= 49,5 g/mole. Température de vaporisation est de T_v=39,3-10,3°C.

3.1.6. *n*-heptane

(C₇H₁₆) est un produit liquide fourni par Fluka. Densité d=1,32g/mL à 25°C. Masse molaire M= 49,5 g/mole. Température de vaporisation est de T_v=39,3-10,3°C.

3.1.7. Poly acidelactique (PLA)

Fourni par Scopus S.A (Merignac, France) se présente sous la forme de granulés sphériques de 3 à 4 mm de diamètre. Il est utilisé sans aucun traitement particulier.

3.1.8. Polycaprolactone (PCL)

(C₆H₁₀O₂)_n est un polymère solide blanc sous forme de granulé qui est fourni par Sigma Aldrich (USA). Sa masse molaire calculée par GPC est de 70000-90000 g/mole.

3.2. Procédés de mise en forme des nanocomposites biodégradables

3.2.1. Préparation des nanocomposites par intercalation du polymère en solution (Méthode 1)

3.2.1.1. Argile/poly(ε-caprolactone)

Introduire 3.5g de PCL dans 100ml de toluene jusqu'à la dissolution complète de PCL (0.5g de PCL soluble dans 5ml de toluene) [72, 73] pendant 4h sous agitation à température ambiante, et on introduit 1.5g d'argile (M13, K08) ou argiles modifiées (MS, KS, MC et KC) 30 % en poids dans 50ml de toluene soumis à des ultrasons pendant 15min. On mélange les deux solutions sous agitation à température ambiante pendant 4h. Les nanocomposites sont centrifugés et lavés avec du toluène. Ensuite, séché à température ambiante pendant 48 h et enfin séché sous vide pendant 24 h.

Les nanocomposites sont nommés comme suit dans le tableau III.1:

Tableau III.1. Nomenclature des nanocomposites préparés à base de PCL par la 1^{ère} méthode :

	M13	K08	MS	KS	MC	KC
PCL	MPCL-1	KPCL-1	MSPCL-1	KSPCL-1	MCPCL-1	KCPCL-1

3.2.1.1. Argile/poly acide lactique

1.5g argiles ou argiles modifiées (30% en poids et séché à 105 ° C) ont été dispersés dans 50 ml de dichlorométhane (CH₂Cl₂) par traitement aux ultrasons pendant 15 min. Ensuite, 3.5g PLA a été dissous par agitation mécanique dans 50 ml de dichlorométhane pour 5h à

température ambiante. Les composites ont été obtenus en mélangeant PLA/CH₂Cl₂ solution avec argile ou argile modifiée/CH₂Cl₂ solution à température ambiante pendant 5h.

Les nanocomposites sont centrifugés et lavés avec du toluène. Ensuite, séchés dans une température ambiante pendant 48 h et enfin séchés sous vide pendant 24 h [74].

Les nanocomposites sont nommés comme suit dans le tableau III.2:

Tableau III.2. Nomenclature des nanocomposites préparés à base de PLA par la 1^{ère} méthode :

	M13	K08	MS	KS	MC	KC
PLA	MPLA-1	KPLA-1	MSPLA-1	KSPLA-1	MCPLA-1	KCPLA-1

3.2.2. Préparation des nanocomposites par mélange fondu (Méthode 2) : Extrusion monovis

Les mélanges précédents vont alimenter une extrudeuse. Celle-ci comporte une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique régulé en température par des systèmes de chauffe et de refroidissement (figure III.12).

La principale fonction de l'extrudeuse est de convoier, de fondre et de mettre en pression, la matière introduite dans la trémie pour qu'elle puisse franchir la filière.

Les étapes de fabrication lors de l'extrusion sont décrites dans la figure III.12. L'état du mélange polymère dans la machine permet de distinguer trois zones :

- la zone d'alimentation, dans laquelle le mélange est entièrement solide et préchauffé,
- la zone d'homogénéisation, dans laquelle coexistent le polymère ramolli et le polymère déjà fondu,
- la zone de compression, dans laquelle la matière est totalement fondue et forcée vers la filière.

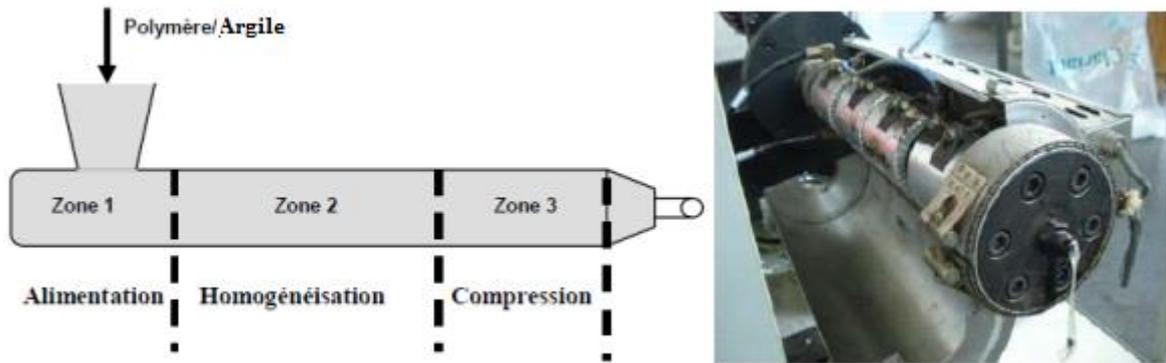


Figure III.12. Principe du procédé d'extrusion [75].

Les températures maximales ont été maintenues entre 175 et 220 °C selon la zone considérée (Tableau III.3), la vitesse de rotation de la vis est fixée à 63 tours / minute et la masse utilisée du mélange Argile/polymère ou Argile modifiée/Polymère est de 6g/14g. Laisser le mélange se refroidir, le broyé et tamisé pour avoir des particules de 80 µm.

Tableau III.3. Températures au sein de l'extrudeuse.

	T min °C	T max °C
Zone 1	165	175
Zone 2	190	200
Zone 3	210	220

Les nanocomposites sont nommés comme suit dans le tableau III.4:

Tableau III.4. Nomenclature des nanocomposite préparé par la 2^{ème} méthode :

	M13	K08	MS	KS	MC	KC
PCL	MPCL-2	KPCL-2	MSPCL-2	KSPCL-2	MCPCL-2	KCPCL-2
PLA	MPLA-2	KPLA-2	MSPLA-2	KSPLA-2	MCPLA-2	KCPLA-2

3.2.3. Préparation des nanocomposites par polymérisation in-situ (Méthode 3)

3.2.3.1. Argile / poly (ϵ -caprolactone)

Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) a été greffé sur la surface de l'argile ou l'argile modifiée par polymérisation en ouverture de cycle de ϵ -caprolactone (ϵ -CL) dans la présence du catalyseur $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, comme indiqué dans la figure III.13. En bref, 57g (0,5mole) de ϵ -caprolactone (ϵ -CL) monomère a été ajouté à 2,0 g d'argile ou argile modifiée dispersé

dans une solution de toluène et enfin on ajoute 0,4 g (10^{-3} mole) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ donc un rapport molaire entre $\epsilon\text{-CL}/ \text{Sn}(\text{Oct})_2$ est de 90/1. La polymérisation a été effectuée à 100°C pendant 24 h. La réaction de polymérisation a été en baissant la température brusquement. Le produit a été lavé plusieurs fois avec du toluène, puis le n-heptane, puis séché sous vide à température ambiante pendant 24 h [73].

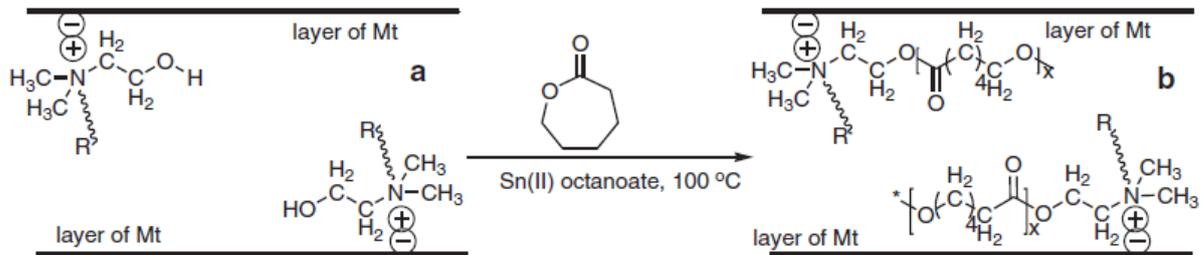


Figure III.13. Les modèles structurels de nanocomposites intercalés : (a) Mt-CTAB et (b) Mt-CTAB-PCL [73].

Les nanocomposites sont nommés comme suit dans le tableau III.5:

Tableau III.5. Nomenclature du nanocomposite à base de PCL préparé par la 3^{ème} méthode :

	M13	K08	MS	KS	MC	KC
PCL	MPCL-3	KPCL-3	MSPCL-3	KSPCL-3	MCPCL-3	KCPCL-3

3.2.3.2. Argile/poly acide lactique

Polyacide lactique (PLA) a été greffé sur la surface d'argile ou argile modifiée par polymérisation de l'acide lactique (LA) en présence de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. En bref, 2g d'argile ou argile modifiée dans 100 ml de dichlorométhane est laissé pendant 15 min sous ultrasons, ensuite on introduit 45g (0.5mole) de monomère LA en agitant pendant 15min, et en fin on introduit 0.4g (10^{-3} mole) de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ en agitant pendant 48h sous température ambiante. Donc le rapport molaire entre LA/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ est de 500/1. Centrifugation, lavage avec de l'eau distillée, séchage à 100°C [76].

Les nanocomposites sont nommés comme suit dans le tableau III.6:

Tableau III.6. Nomenclature du nanocomposite à base de PLA préparé par la 3^{ème} méthode :

	M13	K08	MS	KS	MC	KC
PLA	MPLA-3	KPLA-3	MSPLA-3	KSPLA-3	MCPLA-3	KCPLA-3

4. Caractéristiques physico-chimiques des nanocomposites

Nous avons travaillé sur deux types de polymères (polycaprolactone et polylactique acide) pour la préparation des nanocomposites à base d'argile (voir la figure III.14) en adoptant trois méthodes de synthèses différentes (le mélange direct en solution, le mélange à l'état fondu et la polymérisation in situ).

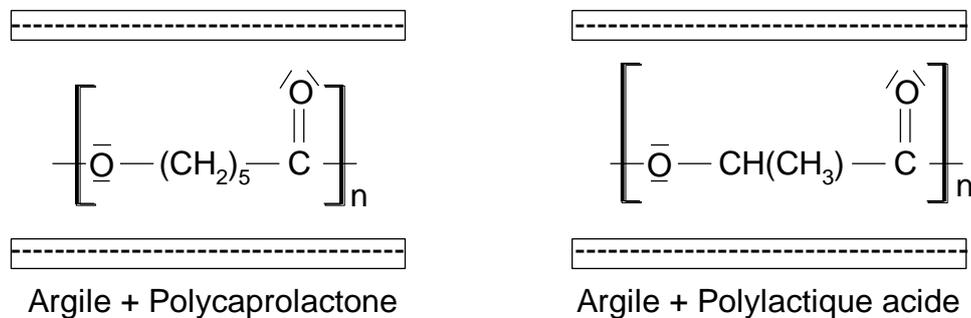


Figure III.14. Schémas Structurel des polymères dans les argiles

4.1. Caractérisation des nanocomposites préparés par mélange direct des polymères et des argiles (ou argiles modifiées) en solution (Méthode 1).

Nous présentons dans ce travail la synthèse et la caractérisation des nanocomposites-1 formées à partir de l'incorporation en solution de deux différents polymères biodégradables (polyesters) dans différentes argiles brutes et modifiées. La connaissance complète de ce nanocomposite passe donc par une combinaison de techniques d'analyse.

4.1.1. Analyse par FTIR

Les spectres IR des nanocomposites-1 : kaolin brut et modifié avec le PCL sont donnés sur la Figure III.15, kaolin brut et modifié avec le PLA sont donnés sur la figure III.16, bentonite brute et modifiée avec le PCL sont donnés sur la Figure III.17 et en fin bentonite brute et modifiée avec le PLA sont donnés sur la figure III.18.

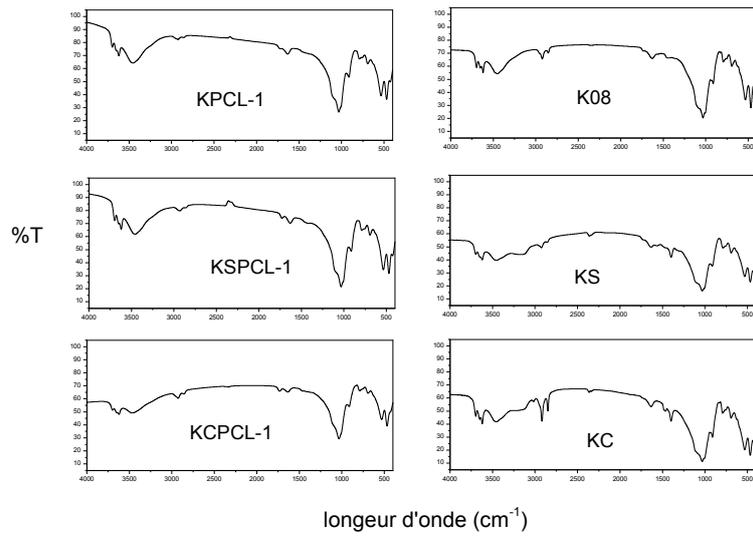


Figure III.15. Spectres infrarouges des nanocomposites-1 (Kaolin brut et modifié avec PCL en solution)

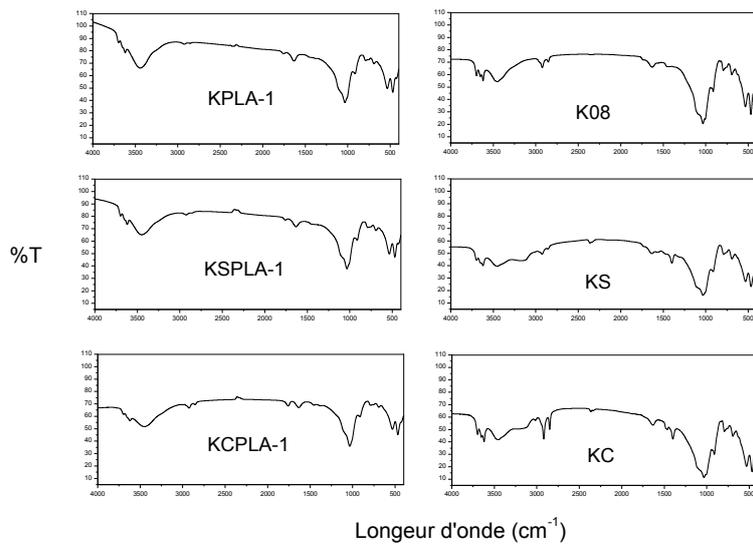


Figure III.16. Spectres infrarouges des nanocomposites-1 (Kaolin brut et modifié avec PLA en solution)

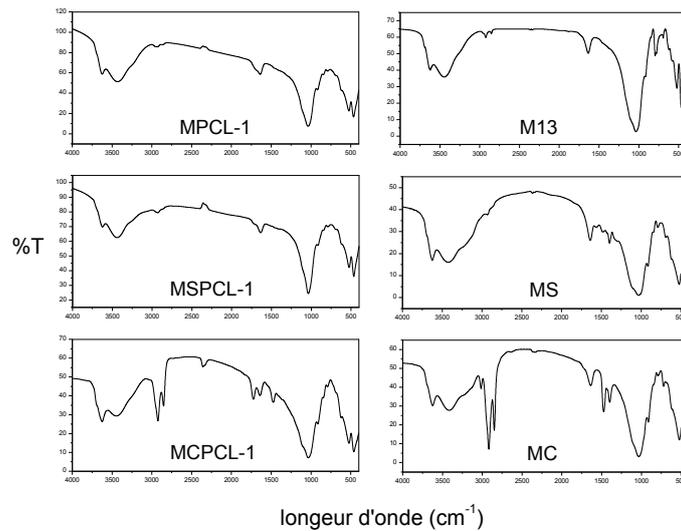


Figure III.17. Spectres infrarouges des nanocomposites-1 (Bentonite brute et modifiée avec PCL en solution)

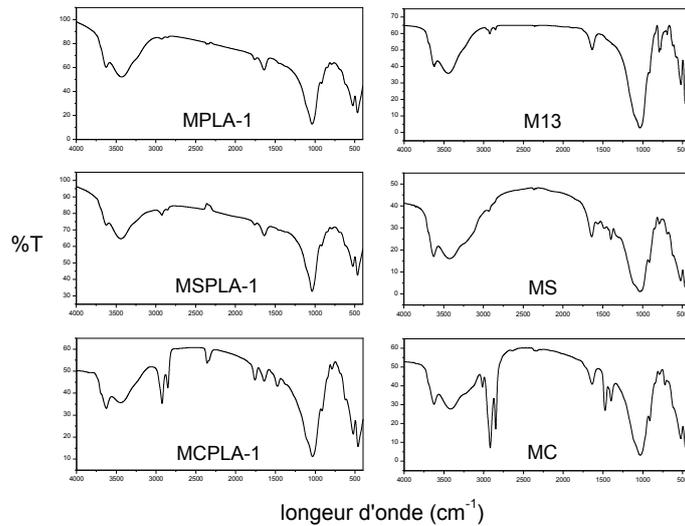


Figure III.18. Spectres infrarouges des nanocomposites-1 (Bentonite brute et modifiée avec PLA en solution)

D'après les spectres IR de tous les nanocomposites-1, nous constatons qu'il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics correspondants aux polymères (PCL, PLA).

Ces résultats peuvent se justifier par les faibles quantités des polymères pénétrés dans les galeries des argiles brutes et modifiées. Des analyses supplémentaires seront donc

nécessaires pour confirmer cette pénétration, car l'infrarouge (même la réflexion multiple) est une technique avec une profondeur d'analyse trop importante, ce qui a pour conséquence une dilution de l'information relative aux polymères présents à la surface.

4.1.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des particules d'argile brute ou modifiée. En effet, les feuillets d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg, donnent lieu à des pics de diffraction. Ceci peut être le cas pour des microstructures intercalées par les polymères (PCL et PLA).

Les spectres de diffraction des rayons X des nanocomposites-1 : kaolin brut et modifié avec le PCL sont donnés sur la Figure III.19, kaolin brut et modifié avec le PLA sont donnés sur la figure III.20, bentonite brute et modifiée avec le PCL sont donnés sur la Figure III.21 et en fin bentonite brute et modifiée avec le PLA sont donnés sur la figure III.22.

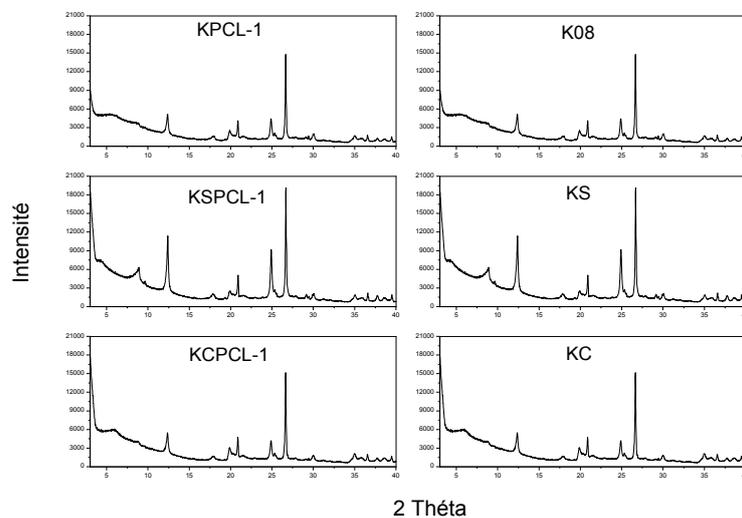


Figure III.19. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-1 (Kaolin brut et modifié avec PCL en solution)

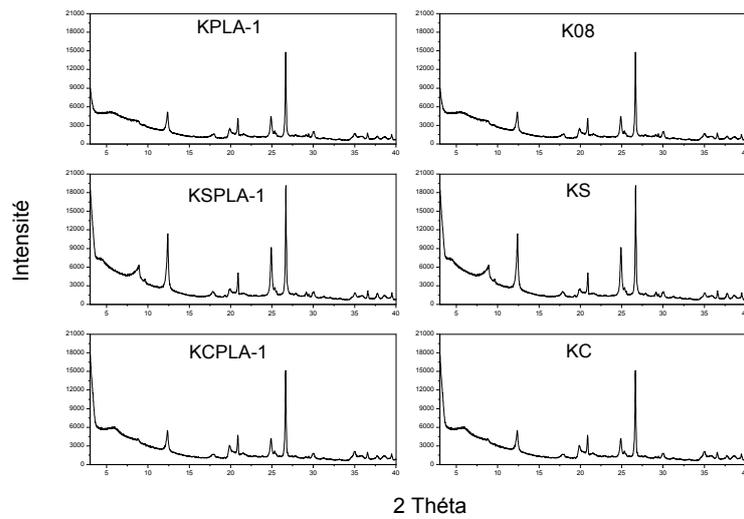


Figure III.20. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-1 (Kaolin brut et modifié avec PLA en solution)

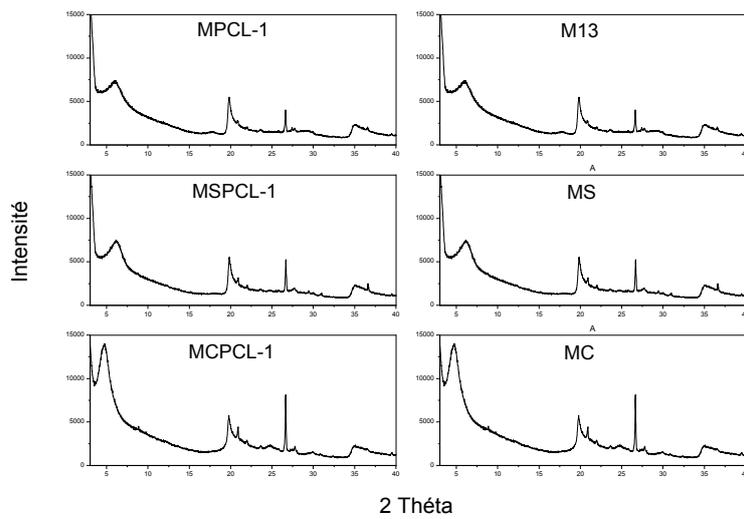


Figure III.21. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-1 (Bentonite brute et modifiée avec PCL en solution)

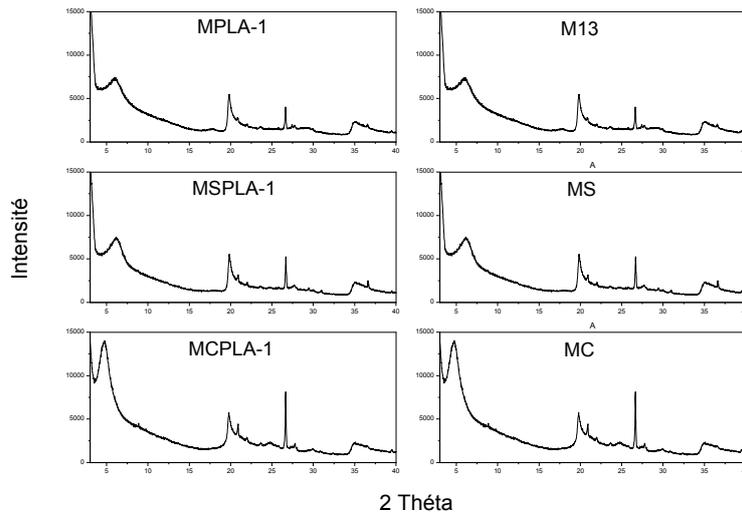


Figure III.22. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-1 (Bentonite brute et modifiée avec PLA en solution)

Sur les diffractogrammes RX des nanocomposites-1 (kaolin brut et modifié avec PCL, kaolin brut et modifié avec PLA, bentonite brute et modifiée avec PCL et bentonite brute et modifiée avec PCL) nous ne remarquons aucun pic correspondant aux polymères et aucun déplacement de pic des argiles brutes ou modifiées.

4.1.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Les images du microscope électronique à balayage des échantillons à base du kaolin sont représentées sur la figure III.23 et les images MEB des échantillons à base de la bentonite sont représentées sur la figure III.24. Ces images révèlent que la morphologie des nanocomposites-1 n'a pas trop changée après le mélange des argiles brutes et modifiées en solution avec les polymères.

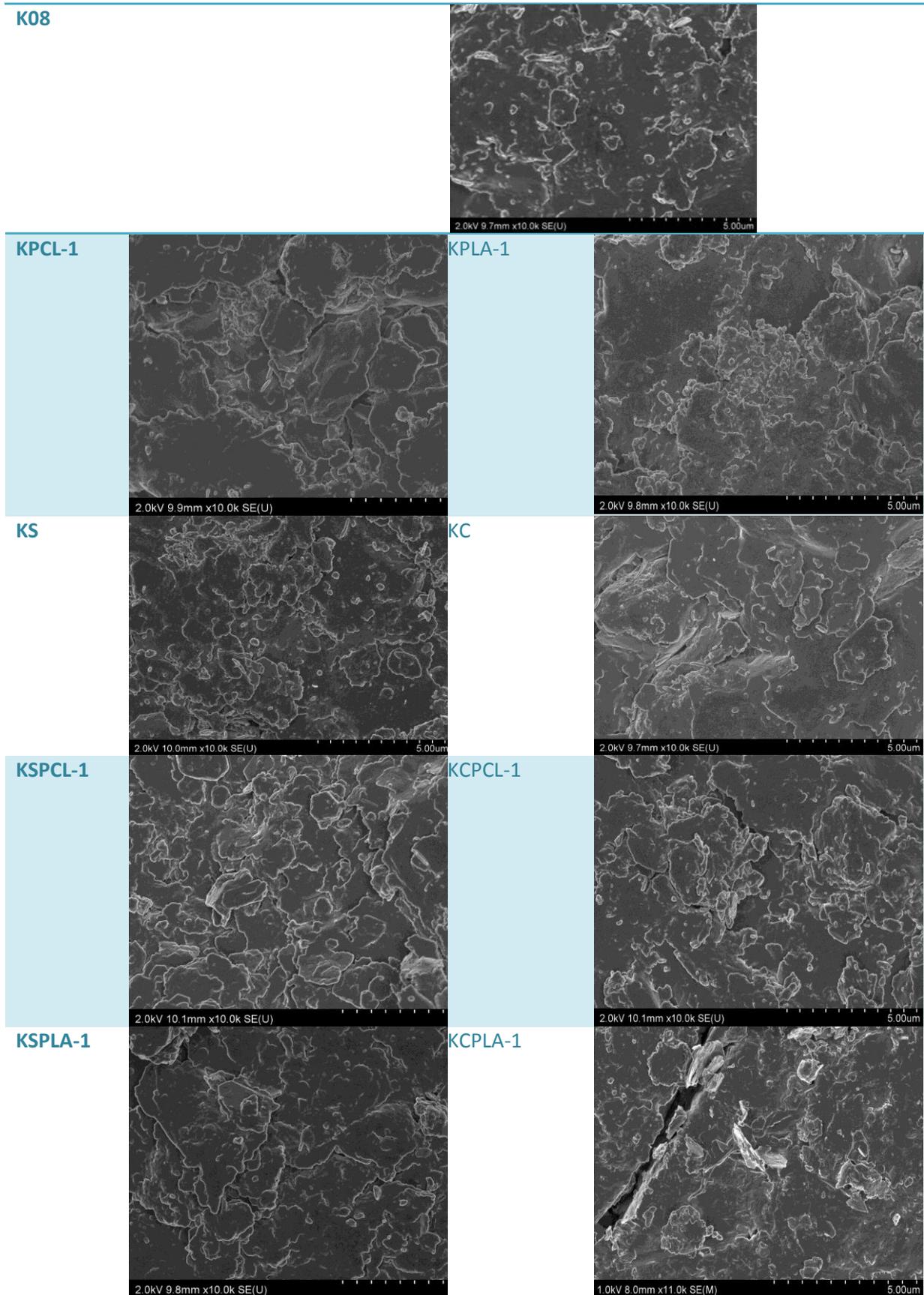


Figure III.23. Micrographies montrant la morphologie et la taille des particules du kaolin brut, modifié et nanocomposite-1 (en solution)

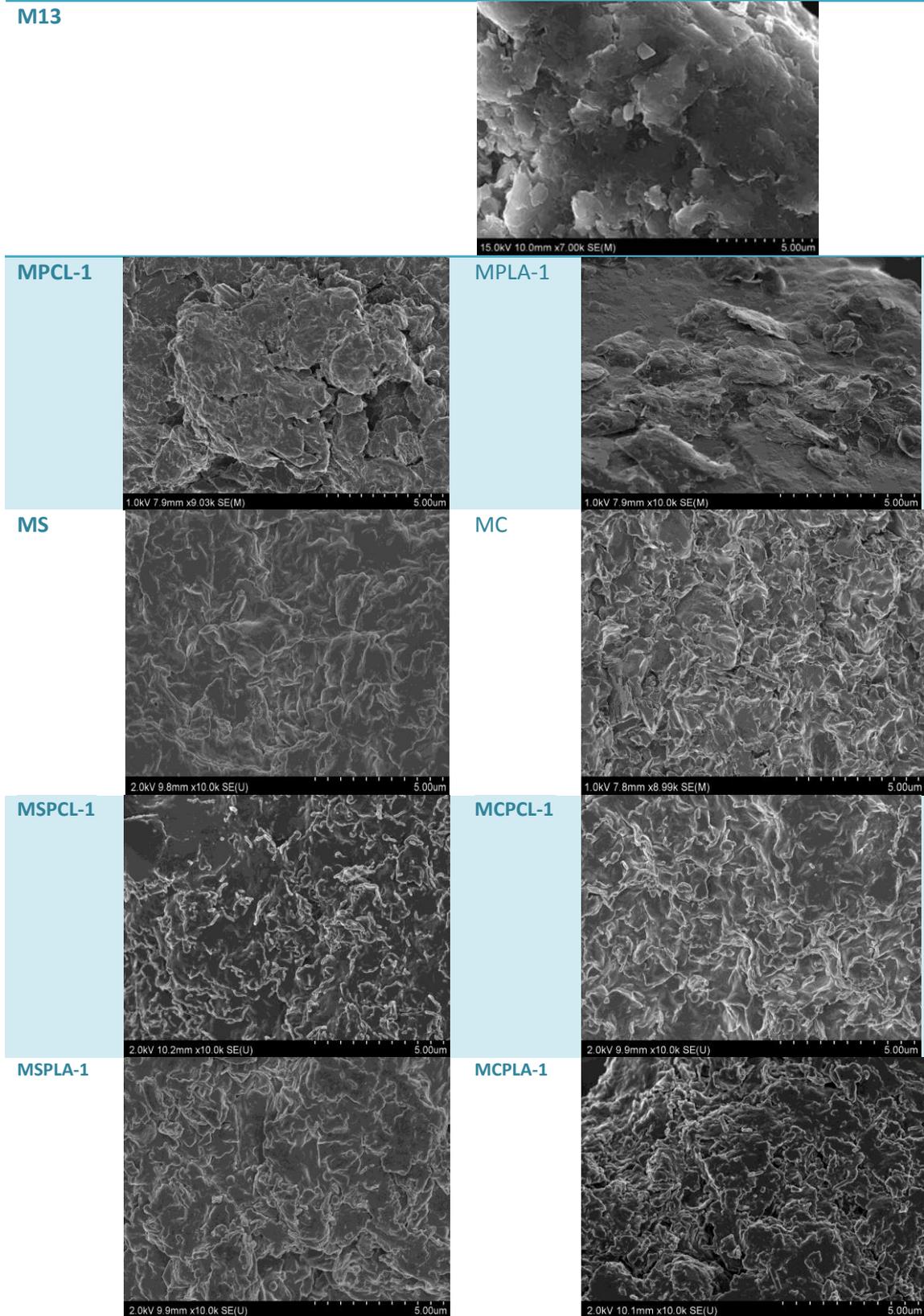


Figure III.24. Micrographies montrant la morphologie et la taille des particules de la bentonite brute, modifiée et nanocomposite-1 (en solution)

4.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le comportement thermique des nanocomposites-1 est fortement dépendant de la composition chimique et de leurs propriétés morphologiques. Une étude sur la décomposition thermique des nanocomposites-1 a été réalisée par analyse thermogravimétrique.

Généralement, les nanocomposites préparés à base d'argiles brutes ou modifiées et les polymères (PCL et PLA) présentent un schéma de décomposition sous air qui peut être simplifié en quatre étapes (figure III.25-III.30):

- 1ère étape : la déshydratation qui correspond à la perte d'eau adsorbée à la surface des cristallites et intercalée.
- 2ème étape : la déshydroxylation qui induit l'effondrement de la structure. La destruction des feuillets se traduit par une diffusion des ions Al^{3+} hors des feuillets et par une réorganisation structurale qui débute par la formation d'oxydes mixtes à partir de 200 jusqu'à 350°C.
- 3ème étape : le départ de l'agent organophile (APTES ou CTAB) à partir de 350 jusqu'à 500°C.
- 4ème étape : le départ du polymère (PCL ou PLA) à partir de 500°C

Bien évidemment cette description ne correspond pas véritablement à la réalité, les évènements thermiques étant généralement progressifs et difficiles à séparer clairement, ces étapes de décomposition se superposent et interfèrent souvent entre elles.

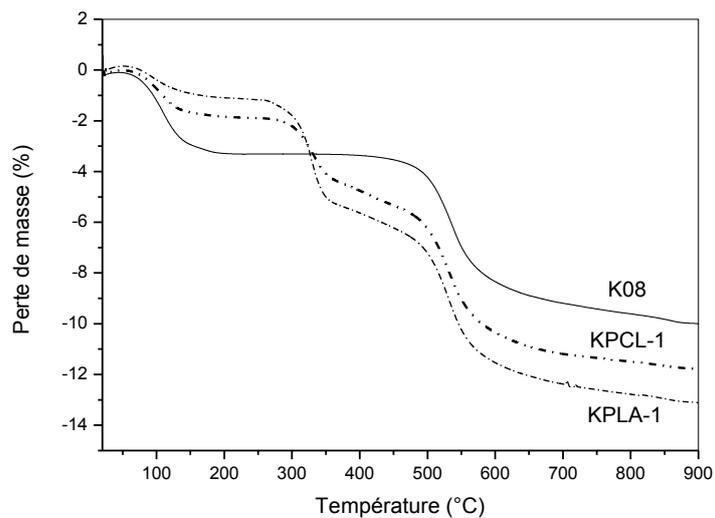


Figure III.25. Thermogrammes des nanocomposites-1
(Kaolin brut avec PCL ou PLA en solution)

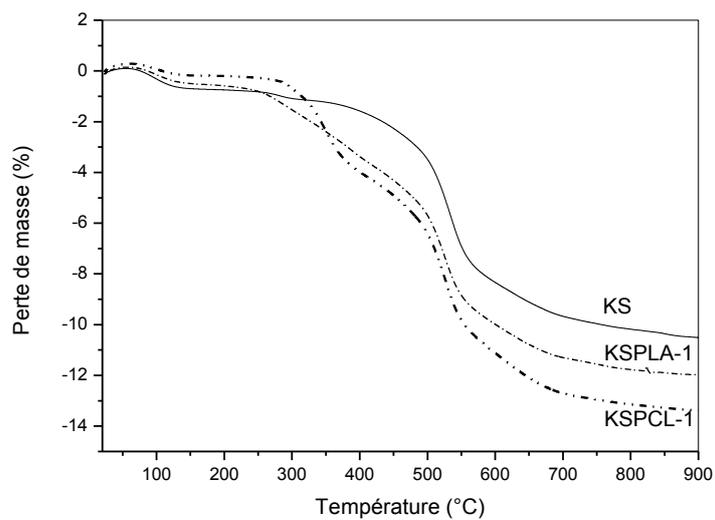


Figure III.26. Thermogrammes des nanocomposites-1
(Kaolin modifié par APTES avec PCL ou PLA en solution)

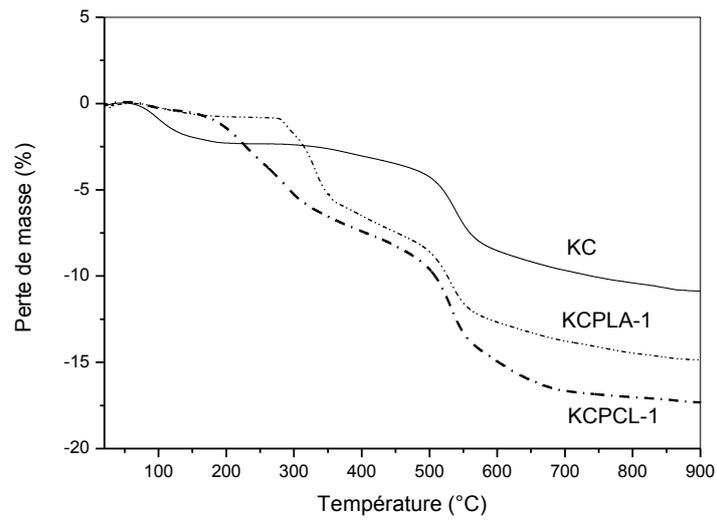


Figure III.27. Thermogrammes des nanocomposites-1 (Kaolin modifié par CTAB avec PCL ou PLA en solution)

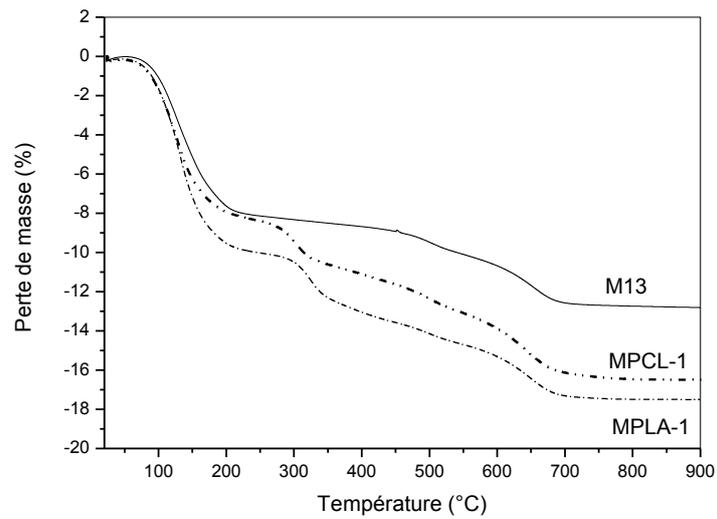


Figure III.28. Thermogrammes des nanocomposites-1 (Bentonite brute avec PCL ou PLA en solution)

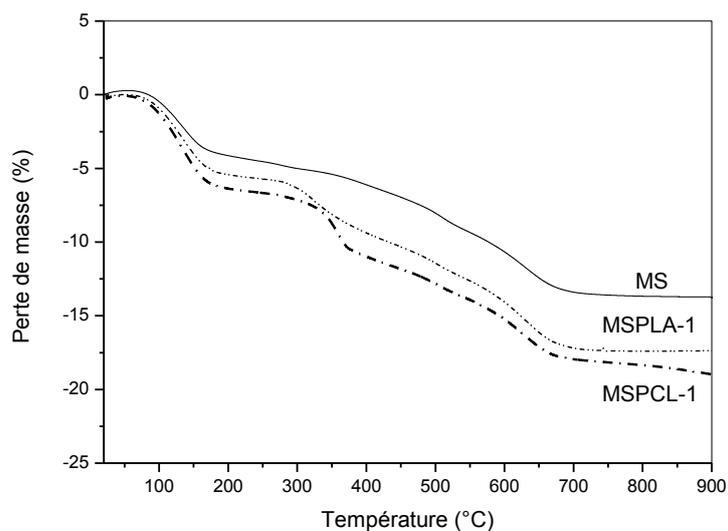


Figure III.29. Thermogrammes des nanocomposites-1 (Bentonite modifiée par APTES avec PCL ou PLA en solution)

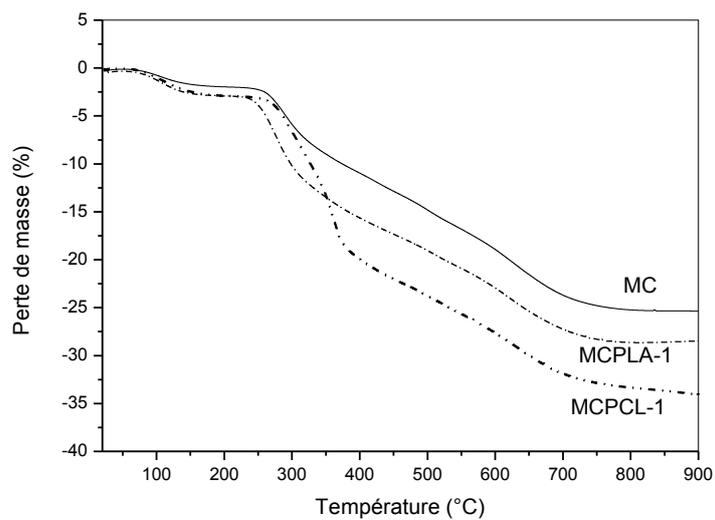


Figure III.30. Thermogrammes des nanocomposites-1 (Bentonite modifiée par CTAB avec PCL ou PLA en solution)

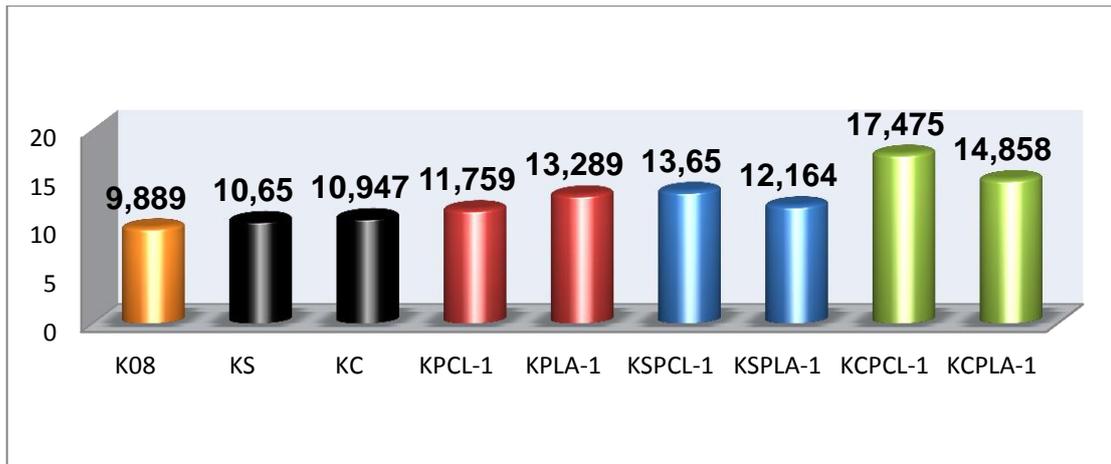


Figure III.31. Pourcentage de la perte de masse des nanocomposites-1 à base du kaolin (en solution)

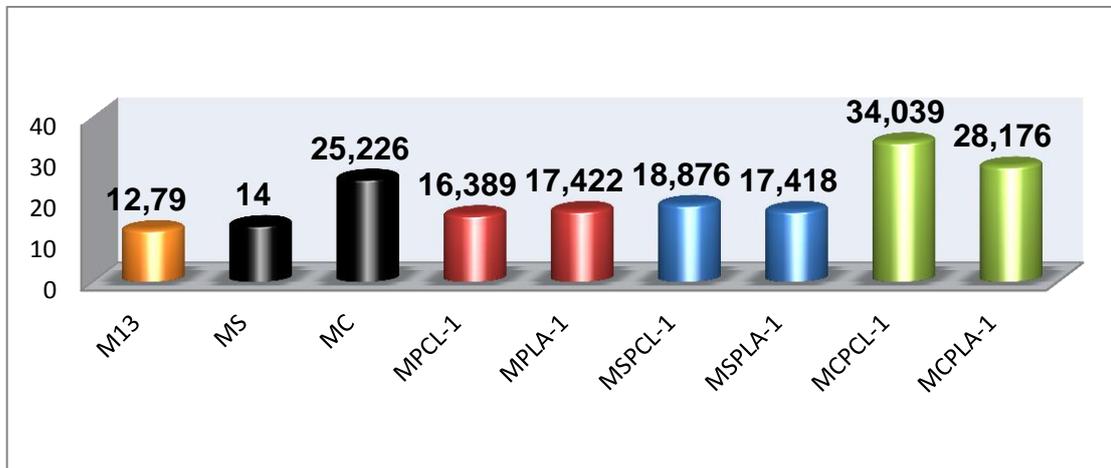


Figure III.32. Pourcentage de la perte de masse des nanocomposites-1 à base de bentonite (en solution)

D'après les figures (III.31 et III.32), nous remarquons qu'il y a une légère pénétration des polymères dans les galeries des argiles brutes et modifiées. Dans le même type d'argile (Kaolin ou bentonite), les pourcentages de la perte de masse des deux polymères (PCL et PLA) sont très proches. La capacité d'adsorption des polymères par la bentonite est supérieure à celle du kaolin, ceci est dû probablement à l'importance de la distance interfoliaire de la bentonite et son caractère gonflant.

4.1.5. Conclusion

Nous avons synthétisé et caractérisé les nanocomposites-1. L'organophilisation des argiles a été faite par échange cationique des cations interfoliaires par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et par le bromure de triméthylcétylammonium (CTAB). Les résultats de la diffraction des RX ne montrent aucun déplacement de la raie

correspondant au plan [001] confirmant l'intercalation. L'étude par spectroscopie IR ne montre pas l'incorporation des polymères (PCL et PLA) dans les galeries des argiles brutes ou modifiées en solution. La pénétration très faible des polymères dans les argiles détectée par TGA peut être expliquée par la répulsion électrostatique entre la densité électronique élevée, due aux doublets libres des oxygènes, des polymères et la surface négative des argiles [77]. D'après ces résultats, nous pouvons dire que la méthode de mélange en solution pour la synthèse de nanocomposite à base de PCL ou PLA n'est pas la bonne. Ceci nous a poussés à la recherche d'autres méthodes de synthèses.

4.2. Caractérisation des nanocomposites préparés par mélange dans le polymère fondu (Méthode 2).

Les conditions de cisaillement jouent un rôle primordial dans la réussite du procédé de mise en œuvre par voie fondue. Nous avons préparé des nanocomposites-2 polymères (PCL, PLA)/argiles (K08, M13) et polymères (PCL, PLA)/argiles modifiée (KS, KC, MS et MC) par mélange à l'état fondu (Voir figure III.33).

Dans le but de suivre la dispersion des nanoparticules d'argiles dans des matrices polymères, nous avons mené une étude sur des échantillons préparés à l'aide d'une extrudeuse à 220°C, avec une vitesse de rotation de 63 rpm.



Figure III.33. Image des nanocomposites-2 préparés par voie fondue (extrusion)

4.2.1. Analyse par FTIR

Les spectres IR des argiles locales brutes sont pris comme référence pour interpréter toutes éventuelles modifications structurales au niveau des argiles ou argiles modifiées dans les différents nanocomposites-2 préparés par extrusion.

A partir des spectres infrarouges que nous avons obtenus expérimentalement, il est question d'identifier chaque pic et confirmer la nature réelle du polymère analysé. Suivant les différents groupements chimiques présents dans les polyesters (PCL et PLA), les spectres infrarouges des nanocomposites-2 seront divisés en quatre régions représentées sur les Figures III.34, III.35, III.36 et III.37.

- Entre $1090 - 1210 \text{ cm}^{-1}$ on retrouve des bandes d'absorptions qui s'épaulent et qui confirment la présence de la fonction ester -C-O-.
- Les -C-H présents sous forme d'un mélange de vibrations de déformations symétriques et asymétriques se matérialisent par l'apparition de bandes d'absorptions prononcées dans la zone $1350 - 1472 \text{ cm}^{-1}$
- Le groupement carboxylique -C=O peut être identifié grâce une bande d'absorption intense présent entre 1750 et 1773 cm^{-1}
- Les bandes d'absorptions entre 2872 et 2950 cm^{-1} sont attribuables aux -C-H des groupements méthyles.

Les positions et intensités des bandes d'absorption correspondent aux différents groupements constituant le PCL ou le PLA. Ces résultats, en parfait accord avec la littérature [78-80], et ils sont en accord avec ceux observés par la DRX, MEB et TGA.

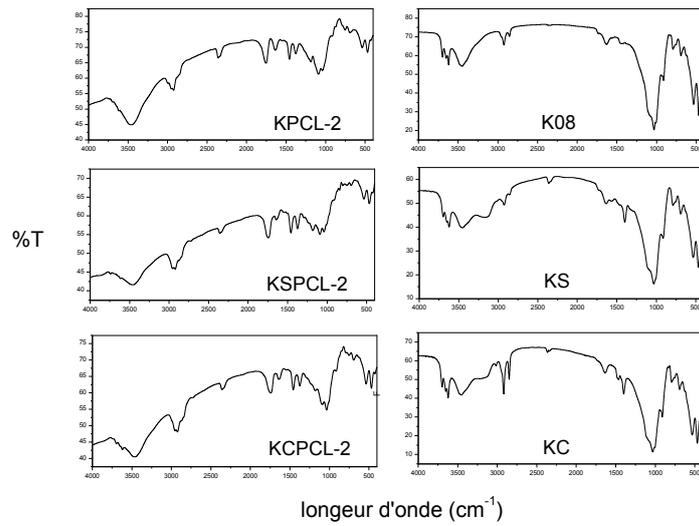


Figure III.34. Spectres infrarouges des nanocomposites-2 (Kaolin brut et modifié avec PCL par voie fondue)

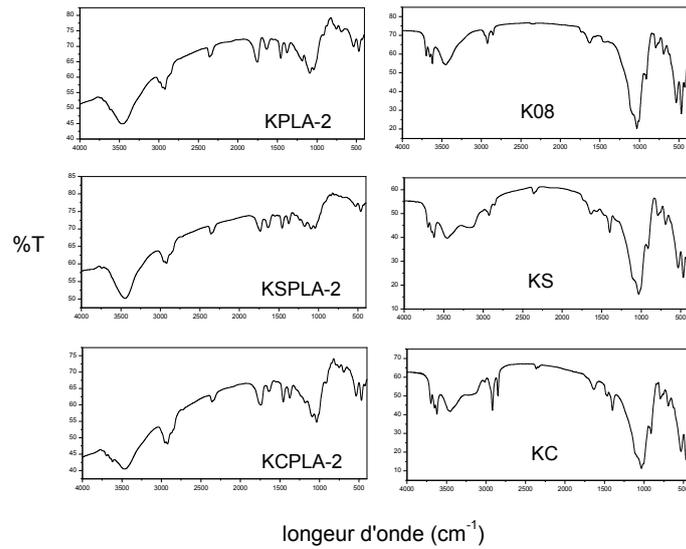


Figure III.35. Spectres infrarouges des nanocomposites-2 (Kaolin brut et modifié avec PLA par voie fondue)

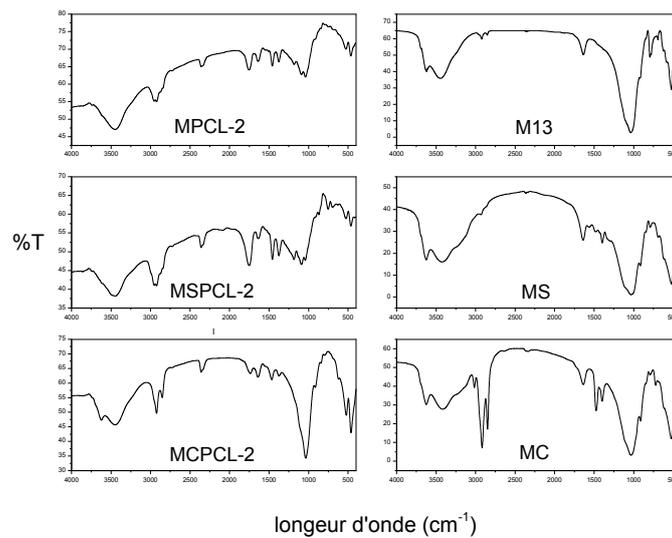


Figure III.36. Spectres infrarouges des nanocomposites-2 (Bentonite brute et modifiée avec PCL par voie fondue)

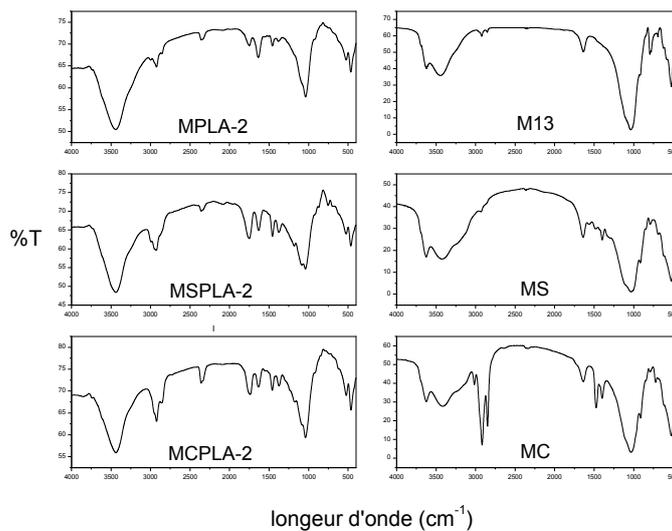


Figure III.37. Spectres infrarouges des nanocomposites-2 (Bentonite brute et modifiée avec PLA par voie fondue)

4.2.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode convenable pour déterminer l'espace interlamellaire des couches d'argiles, mais elle ne peut pas donner grande chose sur la distribution ou non-homogénéité structurale dans les nanocomposites.

La production des nanocomposites-2 par la méthode d'extrusion à partir des argiles brutes et modifiées avec les polymères (PCL et PLA) a été confirmée aussi par la diffraction des rayons X.

Tous les diffractogrammes des nanocomposites-2 qui se trouvent dans les figures III.38, III.39, III.40 et III.41 présentent des pics (001) confondus avec le faisceau direct (absence de pics de diffraction). Ce qui indique que la structure en couches périodiques a été éliminée. Ce profil des diffractogrammes est caractéristique d'une morphologie exfoliée. Dans la littérature ce phénomène peut être attribué à la réduction de la taille des particules ou bien à la faible quantité d'argile [81].

En résumé, l'application d'un taux de cisaillement (extrusion) permet d'assurer l'exfoliation par bris des agglomérats ou par décollement progressif des lamelles de la surface de ces agglomérats. Ceci entraîne une diminution de la taille des agglomérats. L'intensité du cisaillement favorise par la suite l'intercalation des chaînes de polymère au sein de l'espace interfoliaire en exerçant des contraintes normales locales qui aident au mécanisme d'exfoliation.

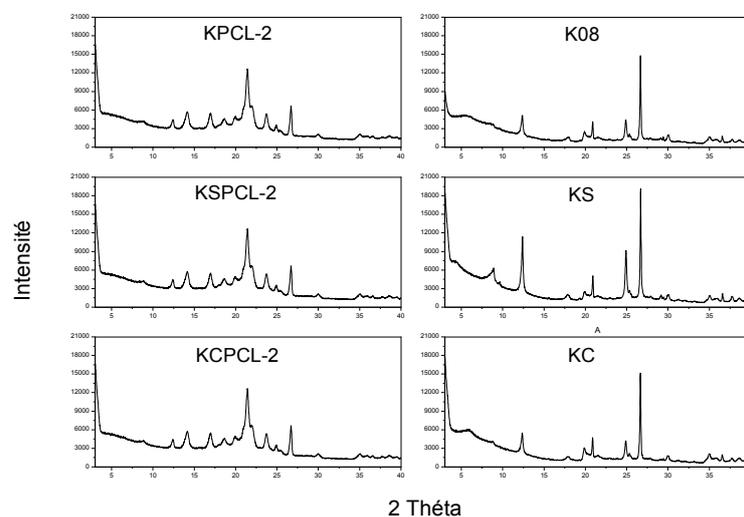


Figure III.38. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-2 (Kaolin brut et modifié avec PCL par extrusion)

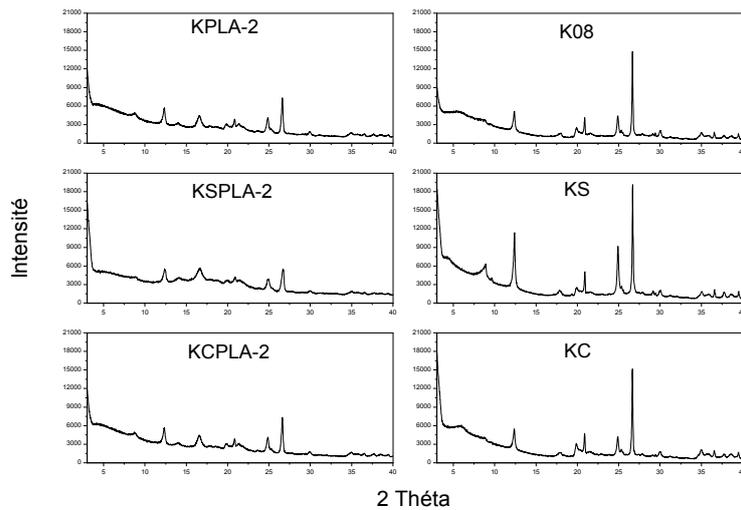


Figure III.39. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-2 (Kaolin brut et modifié avec PLA par extrusion)

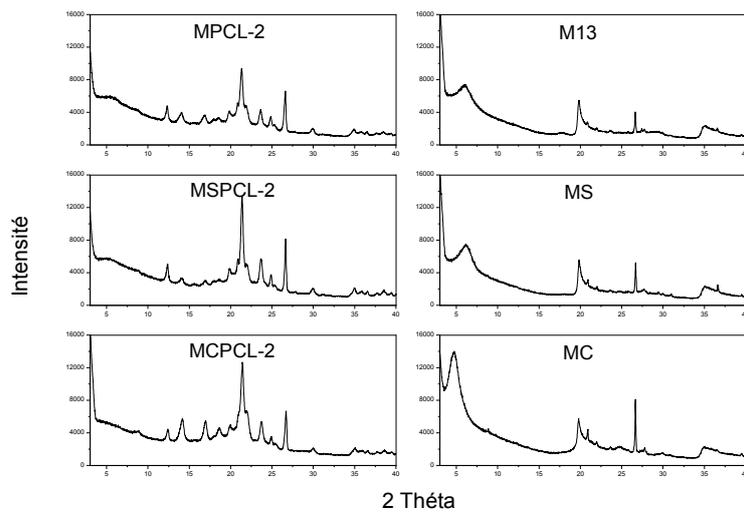


Figure III.40. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-2 (Bentonite brute et modifiée avec PCL par extrusion)

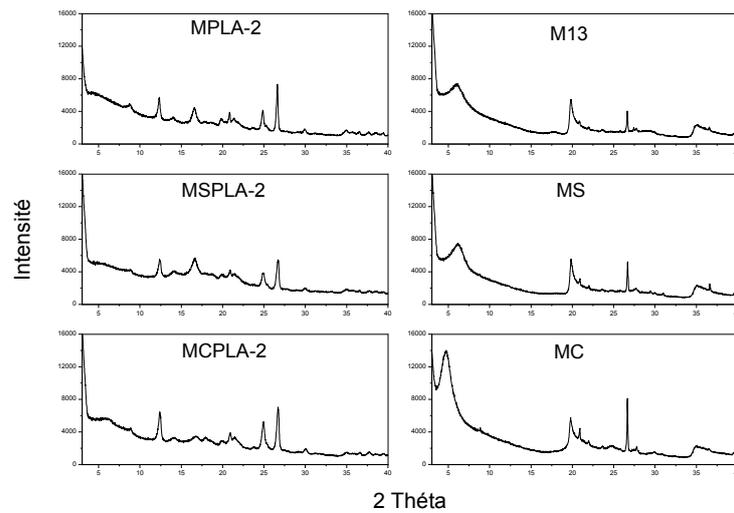


Figure III.41. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-2 (Bentonite brute et modifiée avec PLA par extrusion)

Ces exemples nous permettent de montrés que l'exfoliation est liée à l'interaction interfaciale entre la charge lamellaire et la matrice polymère [82, 83].

4.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La technique du MEB a été utilisée pour évaluer la morphologie et l'état de la dispersion des argiles brutes et modifiées dans les nanocomposites-2. A ce fait, des photographies du MEB ont été prises à différentes matrices polymères (PCL et PLA) et à un seul niveau de grossissement ($5\mu\text{m}$) pour les deux séries de systèmes nanocomposites-2.

Les Figures III.42 et III.43 montrent des images du MEB obtenues à partir de la surface latérale des nanocomposites-2. En effet, les argiles brutes et modifiées sont aléatoirement dispersées au sein de la matrice polymères (PCL et PLA) montrant une structure froissée qui est généralement reliée à l'épaisseur la plus fine des nanofeuillets. En effet, la dispersion aléatoire et la structure froissée des nanofeuillets sont des facteurs importants pour l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux nanocomposites [84]. Les images de matériaux nanocomposites-2 montrent que les feuillets des argiles brutes et modifiées sont totalement exfoliés et bien dispersés. Ceci a indiqué que les argiles brutes et modifiées peuvent être dispersés/distribués au sein de la matrice polymère via le procédé de mélange à l'état fondu.

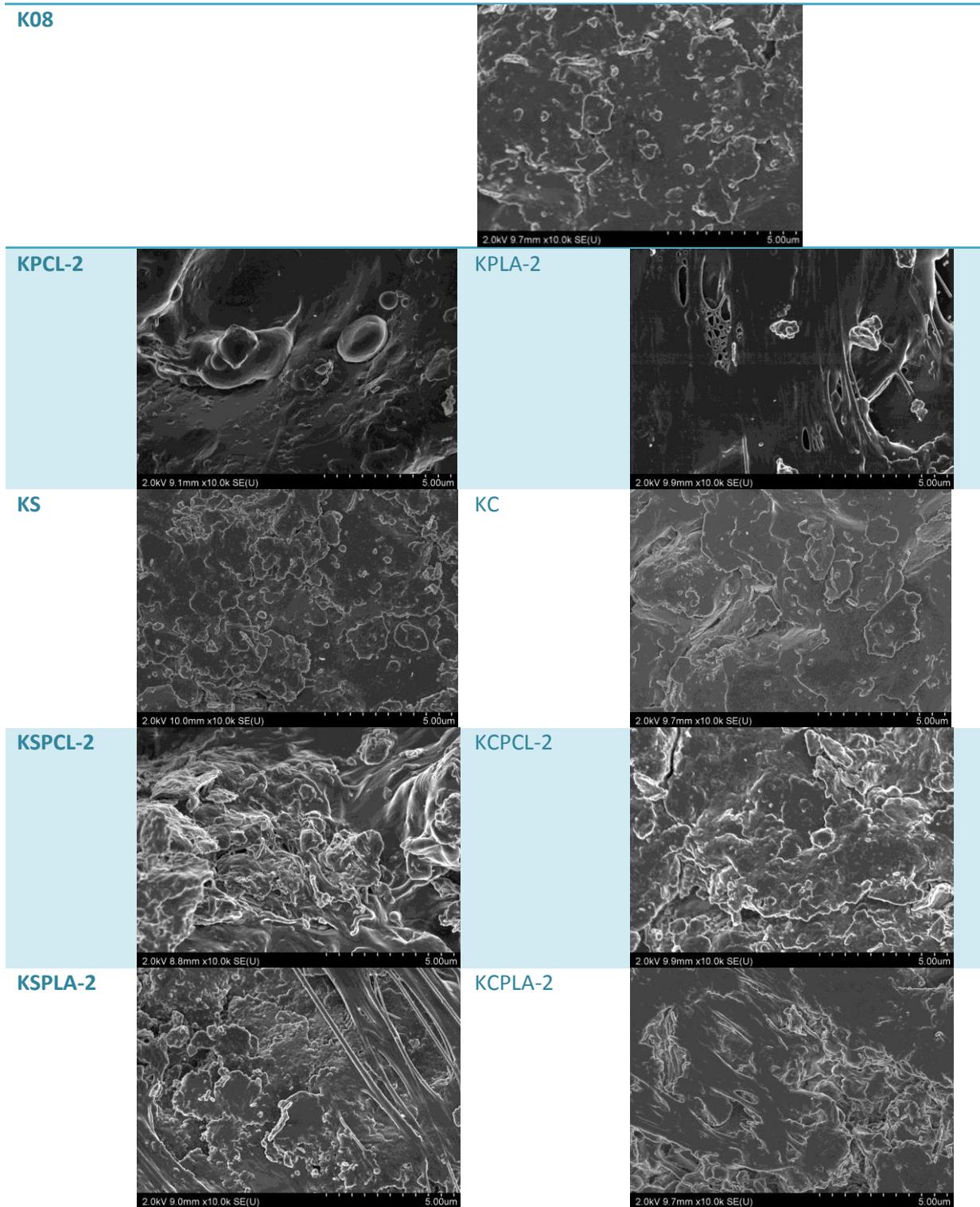


Figure III.42. Micrographies montrant la morphologie et la taille des particules du kaolin brut, modifiée et nanocomposites-2 (extrusion)

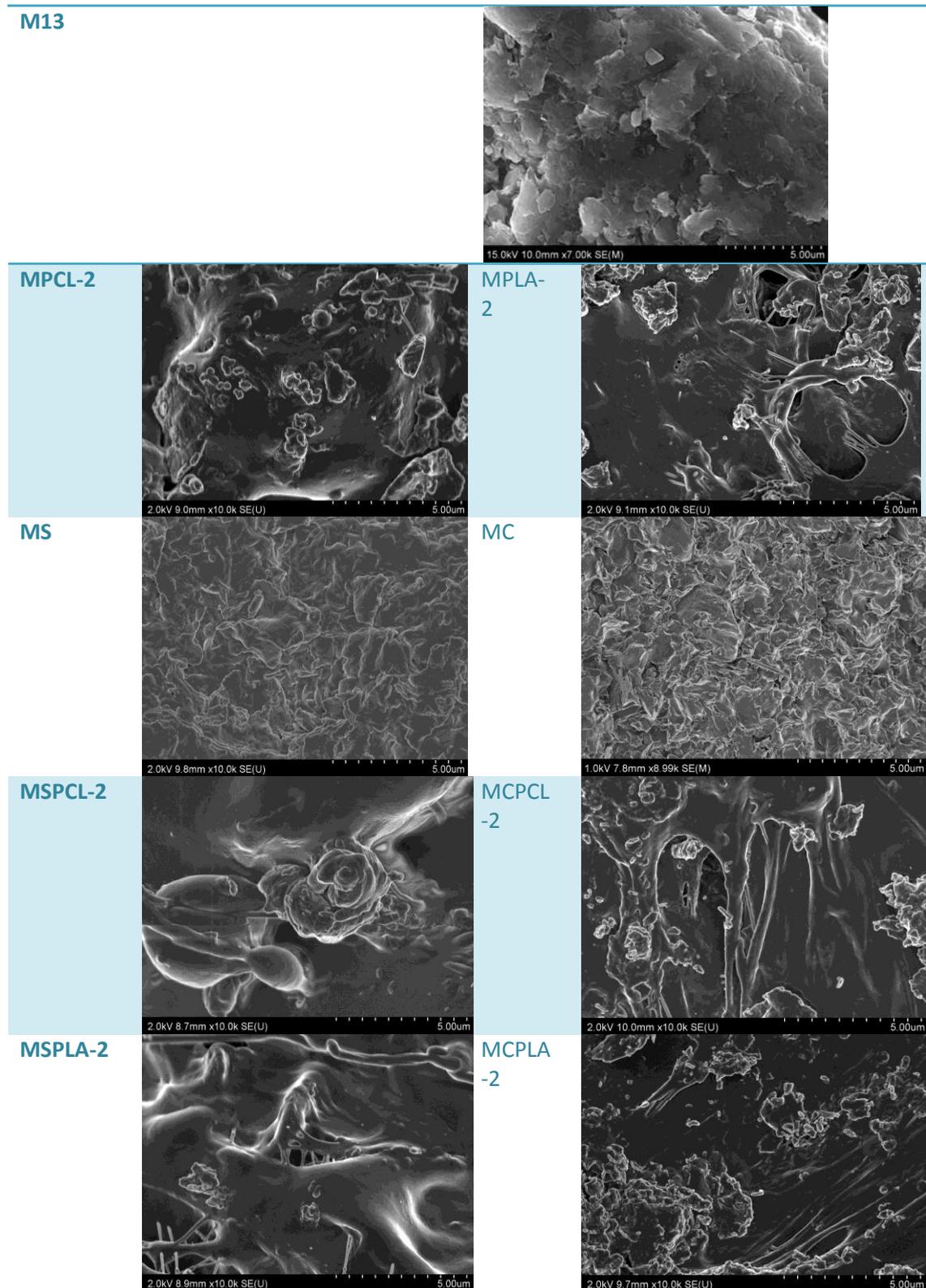


Figure III.43. Micrographies montrant la morphologie et la taille des particules de la bentonite brute, modifiée et nanocomposites-2 (extrusion)

4.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée en présence de l'air entre 20 et 900°C à la vitesse de 10°C/min sur les nanocomposites-2. Les figures III.44, III.45 et III.46 présentent les courbes thermogravimétriques pour les nanocomposites-2 à base du Kaolin et les figures III.47, III.48 et III.49 présentent les courbes thermogravimétriques pour les nanocomposites-2 à base de bentonite. La dégradation thermique intervient sur une plage de température comprise entre 300 et 550°C environ. Les échantillons commencent à se dégrader à la même température. Cette dégradation est ensuite plus rapide. L'addition des argiles brutes ou modifiées décale la température de dégradation, de 370°C pour le polymère PCL et de 290°C pour le polymère PLA jusqu'à environ 396 et 364°C pour les nanocomposites-2 respectivement. Ce résultat est en accord avec ceux évoqué dans des travaux de recherches similaires où les auteurs observent généralement une augmentation de la température de dégradation des nanocomposites en raison de bonnes interactions polymère/argile ou les plaquettes d'argile ralentissent la diffusion des produits de dégradation [85, 86].

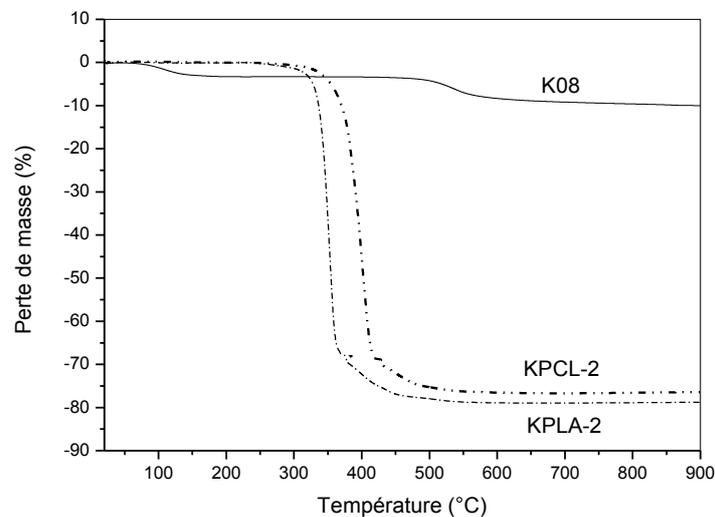


Figure III.44. Thermogrammes des nanocomposites-2 (Kaolin brut avec PCL ou PLA par extrusion)

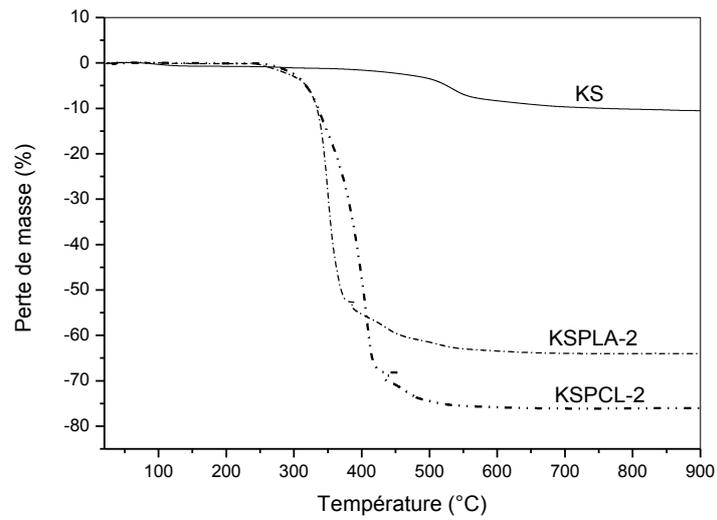


Figure III.45. Thermogrammes des nanocomposites-2 (Kaolin modifié par APTES avec PCL ou PLA par extrusion)

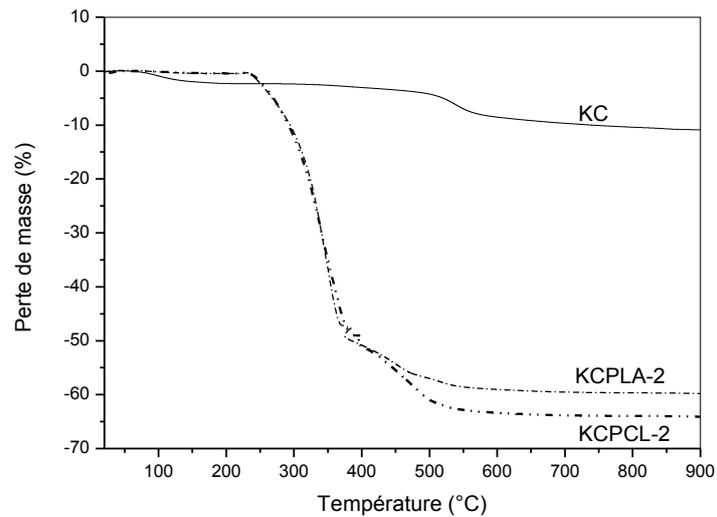


Figure III.46. Thermogrammes des nanocomposites-2 (Kaolin modifié par CTAB avec PCL ou PLA par extrusion)

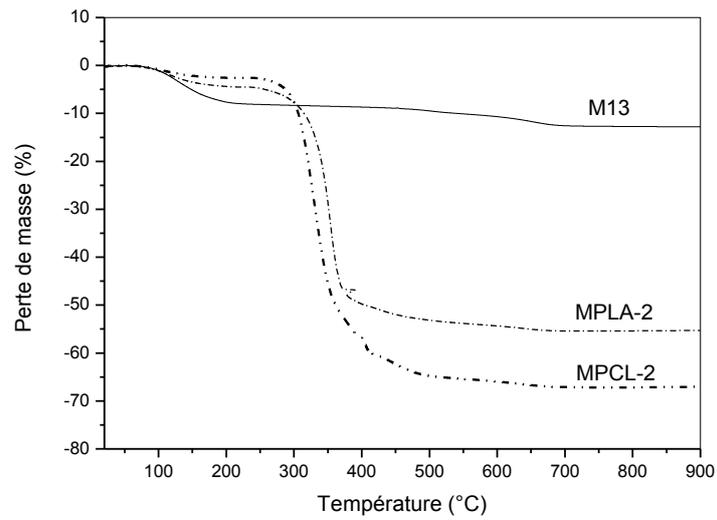


Figure III.47. Thermogrammes des nanocomposites-2 (Bentonite brute avec PCL ou PLA par extrusion)

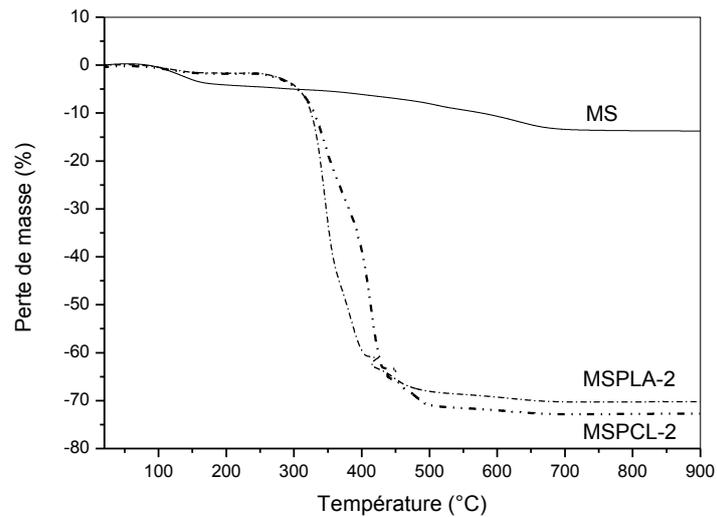


Figure III.48. Thermogrammes des nanocomposites-2 (Bentonite modifiée par APTES avec PCL ou PLA par extrusion)

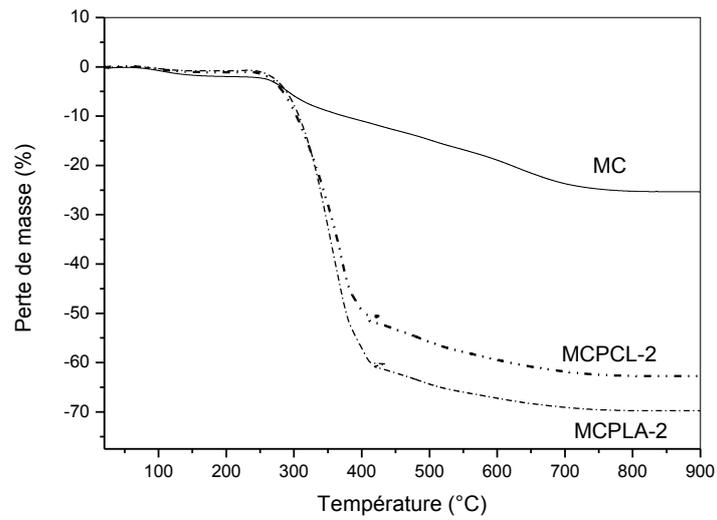


Figure III.49. Thermogrammes des nanocomposites-2
(Bentonite modifiée par CTAB avec PCL ou PLA par extrusion)

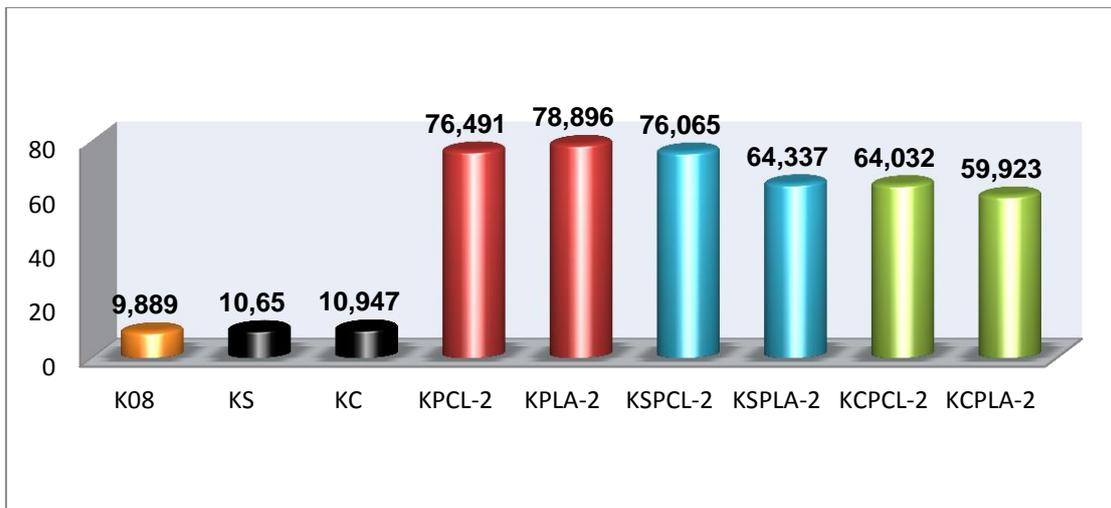


Figure III.50. Pourcentage de la perte de masse des nanocomposites-2
à base du kaolin (Extrusion)

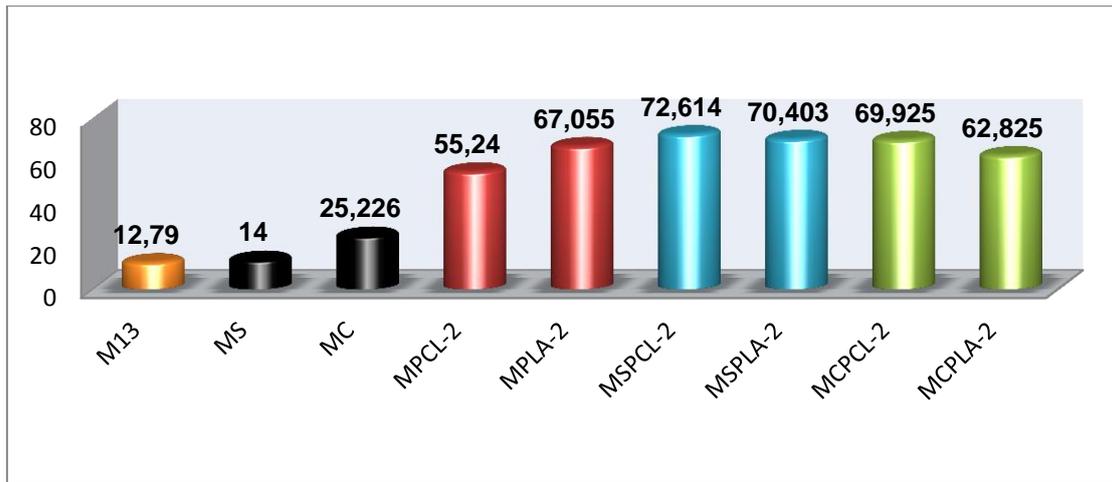


Figure III.51. Pourcentage de la perte de masse des nanocomposites-2 à base de bentonite (extrusion)

D'après les figures III.50 et III.51, nous remarquons qu'il y a une très grande pénétration des polymères dans les galeries des argiles brutes et modifiées. La capacité d'adsorption des polymères par la bentonite est supérieure à celle du kaolin, ceci est dû probablement à l'importance de la distance interfoliaire de la bentonite et son caractère gonflant.

4.2.5. Conclusion

La technique de l'infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), diffractions des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et la technique thermogravimétrique ont été utilisées pour confirmer l'exfoliation complète des plaquettes d'argiles brutes et modifiées par les polymères (PCL et PLA) en voie fondue.

L'extrusion appliquée au mélange nanocomposite provoque le mouvement des chaînes entraînant ainsi, dans un premier temps, la fragmentation de l'agglomérat en sous-agglomérats de tailles plus petites. Cette fragmentation donne lieu à des particules qui ont le même espacement interfoliaire et par conséquent l'intensité diffractée augmente sans pour autant que le pic correspondant à la distance interfoliaire change. Dans un deuxième temps, le mouvement des chaînes provoque le détachement des lamelles périphériques des sous-agglomérats [87].

L'élaboration des nanocomposites polymère/argile exfoliés se déroule en deux étapes distinctes: l'intercalation et l'exfoliation. Pendant l'étape de l'intercalation, l'interaction polymère-argile est favorisée à la suite d'une altération de la polarité de la charge

préalablement hydrophile par échange cationique, ce qui augmente la distance interlamellaire et le caractère organophile de la charge et par conséquent facilite l'insertion des polymères entre les feuillets lors de l'étape de mélange. L'autre étape est l'exfoliation, pendant laquelle les chaînes de polymère s'insèrent aux galeries inter-foliaires des lamelles d'argile préalablement décalées tout en distribuant ces lamelles d'une façon individuelle au sein de la matrice polymère [88].

La dispersion/distribution de ces nanofeuillets dans l'ensemble du volume matriciel nécessite des mouvements de chaînes et de nanocharges, à grande échelle. Ces mouvements sont générés par le cisaillement imposé et la chaleur lors de la réalisation du nanocomposite par voie fondue. La mise au point, par voie fondue, des nanocomposites est la technique la plus intéressante. Grâce aux nombreux avantages qu'elle présente, à savoir : la simplicité de mise en œuvre et l'absence des solvants organiques [89].

4.3. Caractérisation des nanocomposites préparés par polymérisation in-situ (Méthode 3).

Mis à part les différentes méthodes de préparation des nanocomposites qui ont été utilisées précédemment (mélange en solution et mélange à l'état fondu), il convient de distinguer aussi une préparation des nanocomposites par polymérisation in situ en présence des argiles brutes ou modifiées. Cette technique de préparation consiste à faire en sorte que la chaîne macromoléculaire grandisse à partir de la surface des argiles brutes ou modifiées.

Dans cette partie, nous avons synthétisés des nanocomposites-3 par polymérisation in situ des monomères (CL et LA), et nous avons caractérisés ces nanocomposites-3 par différentes techniques d'analyses comme FTIR, DRX, MEB et ATG.

4.3.1. Analyse par FTIR

L'analyse infrarouge a été effectuée sur des pastilles des nanocomposites-3. Les figures III.52, III.53, III.54 et III.55 présentent les bandes d'absorption dues à la vibration de groupements caractéristiques des polymères (PCL et PLA) qui sont des polyesters.

- On note, au préalable, que les bandes (faibles ou intenses) qui se trouvent entre 1721 et 1766 cm^{-1} représentent les bandes du carbonyle ($-\text{C}=\text{O}$), justifiant ainsi la présence des polymères synthétisés par polymérisation in situ.

- D'autres bandes réapparaissent à nouveau dans les figures V.68 et V.69, qui se trouve entre 1350 et 1410 cm^{-1} caractérise un mélange de vibrations de déformations symétriques et asymétriques de la liaison C-H.
- Enfin, dans l'intervalle de la zone 1100 et 1250 cm^{-1} , de nouvelles bandes d'absorption apparaissent qui confirment la présence de la fonction ester C-O.

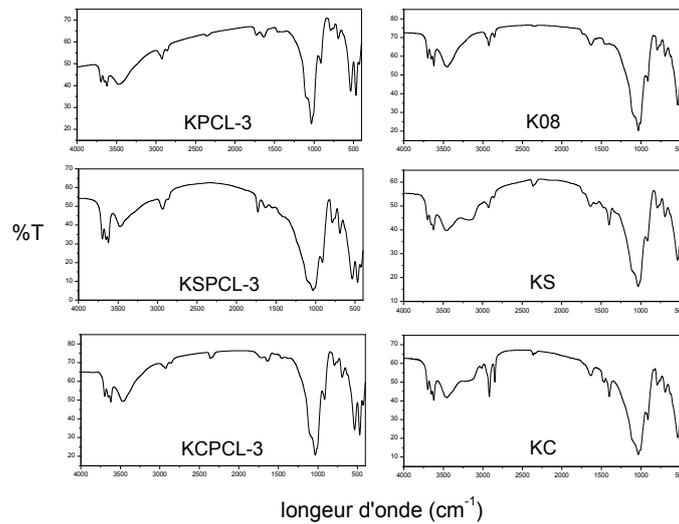


Figure III.52. Spectres infrarouges des nanocomposites-3 (Kaolin brut et modifié avec PCL par polymérisation in situ)

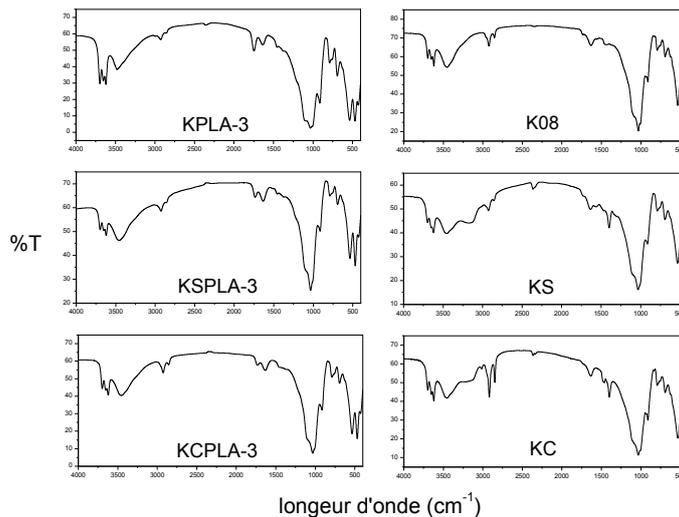


Figure III.53. Spectres infrarouges des nanocomposites-3 (Kaolin brut et modifié avec PLA par polymérisation in situ)

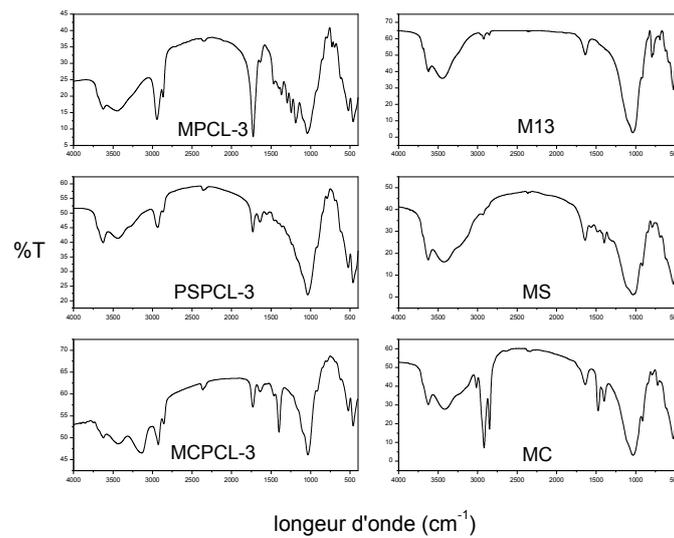


Figure III.54. Spectres infrarouges des nanocomposites-3 (Bentonite brute et modifiée avec PCL par polymérisation in situ)

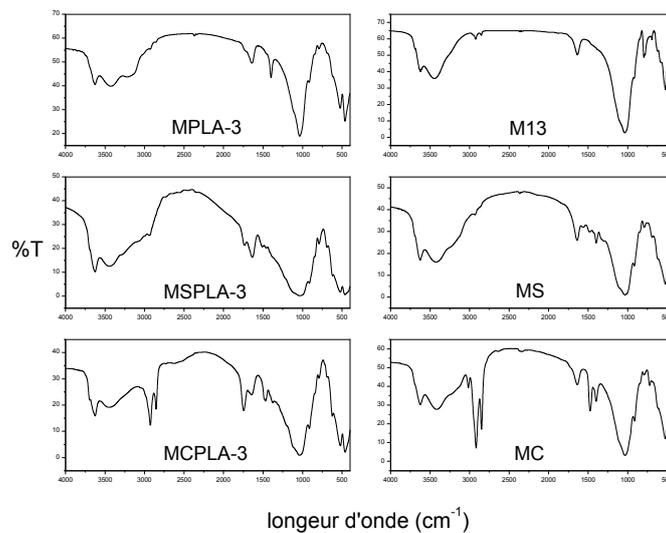


Figure III.55. Spectres infrarouges des nanocomposites-3 (Bentonite brute et modifiée avec PLA par polymérisation in situ)

4.3.2. Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les matériaux nanocomposites-3 issu de la voie in situ sont présentés sur les Figures III.56, III.57, III.58 et III.59. La diffraction des rayons X est un outil d'analyse qui permet de déterminer la distance interfoliaire d_{001}

dans l'empilement des feuillets inorganiques, correspondant au paramètre de la maille cristalline.

Après la polymérisation in situ des deux monomères (CL et LA), le spectre de rayons X ne présente plus de pics caractéristiques. Nous observons une excellente dispersion à l'échelle du feuillet ce qui est significatif d'état d'exfoliation.

Nous observons aussi que le profil des agiles brutes et modifiées, montre que notre matrice est initialement cristalline, alors que après la polymérisation in situ notre nouveau profil a montré un halo centré vers $2\theta=21^\circ$ pour le nanocomposite-3 à base de PCL et $2\theta=26^\circ$ pour le nanocomposite-3 à base de PLA indiquant ainsi que le matériau est amorphe et isotrope.

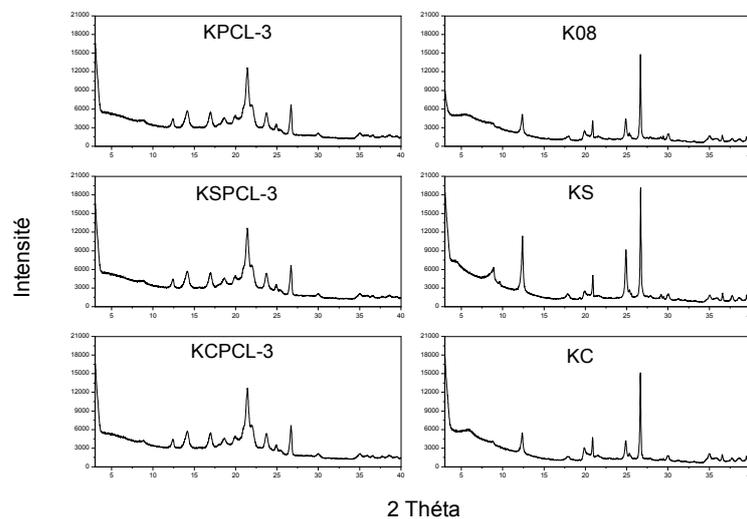


Figure III.56. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-3 (Kaolin brut et modifié avec PCL par polymérisation in situ)

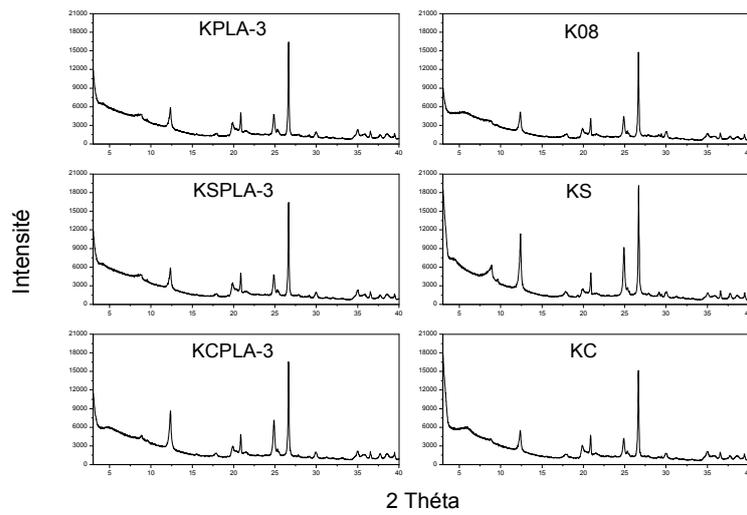


Figure III.57. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-3 (Kaolin brut et modifié avec PLA par polymérisation in situ)

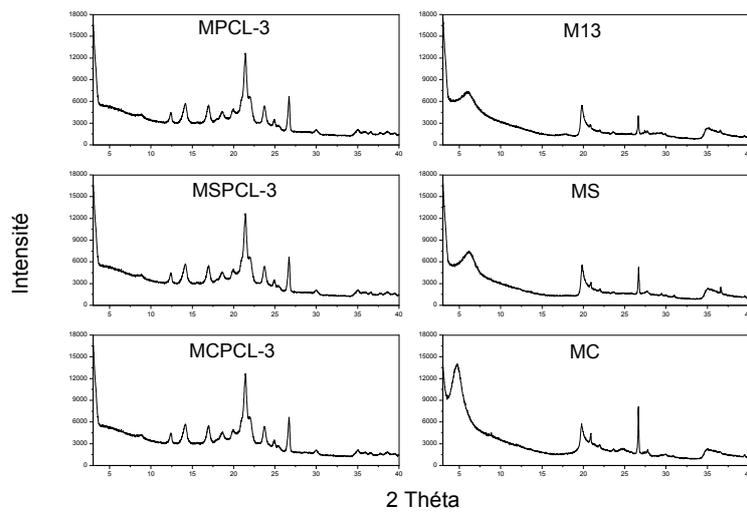


Figure III.58. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-3 (Bentonite brute et modifiée avec PCL par polymérisation in situ)

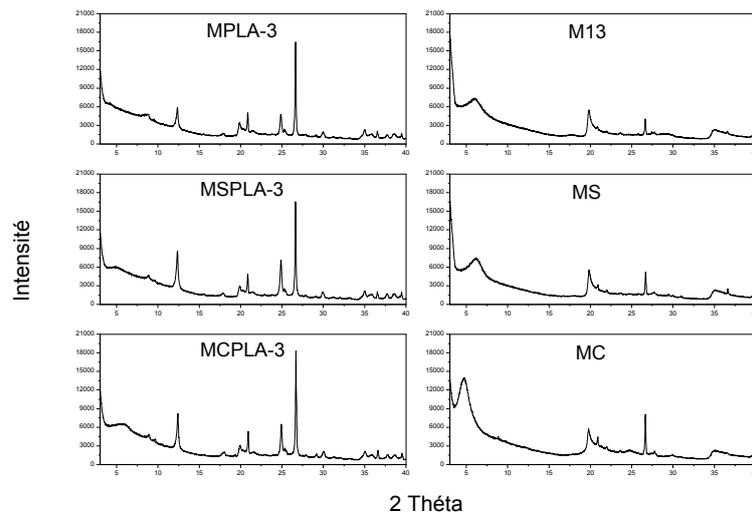


Figure III.59. Diffractogrammes DRX des nanocomposites-3 (Bentonite brute et modifiée avec PLA par polymérisation in situ)

4.3.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Les particules argileuses (K08, M13) se présentent sous forme d'amas très fins de plaquettes aux contours irréguliers et de taille micronique. Il s'agit d'une morphologie rencontrée aussi bien pour des kaolinites mal cristallisées que pour des bentonites

La morphologie des nanocomposites préparés par polymérisation in situ vue par microscopie électronique à balayage MEB (Figure III.60 et III.61) avec un grossissement de 5 μm montre que les particules présentent un assemblage d'agrégats du à la présence d'interactions entre les matériaux (polymères et argiles ou argiles modifiées).

Il apparaît clairement une différence d'aspect et de rugosité des matériaux avant et après polymérisation in situ. Dans le cas des argiles brutes, les particules ont une dimension de l'ordre du micron, voire supérieure et pour les nanocomposites-3, la taille est nettement plus petite. Ces observations confirment notre interprétation des résultats de l'étude DRX sur l'exfoliation des argiles par polymérisation in situ.

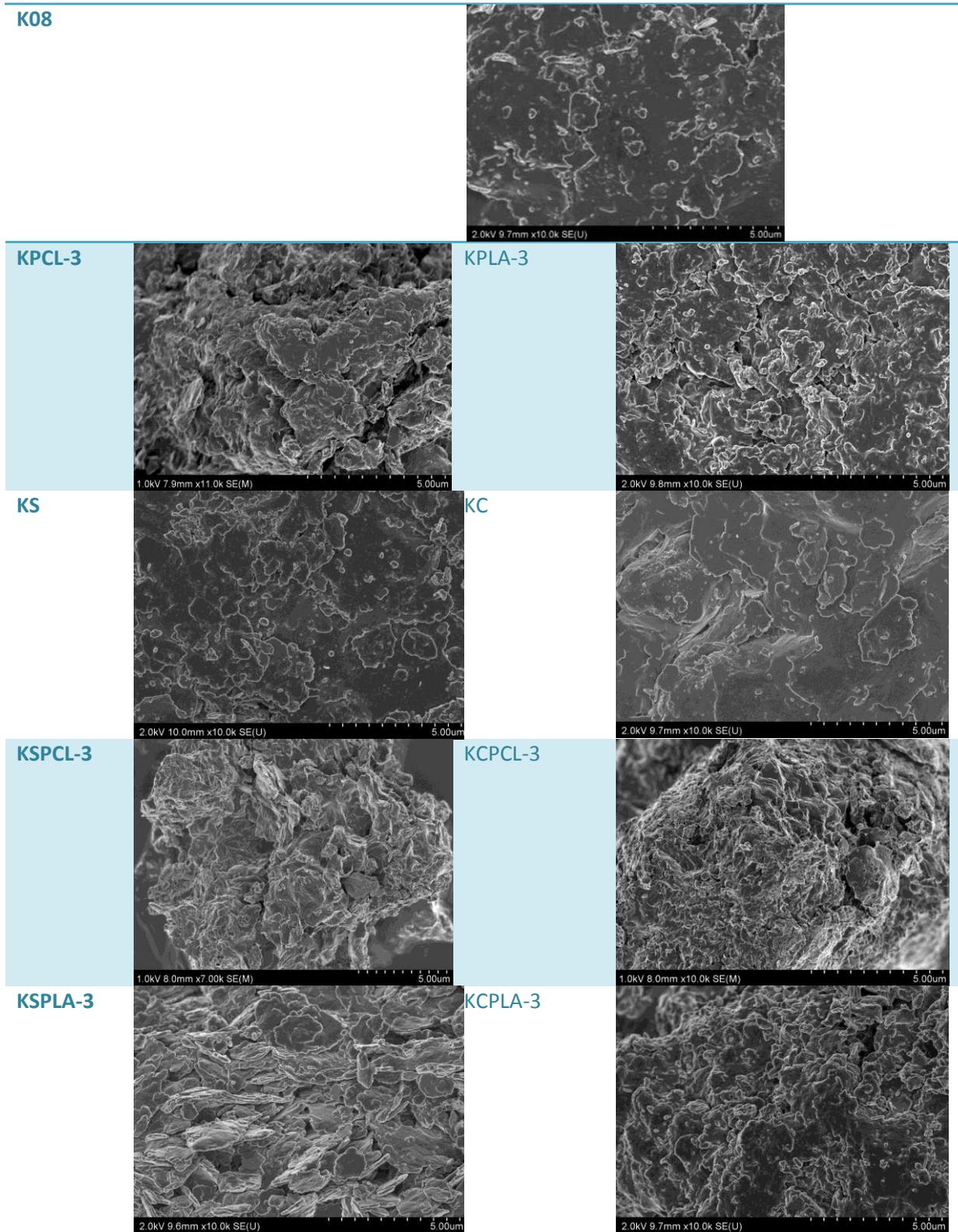


Figure III.60. Micrographies montrant la morphologie et la taille des particules du kaolin brut, modifié et nanocomposite-3 (polymérisation in situ)

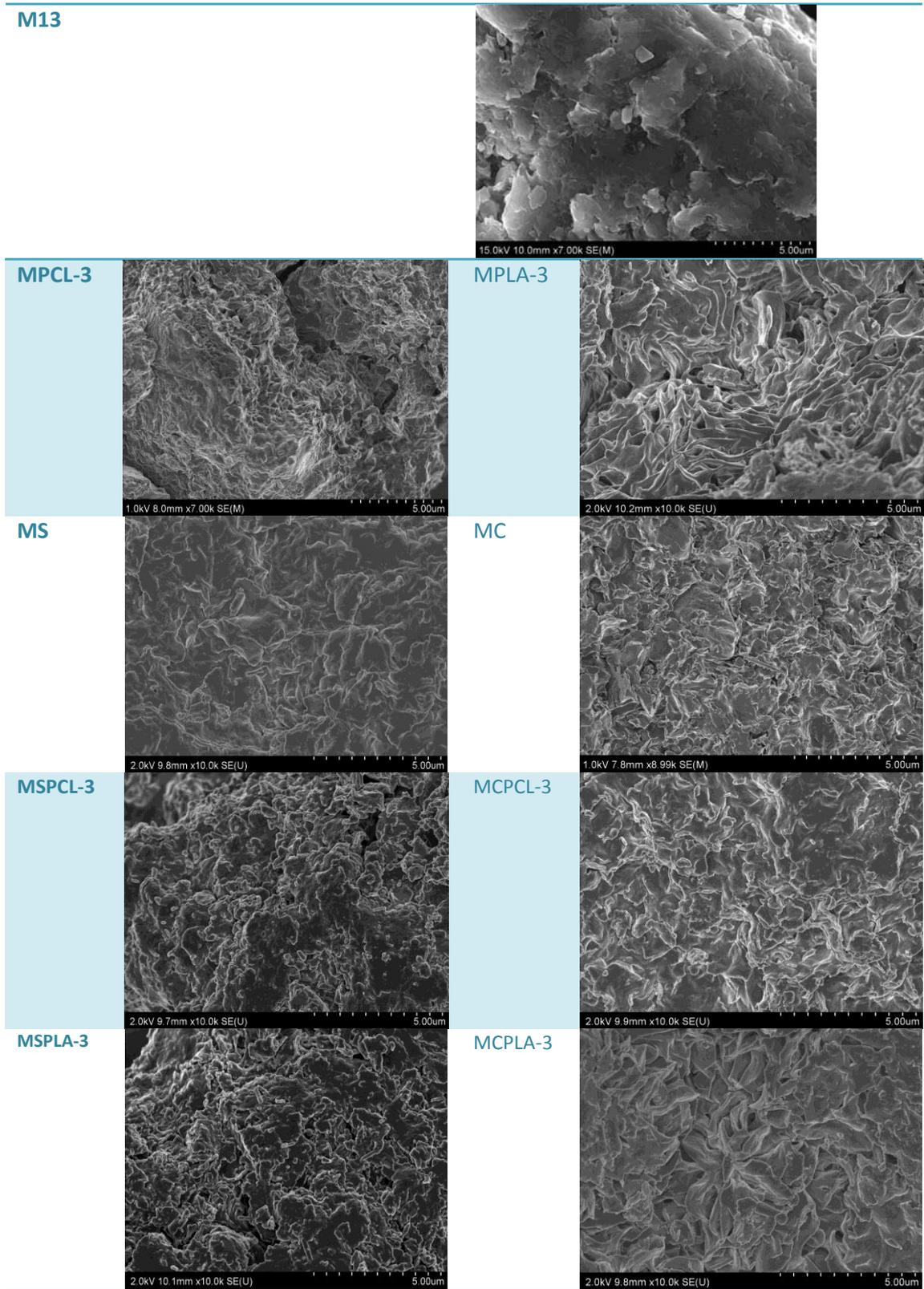


Figure III.61. Micrographies montrant la morphologie et la taille des particules de la bentonite brute, modifiée et nanocomposite (polymérisation in situ)

4.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur nos échantillons afin d'étudier leur comportement en température. L'ensemble des analyses a été effectué avec une montée en température de 10°C/min de 20°C à 900°C sous air. Une courbe est alors obtenue: celle donnant l'évolution de la masse de l'échantillon (ATG en %, 100% étant la masse initiale de l'échantillon).

Les figures III.62 au III.67 présentent les courbes thermogravimétriques pour les argiles brutes, argiles modifiées et les nanocomposites-3 à base de PCL et PLA. La dégradation thermique intervient sur une plage de température comprise entre 180 et 700°C environ. Tous les échantillons préparés par polymérisation in situ du ϵ -caprolactone (CL) commencent à se dégrader à la même température qui est 320°C. Par contre les échantillons préparés par polymérisation in situ de l'acide lactique (LA) commencent à se dégrader à la même température qui est 280°C. Il ressort de ces résultats que le PLA dans les argiles est très sensible à la dégradation thermique par rapport au PCL.

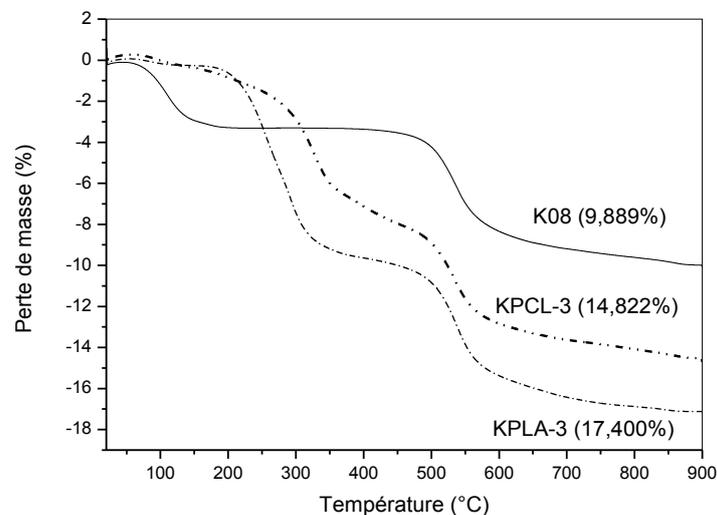


Figure III.62. Thermogrammes des nanocomposites-3 (Kaolin brut avec PCL ou PLA par polymérisation in situ)

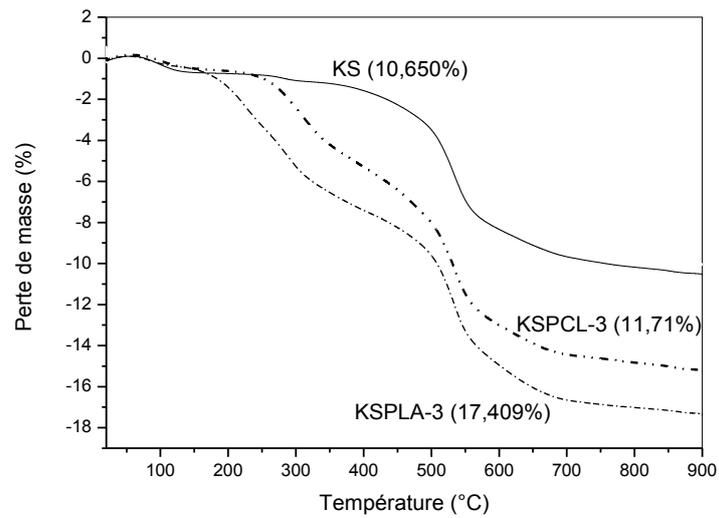


Figure III.63. Thermogrammes des nanocomposites-3
(Kaolin modifié par APTES avec PCL ou PLA par polymérisation in situ)

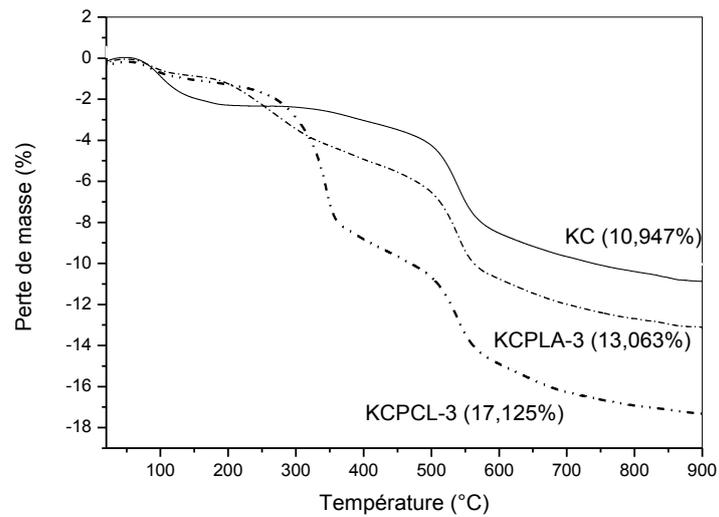


Figure III.64. Thermogrammes des nanocomposites-3
(Kaolin modifié par CTAB avec PCL ou PLA par polymérisation in situ)

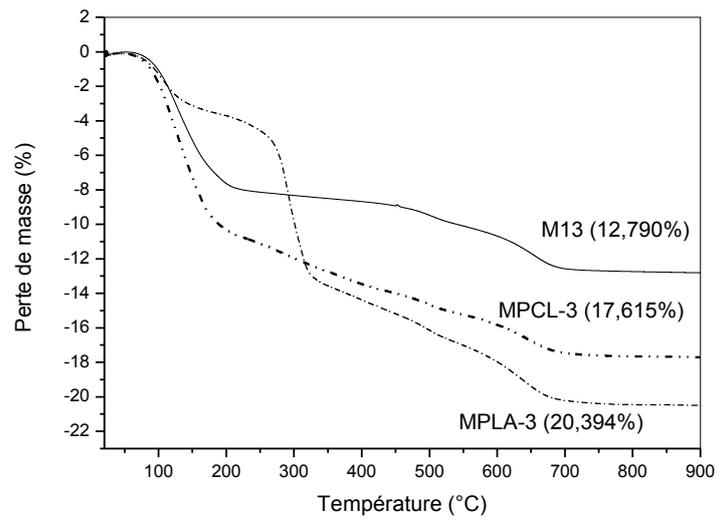


Figure III.65. Thermogrammes des nanocomposites-3
(Bentonite brute avec PCL ou PLA par polymérisation in situ)

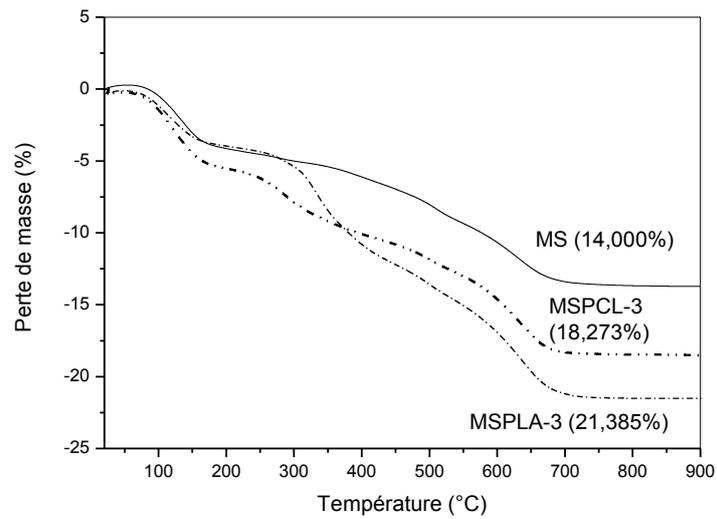


Figure III.66. Thermogrammes des nanocomposites-3
(Bentonite modifiée par APTES avec PCL ou PLA par polymérisation in situ)

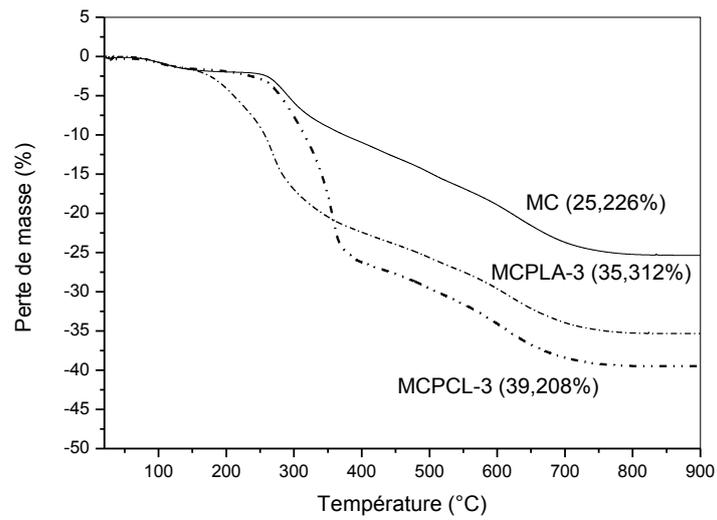


Figure III.67. Thermogrammes des nanocomposites-3
(Bentonite modifiée par CTAB avec PCL ou PLA par polymérisation in situ)

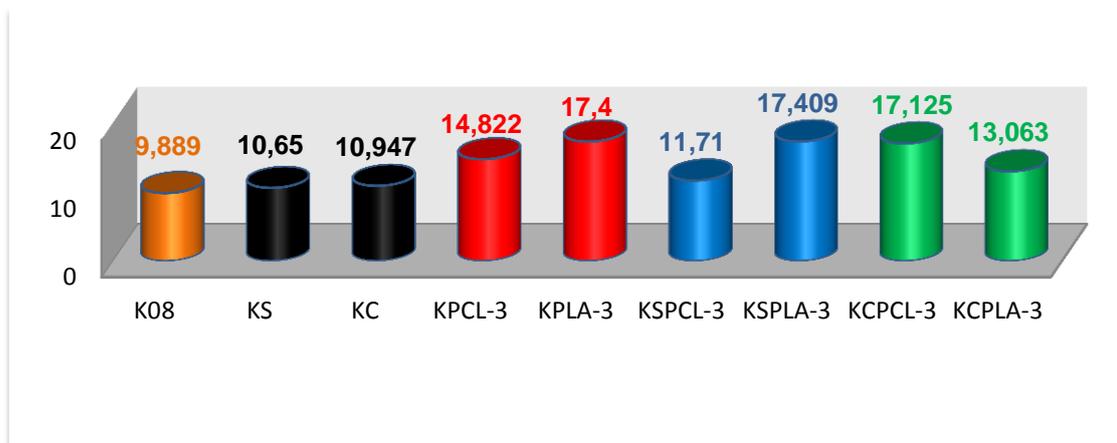


Figure III.68. Pourcentage de la perte de masse des nanocomposites-3
à base du kaolin (par polymérisation in situ)

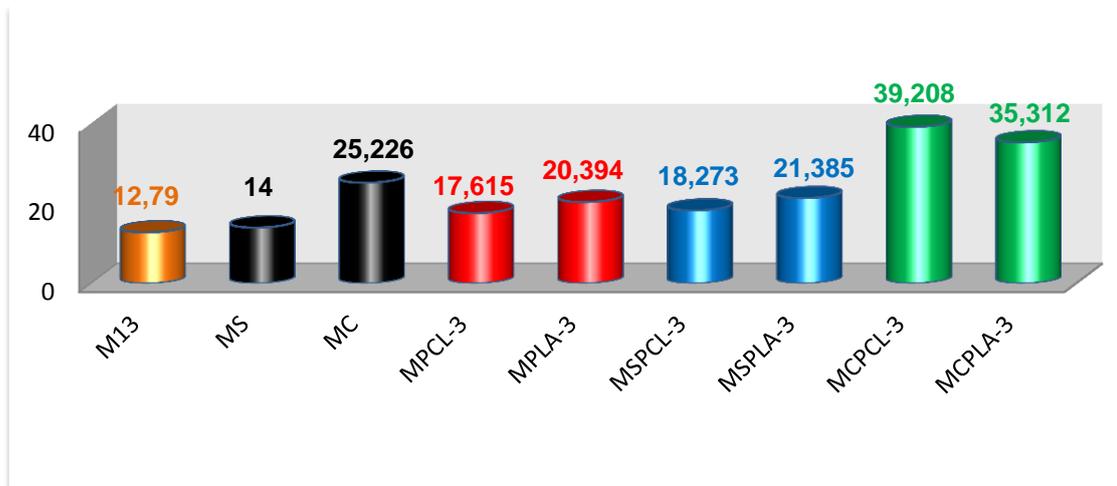


Figure III.69. Pourcentage de la perte de masse des nanocomposites-3 à base de bentonite (par polymérisation in situ)

Les figures III.68 et III.69 nous montrent que la perte de masse des deux argiles (K08, M13) modifiées avec le polymère PLA est plus grande que celle modifiées avec le polymère PCL. Ceci peut être expliqué par la force d'attraction électrostatique entre la surface des argiles (-OH) et l'acide lactique qui est plus forte que celle avec ϵ -caprolactone.

Nous observons aussi que la perte de masse des deux argiles modifiées avec l'organosilane (KS, MS) utilisées en voie in situ avec le polymère PLA est plus grande que celle avec le polymère PCL. Ceci peut être expliqué aussi par la force d'attraction électrostatique entre le $-NH_2$ de l'organosilane greffé en surface des argiles et l'acide lactique qui est plus forte que celle avec ϵ -caprolactone.

Par contre, nous remarquons que la perte de masse des deux argiles modifiées avec l'alkylammonium (KC, MC) utilisées en voie in situ avec le polymère PCL est plus grande que celle avec le polymère PLA. Ceci peut être expliqué par l'hydrophobie de l'espace interfoliaire des argiles causée par l'alkyl ammonium (CTAB) qui facilite la pénétration du monomère le moins polaire qui est le ϵ -caprolactone (CL).

4.3.5. Conclusion

Cette étude mène à conclure que les interactions polaires entre le monomère et la surface des feuillets d'argiles sont nécessaires pour avoir des nanocomposites par polymérisation in situ avec des structures exfoliées.

Références

- [1] Blumstein, A. Etude des polymerization en couche adsorbée. *Bulletin de la Societe Chimique*. (1961) 899-905.
- [2] Sumita, M., Shizuma, T., Miyasaka, K., Ishikawa, K.J. *Macromolecular Science Physics*. B22(4) (1983) 601-18.
- [3] Benmabrouk, A. Elaboration de nanocomposites a base de whiskers cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ, *Doctorat de l'université de Grenoble Spécialité : IMEP2/ Mécanique des fluides, procédés, Énergétique, Et en cotutel avec l'université de Sfax Spécialité : Chimie*, (2011).
- [4] Berthelot, J-M. Comportement mécanique et analyse des structures. 5^e édition, *Matériaux composites*. (2012).
- [5] Ray, S.S., Bousmina, M. *Polymer Nanocomposites and Their Applications*. *American Scientific: Stevenson Ranch, CA*, (2006).
- [6] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R.E. *Journal Composite Materials*. 40 (2006) 1511-1575.
- [7] Flandin, L., Bidan G., Brechet Y., Cavaillé J.Y. *Polymer Composite*. 21 (2000) 165-174.
- [8] Alexandre M., Dbois P., *Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, proprerties and uses of new class of materials*. *Materials Science and Engineering Repports*. 28 (2000) 1-63.
- [9] Yano, K., Usuki, A., Okada, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polymer Science. Part A*. 31 (1993) 2493-2498.
- [10] Miessersmith, P.B., Giannelis, E.P. Synthesis and barrier properties of pol(e-carolactone)-layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science. Part A*. 33 (1995) 1047-1057.
- [11] Greenland, D.J. *Journal of Colloid Science*. 18 (1963) 647.
- [12] Chi-Nhan Ha Thuc, Anne-Cécile Grillet, Laurence Reinert, Fumihiko Ohashi, Huy Ha Thuc, Laurent Duclaux. Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites. *Applied Clay Science*, 49 (3) (2010) 229-238.
- [13] Kuila, T., Acharya, H., Srivastava, S.K., Samantaray, B.K., Kureti, S. Enhancing the ionic conductivity of PEO based plasticized composite polymer electrolyte by LaMnO₃ nanofiller. *Materials Science and Engineering: B*. 137 (1-3) (2007) 217-224.
- [14] Marek Szczerba, Jan Środoń, Michał Skiba, Arkadiusz Derkowski. One-dimensional structure of exfoliated polymer-layered silicate nanocomposites: A polyvinylpyrrolidone (PVP) case study. *Applied Clay Science*. 47 (3-4) (2010) 235-241.
- [15] Ma, X. Effect of a low-molecular-weight polyacrylic acid on the coagulation of kaolinite particles. *International Journal of Mineral Processing*, 99 (1-4) (2011) 17-20.
- [16] Vaia, R.A., Ishii, H., Giannelis, E.P., *Chem. Mater*. 5 (1993) 1694.
- [17] Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A. *Macromolecules*, 30 (1997) 6333.
- [18] Hasegawa, N., Usuki, A. *A. Proc. Additives*, 99 (1999).
- [19] Vaia, R.A., Jandt, K.D., Kramer, E.J., Giannelis, E.P. *Macromolecules*, 28 (1995) 8080.
- [20] Kato, M., Usuki, A., Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci*. 66 (1997) 1781.
- [21] Svoboda, P., Zeng, C., Wang, H., Lee, L.J., Tomasko, D.L. *Journal of Applied Polymer Science*. 85 (2002) 1562.

- [22] Uribe-Arocha, P., Mehler, C., Puskas, J.E., Altstadt, V., *Polymer*. 44 (2003) 2441.
- [23] Liu, T., Lim, K.P., Tjiu, W.C., Pramoda, K.P., Chen, Z., *Polymer*. 44 (2003) 3529.
- [24] Laus, M., Francesangeli, O., Sandrolini, F. *Journal of Materials Research*. 12 (1997) 3134.
- [25] Burnside, S.D., Giannelis, E.P. *Chemistry Materials*. 7 (1995) 1597.
- [26] Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *Materials Research Society Pro.* 171 (1990) 45.
- [27] Fukushima, Y., Okada, A., Kawasumi, M., Kurauchi, T., Kamigaito, O. *Clay Mineral.*, 23 (1988) 27.
- [28] Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. *Journal of Materials. Research*. 8 (1993) 1179.
- [29] Davis, R.D., Jarrett, W.L., Mathias, L. *Journal of Polymer. Material Science Engineering*. 82 (2000) 272.
- [30] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, O., Kurauchi, T., Kamigaito, O. *Journal of Polymer Science. Part A : Polym. Chem.* 31(1993) 983.
- [31] Reichert, P., Kressler, J., Thomann, R., Mülhaupt, R., Stöppelmann, G., *Acta Polymer*. 49 (1998) 116.
- [32] Messersmith, P.B., Giannelis, E.P. *J. Polym. Sci., Part A : Polymer Chemistry*. 33 (1995) 1047.
- [33] Messersmith, P.B., Giannelis, E.P. *Chemistry Materials*. 5 (1993) 1064.
- [34] Akelah, A., Moet, A. *Journal of Materials Sciences*. 31 (1996) 3589.
- [35] Doh, J.G., Cho, I. *Polymer Bulletin.*, 41 (1998) 511.
- [36] Weimer, M.W., Chen, H., Giannelis, E.P., Sogah, D.Y. *Journal of the American Chemical Society*. 121 (1999) 1615.
- [37] Solin, S. A. *Journal of Molecular Catalysis*. 27(1-2) (1984) 293–303
- [38] Rouxel, J. Chalcogénures lamellaires et intercalaires alcalins. *Materials Science and Engineering*. 31 (1977) 277-280.
- [39] Moussa Bougouma, Abdelkrim Batan, Boubié Guel, Tiriana Segato, Jean B. Legma, Francois Reniers, Marie-Paule Delplancke-Ogletree, Claudine Buess-Herman, Thomas Doneux. Growth and characterization of large, high quality MoSe₂ single crystals. *Journal of Crystal Growth, In Press, Corrected Proof, Available online.* (2012).
- [40] Le Mehaute, A. Structure et reversibilité électrochimique des matériaux à intercalation d'alcalin susceptibles d'être réduits en milieux non aqueux. *Journal of Power Sources*. 9 (2) (1983) 167-183.
- [41] Mercuri G. Kanatzidis, Henry O. Marcy, William J. McCarthy, Carl R. Kannewurf, Tobin J. Marks. In situ intercalative polymerization chemistry of FeOCl. Generation and properties of novel, highly conductive inorganic/organic polymer microlaminates. *Solid State Ionics*. 32–33 (1) (1989) 594-608.
- [42] Olivier Durupthy, Nathalie Steunou, Thibaud Coradin, Jacques Livage. Intercalation of dipeptides during V₂O₅.nH₂O xerogel condensation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 67 (5–6) (2006) 944-949.
- [43] Al-Assiri, M.S., El-Desoky, M.M., Alyamani, A., Al-Hajry, A., Al-Mogeeth, A., Bahgat A.A. Spectroscopic study of nanocrystalline V₂O₅.nH₂O films doped with Li ions. *Optics & Laser Technology*. 42 (6) (2010) 994-1003.
- [44] Jacques Livage. Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce”. *Coordination Chemistry Reviews*. 178–180 (2) (1998) 999-1018.
- [45] Gavriluk, A.I., Afanasiev, M.M. ESR study of photoinjection of hydrogen in nanostructured MoO₃ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 93 (2) (2009) 280-288.

- [46] Nirmalya Ballav, Mukul Biswas. Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃. *Materials Letters*. 60 (4) (2006) 514-517.
- [47] Pingjun Fu., Guangming Chen., Jun Liu., Jiping Yang. An intercalated hybrid of polyacrylamide/layered double hydroxide prepared via in situ intercalative polymerization. *Materials Letters*. 63 (20) (2009) 1725-1728.
- [48] Guofu Ma, Hui Peng, Jingjing Mu, Haohao Huang, Xiaozhong Zhou, Ziqiang Lei. In situ intercalative polymerization of pyrrole in graphene analogue of MoS₂ as advanced electrode material in supercapacitor. *Journal of Power Sources, In Press, Accepted Manuscript*. (2012).
- [49] Inzelt, G., Róka, A. Preparation and electrochemical nanogravimetric study on the ruthenium(III) trichloride-polypyrrole nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 53 (11) (2008) 3932-3941.
- [50] Coche, L., Moutet, J.-C. Etude de la polymérisation électrochimique de triphénylaminés substitués par le groupe hydroxy-1 éthyle. Préparation d'électrodes modifiées par des films de polymères redox. *Electrochimica Acta*, 30 (8) (1985) 1063-1070.
- [51] Ali Akbar Entezami, Robert Mechin, François Schué, André Collet, Bernd Kaempf. Polymérisation en émulsion des cis et trans pentadiènes-1,3 amorcée par le chlorure de rhodium (III). *European Polymer Journal*. 13 (3) (1977) 193-201.
- [52] Bulelwa Ndlovu, Megan Becker, Elizaveta Forbes, David Deglon, Jean-Paul Franzidis. The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries. *Minerals Engineering*. 24 (12) (2011) 1314-1322.
- [53] Alfonso Loaiza-Gil, Jennifer Arenas, Marlin Villarroel, Freddy Imbert, Héctor del Castillo, Bernardo Fontal. Heavier alcohols synthesis on cobalt phyllosilicate catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 228 (1-2) (2005) 339-344.
- [54] Theng, B.K.G. Chapter 7 - Polymer-Clay Nanocomposites. *Developments in Clay Science*. 4 (2012) 201-241.
- [55] Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., Popall, M. Applications of hybrid organic - inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*. 15(35-36) (2005) 3559-3592.
- [56] KICKELBICK, G. Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications. *Wiley-VCH Weinheim, Germany*. (2007).
- [57] Schulz, U., Schallenberg, U.B., Kaiser, N. Antireflection coating design for plastic optics. *Applied Optics*. 41(16) (2002) 3107-3110.
- [58] Edser, C. Auto applications drive commercialization of nanocomposites. *Plastics Additives and Compounding*. (2002) 30-33.
- [59] Alan Smith. Nanotechnology-does it have a sporting chance? *Chemistry in New Zealand*. 28 (2006) 8-9.
- [60] Nakamura, K. Laminate structure excelling in fuel permeation preventing performance. *EP Patent*. 1 (2005) 574-330.
- [61] Fischer, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C*. 23(6-8) (2003) 763-772.
- [62] Porter, D., Metcalfe, E., Thomas, MJK. Nanocomposite fire retardants-a review. *Fire and Materials*, 24(1) (2000) 45-52.
- [63] <http://www.nanotechweb.org>, (2002).
- [64] Bryning, M.B., Islam, M.F., Kikkawa, J.M., Yodh, A.G. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube-epoxy composites. *Advanced Materials*, 17(9) (2005) 1186-1191.
- [65] Moniruzzaman, M., Winey, K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*. 39(16) (2006) 5194-5205.

- [66] Sanchez, C., Babonneau, F. Matériaux hybrides, observatoire français des techniques avancées, *arago*. 17 (1996).
- [67] Avnir, D., Coradin, T., Lev, O., Livage, J. Recent bio-applications of sol-gel materials. *Journal of Materials Chemistry*, 16(11) (2005) 1013–1030.
- [68] Livage, J., Coradin, T., Roux, C. Encapsulation of biomolecules in silica gels. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (2001) 673.
- [69] Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. *Journal of Materials Chemistry*. 15(35 -36) (2005) 3650–3662.
- [70] Daniels, A.U., Chang, M.K.O., Andriano, K.P., Heller, J. Mechanical properties of biodegradable polymers and composites proposed for internal fixation of bone. *Journal of Applied Biomaterials*. 1(1) (1990) 57–78.
- [71] le Masne de Chermont, Q., Chanéac, C., Seguin, J., Pellé, F., Matrejean, S., Jolivet, J.P., Gourier, D., Bessodes, M., Scherman, D. Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 104(22) (2007) 9266.
- [72] Aicha Khenifi, Bouberka Zohra, Bentaleb Kahina, Hamani Houari, Derriche Zoubir. Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*. 146 (2009) 345–354.
- [73] Hala F. Naguib, Mohamed S. Abdel Aziz, Sherif M. Sherif, Gamal R. Saad. Thermal properties of biodegradable poly(PHB/PCL-PEG-PCL) urethanes nanocomposites using clay/poly(ϵ -caprolactone) nanohybrid based masterbatch. *Applied Clay Science*. 57 (2012) 55–63.
- [74] Jakub Matusik, Ewa Stodolak, Krzysztof Bahranowski. Synthesis of polylactide/clay composites using structurally different kaolinites and kaolinite nanotubes. *Applied Clay Science*. 51 (2011) 102–109.
- [75] Mohamed Ragoubi. Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. *Doctorat, Spécialité « Sciences pour l'ingénieur mention Bois et Fibres »*. Présenté à l'Université Henri Poincaré Nancy I. (2010).
- [76] Vimal Katiyar, Nathalie Gerds, Christian Bender Koch, Jens Risbo, Hans Christian B. Hansen, David Plackett. Poly L-lactide-layered double hydroxide nanocomposites via in situ polymerization of L-lactide. *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 2563-2573.
- [77] Pavlidou, S. Papaspyrides, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 33 (2008) 1119–1198.
- [78] Zhang, P. Ruan, J. M. Zhou and Li Y. J. Preparation of monomer of degradable biomaterial poly(L-lactide). *Journal of Central South University of Technology*. 12 (2005) 246-250 .
- [79] Ping L. and Jia L. V. Study on Synthesis and Mechanism of Melt Polymerization of L-lactic Acid., *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 1 (2008) 41-46.
- [80] Coleman, M.M. Moskala, E.J. Mechanical and microstructural properties of pectin/starch films; *Polymer*. 24 (1983) 663-670.
- [81] Dimitri D.J. Rousseaux, Naïma Sallem-Idrissi, Anne-Christine Baudouin, Jacques Devaux, Pierre Godard, Jacqueline Marchand-Brynaert, Michel Sclavons. Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study. *Polymer*. 52 (2011) 443-451.
- [82] Sami Labidi, Nathalie Azema, Didier Perrin, José-Marie Lopez-Cuesta, Organo-modified montmorillonite/poly(3-caprolactone) nanocomposites prepared by melt

- intercalation in a twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 382-388.
- [83] Long Jiang, Jinwen Zhang, Michael P. Wolcott, Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer*. 48 (2007) 7632-7644.
- [84] Martial Sauceau, Jacques Fagesa, Audrey Commona, Clémence Nikitinea, Elisabeth Rodier. New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide. *Progress in Polymer Science*. 36 (2011) 749–766.
- [85] Ndazi, B. S. Karlsson, S. Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures. *Express Polymer Letters* Vol.5, No.2 (2011) 119–131 Available online at www.expresspolymlett.com DOI: 10.3144/expresspolymlett.2011.13.
- [86] Sivalingam, G. Giridhar Madras. Thermal Degradation of Ternary Blends of Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(vinyl acetate)/Poly(vinyl chloride). *Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore-12, (2004)*. DOI 10.1002/app.20587. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).
- [87] Eva Sykacek, Marta Hrabalova, Hannes Frech, Norbert Mundigler, Extrusion of five biopolymers reinforced with increasing wood flour concentration on a production machine, injection moulding and mechanical performance. *Composites: Part A*. 40 (2009) 1272–1282.
- [88] Kumar, P. Sandeep, K.P. Alavi, S. Truong, V.D. Gorga, R.E. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion. *Journal of Food Engineering*. 100 (2010) 480–489.
- [89] Marian Zenkiewicz, Jozef Richert, Piotr Rytlewski, Krzysztof Moraczewski, Magdalena Stepczynska, Tomasz Karasiewicz, Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polymer Testing*. 28 (2009) 412–418.

Chapitre IV : Phénomène d'adsorption des métaux lourds par les matériaux étudiés

1. Introduction

Aujourd'hui, différentes techniques de traitement des eaux contaminées par les métaux lourds sont à la disposition des industriels. Même si quelques unes d'entre elles ont déjà fait leur preuve, les difficultés et les inconvénients rencontrés pour chaque technique ont incité à la recherche d'autres techniques plus avantageuses et au développement des techniques classiques de traitement des effluents industriels. En effet, les axes actuels de recherche s'orientent principalement vers deux tendances : un procédé de coût très bas et des effluents dont la qualité respecte les normes internationales imposées. Pour cela, les traitements physico-chimiques sont les méthodes les plus répondues industriellement. Ainsi, elles ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [1-3]. L'objectif principal de ces études est l'amélioration de l'efficacité du procédé adéquat à la rétention du maximum d'éléments toxiques tout en cherchant à optimiser les conditions opératoires, qui dépendent principalement des réactions chimiques et des phénomènes physiques.

Dans cet aperçu bibliographique, nous donnons un exemple non exhaustif de la technique physico-chimique de traitements actuellement utilisée telle que l'adsorption.

Les argiles, argiles modifiées et les nanocomposites sont connues comme adsorbants de certains ions métalliques en les maintenant dans un état d'échange. Plusieurs types d'argiles sont utilisés en particulier la bentonite et la kaolinite grâce à leurs propriétés d'adsorption et leur capacité d'échange cationique intéressante.

2. Adsorption

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption.

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non

équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la *désorption*.

2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

2.1.1. Model d'adsorption de Langmuir

Le model d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz.

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. On considère donc, le cas d'une chimisorption idéale, ensuite on introduira les effets de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées, ce qui nous amènera à déduire d'autres types de modèle d'adsorption.

L'isotherme de Langmuir peut être déduite selon plusieurs approches différentes, où la plus simple est l'approche cinétique décrite précédemment. L'isotherme est donnée par:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (IV.1)$$

K_L : le coefficient de Langmuir, est égal au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle peut présenter cinq types d'isothermes reliées aux divers modes de fixation du soluté sur le solide (Voir figure IV.1) [4] :

- **Type S:** Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L :** Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- **Type H:** Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C:** la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage ; Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

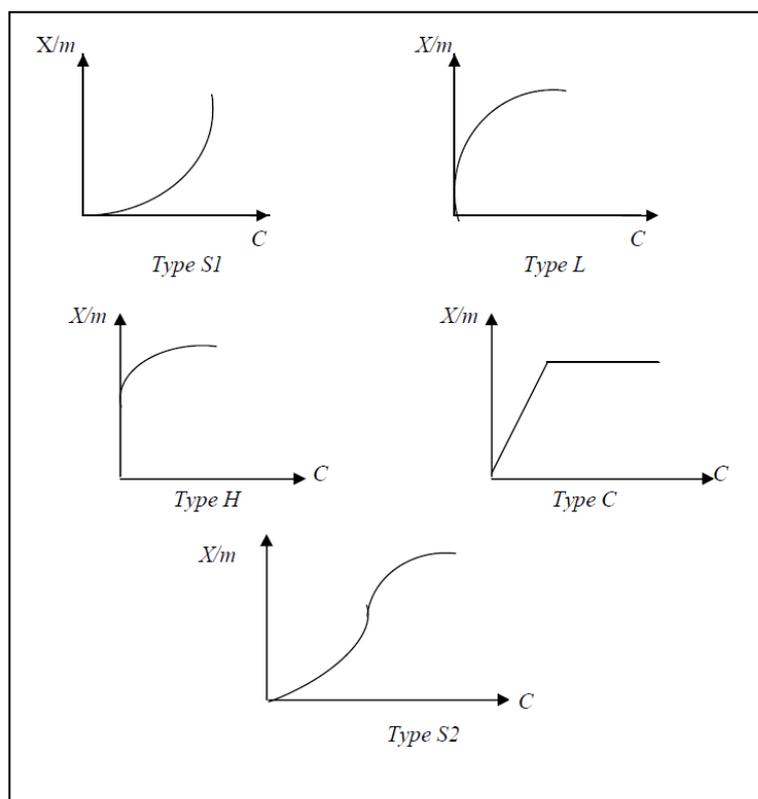


Figure IV.1. Différents types d'isothermes

2.1.2. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption

chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes [5] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (IV.2)$$

Avec $n < 1$

Où

q_e est la quantité adsorbée et C_e la concentration à l'équilibre; K_F et n sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible. K_F dépend du nombre total de sites d'adsorption et n est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

L'application de cette formulation se fait en prenant le logarithme:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (IV.3)$$

La représentation graphique de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ doit être une droite si le formalisme s'applique.

2.1.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de

Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [6] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (IV.4)$$

Où

- b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,
- R : constante de gaz l'universel ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

- C_e : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)
- T : la température absolue

2.1.4. Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit [7] :

$$q_e = q_m \exp(-K\varepsilon^2) \quad (IV.5)$$

Où

- ε : le potentiel de Polanyi $\varepsilon = \ln(1 + 1/C_e)$ (IV.6)
- q_e : la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g),
- q_m : la capacité d'adsorption maximal (mg/ g)
- C_e : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/ L)
- K : une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)
- R : la constante universelle de gaz ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
- T : température (K)

L'isotherme de D–R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \quad (IV.7)$$

K est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ mol^{-1}) peut être obtenue à partir des valeurs de K [8] en employant équation suivante [9]:

$$E = (-2K)^{-1/2} \quad (IV.8)$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [6].

- $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} , l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule [9].

2.1.5. Isotherme de Toth

Toth [10] a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites. L'application de cette équation est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similairement à l'isotherme de BET qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir [11]. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = C_e q_{mT} / \left[\frac{1}{K_T} + C_e^{mT} \right]^{1/mT} \quad (IV.9)$$

Où

- K_T : la constante d'équilibre de Toth
- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l)
- q_{mT} : la capacité maximum de Toth (mg/g)
- mT : l'exposant du modèle de Toth

2.1.6. Isotherme de Langmuir-Freundlich

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme [12] :

$$q_e = \frac{q_0 (K C_e)^n}{[1 + (K C_e)]} \quad (IV.10)$$

Où

q_e , K , C_e , q_0 , et $1/n$ correspondent à ceux dans l'isotherme Langmuir et de Freundlich.

2.1.7 Isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Il est décrit par la relation [13]:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (IV.11)$$

- K_E : la constante d'équilibre d'Elovich ($L\ mg^{-1}$)
- q_m : la capacité maximum d'Elovich (mg/g).

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximum d'Elovich peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(q_e / C_e)$ en fonction du q_e .

2.1.8 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [10]:

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K \left(\frac{C_t}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) \left[1 + (K - 1) \frac{C_t}{C_0} \right]} \quad (IV.12)$$

Où :

- C_t : Concentration au temps t
- C_0 : Concentration initiale (mg/l).
- q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).
- q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

2.2. Critères de distinction entre l'adsorption physique et la chimisorption

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption; mais, dans certains cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure.

2.2.1. Nature des forces

- La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du

rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van der Waals.

- La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons.

2.2.2. Chaleur d'adsorption

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères.

- En physisorption, l'adsorption se produit à des températures basses. Les molécules peuvent s'adsorber sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorptions souvent inférieures à 20 Kcal/mole.
- En chimisorption elle est rarement inférieure à 20 kcal/mole. Elle est comprise entre 20 et 200 Kcal/mole. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées. Ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique.

2.2.3. Vitesse du processus d'adsorption et de désorption

- L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation.
- La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus chimiques, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

2.2.4. Réversibilité

- L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat.
- La chimisorption peut être réversible ou pas, un changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve du non réversibilité du phénomène de chimisorption. L'exemple l'adsorption chimique de l'oxygène sur du charbon peut

être cité et où la désorption se produit en libérant par chauffage à température élevée, l'oxygène sous forme de CO ou CO₂.

3. Métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm³

On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de «*métal pesant*». Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter les métalloïdes.

L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a pas ni fondement scientifique, ni application juridique.

- Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents “ *en traces* ”. Ils sont aussi “ la trace ” du passé géologique et de l'activité de l'homme. La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement “ lourds ” (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation “ *éléments en traces métalliques* ” -*ETM*- ou par extension “ *éléments traces* ”.
- La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge...

En concentration appropriée, de nombreux métaux sont essentiels à la survie. Par contre, en quantité excessive, ils peuvent être toxiques.

Même une faible exposition à ces métaux, si elle est chronique, peut avoir de graves répercussions sur la santé. Du fait qu'il est impossible de dégrader ou de détruire les métaux lourds, ils ne sont pas décomposés et s'accumulent dans le corps humain; ils se concentrent dans le foie, les reins, le cerveau, le squelette et les tissus kératinisés tels que les cheveux et les ongles. L'exposition aux métaux lourds a été liée aux troubles du développement, à divers cancers, à l'atteinte rénale et même, dans certains cas, à la mort.

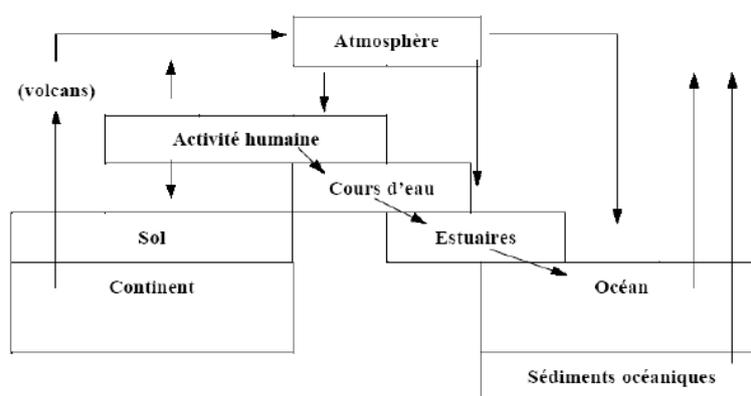


Figure IV.2. Cycle géochimique simplifié des métaux lourds [14]

Limites à ne pas dépasser pour les éléments trace suivant les normes CODEX

Tableau IV.1. Norme codex -Standard 108-1981 modifiées en juin 1981, juillet 2001 et février 2008.les eaux minérales Naturelles

Elément		Limite
Chrome	Cr	0.05mg/L exprime en Cr total
Cuivre	Cu	1mg/L
Antimoine	Sb	0.005mg/L
Arsenic	As	0.01 mg/L
Baryum	Ba	0.7 mg/L
Borate (Bore- B)		5mg/L exprimé en B
Cadmium	Cd	0.003 mg/L
Plomb	Pb	0.01 mg/L

Manganèse	Mn	0.4 mg/L
Mercure	Hg	0.001 mg/L
Nickel	Ni	0.02 mg/L
Sélénium	Se	0.01 mg/L

4. Mode Opérateur

4.1. Produits

Les métaux lourds utilisés sont résumés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Métaux lourds utilisés

Métaux lourds	Masse molaire du métal (g/mole)	Nom du Sels	Structure du Sels	Masse molaire du sel (g/mol)	Domaine de concentrations de l'étalonnage (ppm=mg/L) [15]	m (sels) pour avoir 1g/L de métal seul
Ni	58,6934	Nitrate de nickel 6 fois hydratés	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,79	0-10	4,9544
Co	58,9332	Chlorure de cobalt 6 fois hydratés	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	273.93	5-10	4,6481
Cu	63,546	Sulfate de cuivre 5 fois hydratés	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	0-5	3,9291
Cd	112.41	Chlorure de cadmium 2 fois hydratés	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219,34	0-3	1,9512

4.2. Techniques de caractérisation physicochimique

Spectroscopie d'absorption Atomique (SAA)

Les résultats des dosages par SAA ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le MATériaux Bois (LERMAB), Nancy-France. La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées.

Parmi les principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique est l'émission de flamme et l'absorption atomique (analyse quantitative des éléments à faibles teneurs).

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme. Excitation par absorption de longueur d'onde et désexcitation par réémission de longueur d'onde ou chaleur.

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique dans cette partie (Figure IV.3) se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.



Figure IV.3. Spectroscopie d'absorption Atomique SpectrAA-100 VARIAN

4.3. Adsorption des métaux lourds par les matériaux étudiés

4.3.1. Influence du pH

Puisque le pH agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations, il influence alors de manière considérable l'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux.

Ainsi, les études de l'adsorption des quatre métaux lourds étudiés (Ni (II), Co (II), Cd (II) et Cu (II)) sur les argiles brute, les argiles modifiées et les nanocomposites préparés sont effectuées pour des valeurs de pH comprises entre 1,5 et 11. Nous introduisons des solutions de Ni, Co, Cd et Cu de concentrations, de 100 mg/L, à température ambiante auxquelles nous ajoutons une même masse d'adsorbant 10g/L (0,2g/20mL). Cette étude a pour but d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté, par un pH-mètre TIM800 (TitraLab), en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium NaOH 0,1M ou de l'acide nitrique HNO₃ 0,1M.

4.3.2. Cinétique d'adsorption

La vitesse de réaction aboutissant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide, dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants se fixent sur le matériau mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

Le but de cette étude est de déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (Ni, Co, Cd et Cu) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption d'argiles, argiles modifiées et nanocomposites ont été étudiées dans la gamme de 1 à 360 min à une concentration initiale de 100 mg/L. Cinétique d'adsorption a été étudiée en utilisant une concentration initiale de 100 mg/L à la dose de 0,2 g/20 sorbant mL à pH (Ni 7,5 ; Co 6,96 ; Cd 6,67 ; Cu 5,5).

4.3.3. Isothermes d'adsorption

Cette étude se déroule à température ambiante et en présence d'oxygène. Les expériences sont réalisées dans une série de petits flacons de 50 ml. Auparavant, nous introduisons des solutions de Ni, Co, Cd et Cu de concentrations, variant de 10 mg/L à 500 mg/L, auxquelles nous ajoutons une même masse d'adsorbant 10g/L (0,2g/20mL). Le pH de la suspension est ensuite ajusté à la valeur désirée par HNO₃ 0,1M ou NaOH 0,1M. La solution obtenue est analysée par la spectrométrie d'absorption atomique (SpectrAA-100 Varian) après séparation de la phase solide et la phase liquide par centrifugation.

Adsorption isothermes ont été étudiés à différentes concentrations initiales des ions métalliques dans la gamme de 10 à 500 mg/L. La capacité maximale d'adsorption est calculée à partir des isothermes de Langmuir et Freundlich. La quantité des ions

métalliques adsorbés par unité de masse adsorbant a été calculée en utilisant l'équation du bilan de masse donné dans l'équation (IV.13) [16].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (IV.13)$$

- q_e : Quantité de métal par unité de masse de solide (en mg.g^{-1}).
- C_0 : Concentration initiale (mg.L^{-1})
- C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre du métal (mg.L^{-1})
- V : Volume de l'adsorbant (L)
- m : Masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe: $q_e = f(C_0)$ ou $q_e = f(C_e)$.

5. Application des matériaux élaborés à la dépollution (rétention des métaux lourds)

La rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tels que le cadmium, cobalt, cuivre et le nickel. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique ou chimique avec les groupes fonctionnels de surface [17,18].

5.1. Adsorption des métaux lourds par les argiles brutes (K08, M13)

5.1.1. Influence du pH

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption de Cd(II), Co(II), Cu(II) et Ni(II) sur les argiles brutes, nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions, de ces métaux, de concentrations égales 100 mg/L mises en contact avec les argiles brutes à la concentration 10g/L et pour des pH variant entre les valeurs 1 et 8. Nous nous sommes limités aux $\text{pH} \leq 6,67$ pour le Cd(II), $\text{pH} \leq 6,96$ pour le Co(II), $\text{pH} \leq 5,5$ pour le Cu(II) et $\text{pH} \leq 7,5$ pour le Ni(II) afin d'éviter la précipitation des métaux lourds. Le pH de la suspension est ajusté à la valeur désirée par HNO_3 ou NaOH.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.4 :

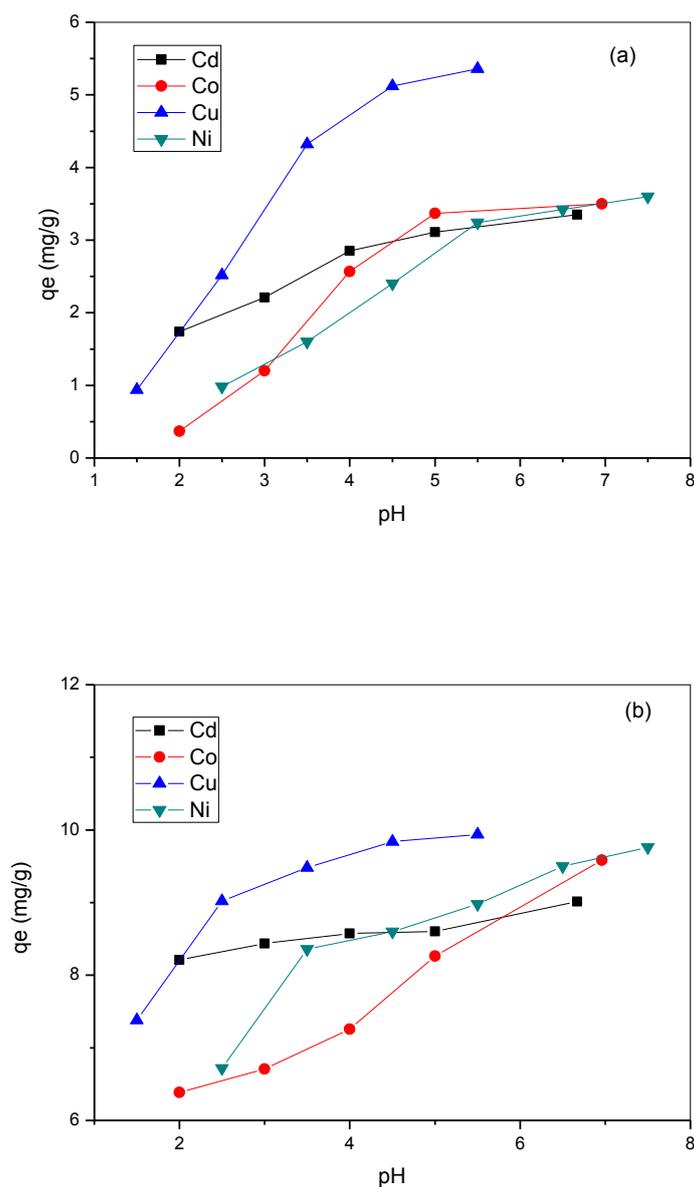


Figure IV.4. Influence du pH sur l'adsorption de Cd(II), Co(II), Cu(II) et Ni(II) sur argile : Kaolin (K08) et (b) bentonite (M13) ; $C_0 (M^{2+}) = 100\text{mg/L}$; Concentration de l'argile = 10g/L et $T=20^\circ\text{C}$.

L'analyse de ces résultats montre que la quantité de Cd(II), Co(II), Cu(II) ou Ni(II) adsorbé sur les deux argiles augmente avec l'augmentation du pH. Quand le pH varie entre 2 et 6,67 la quantité du Cd(II) adsorbé sur le kaolin varie de 1,74 à 3,35 mg/L et sur la bentonite varie de 8,21 à 9,01 mg/L ; quand le pH varie entre 2 et 6,96 la quantité du Co(II) adsorbé sur le kaolin varie de 0,36 à 3,5 mg/L et sur la bentonite varie de 6,38 à 9,58 mg/L ; quand le pH varie entre 1,5 et 5,5 la quantité du Cu(II) adsorbé sur le kaolin varie de 0,95 à 5,39 mg/L et sur la bentonite varie de 7,37 à 9,92 mg/L ; et quand le pH varie

entre 1,5 et 7,5 la quantité du Ni(II) adsorbé sur le kaolin varie de 0,40 à 3,59 mg/L et sur la bentonite varie de 6,71 à 9,95 mg/L.

Pour des pH très acides ($\text{pH} < 1,5$), l'élimination du Cd(II), Co(II), Cu(II) et Ni(II) est très faible. L'ajout des ions H^+ , pour baisser le pH à des valeurs inférieures à 2,5, entraîne la neutralisation de la charge négative des argiles [19, 20] et par conséquent défavorise l'adsorption du Cd(II), Co(II), Cu(II) et Ni(II) qui existe sous forme cationiques Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} dans ce domaine de pH.

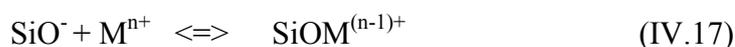
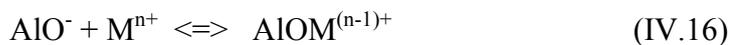
Quand le pH augmente ($1 < \text{pH} < 8$), il y a diminution des cations H^+ ce qui favorise l'adsorption du Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} , sur la surface négative de l'argile.

Cette adsorption peut être décrite comme étant la somme de deux réactions : l'ionisation des groupements SiOH et AlOH, qui existent sur la face latérale de l'argile, suivie de la complexation des cations du Cd(II), Co(II), Cu(II) ou Ni(II) hydratés, avec ces groupements fonctionnels suivant les réactions suivantes (équations IV.14, IV.15, IV.16, IV.17) :

- Ionisation des groupements fonctionnels :



- Réaction de formation de complexe de surface:



Avec $\text{M}^{n+} = (\text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+})$

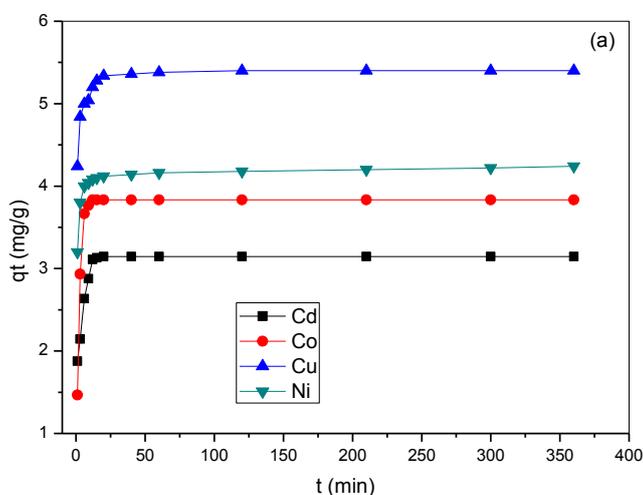
Des phénomènes semblables ont été rapportés pour l'adsorption du Cd(II), Co(II), Cu(II) ou Ni(II) sur le kaolin [21], Bentonite [22], perlite [23], charbon actif [24] et Al_2O_3 [25].

5.1.2. L'effet du temps de contact

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation vont de temps courts (quelques minutes à 4 heures), [26,27], jusqu'à des durées dépassant 24 heures [28, 29].

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des isothermes d'adsorption. On étudie ce paramètre dans le cas de la rétention du cuivre et nickel par les argiles brutes (K08, M13). La forme des courbes représentées sur la figure IV.5 est typique des courbes de saturation avec une légère différence qualitative et quantitative. L'équilibre est atteint plus rapidement dans le cas du Co(II) (6 minutes), Ni(II) (10 minutes) et Cd(II) (15 minutes) que dans le cas du Cu(II) (120 minutes). Ainsi la bentonite (M13) présente une capacité d'adsorption du cadmium, cobalt, nickel et cuivre plus importante ($q_e = 8,18$ mg/g ; $8,42$ mg/g ; $q_e = 8,64$ mg/g et $9,43$ mg/g respectivement) que le Kaolin ($q_e = 3,15$ mg/g ; $3,83$ mg/g ; $q_e = 4,23$ mg/g et $5,41$ mg/g respectivement). On constate que le cuivre présente une bonne affinité pour les deux argiles.



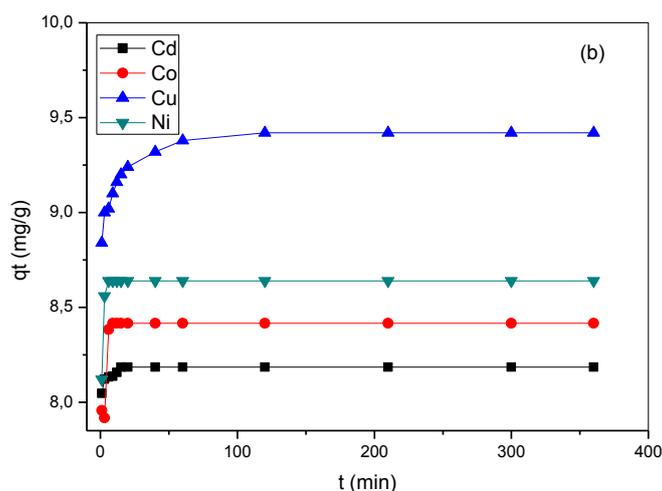
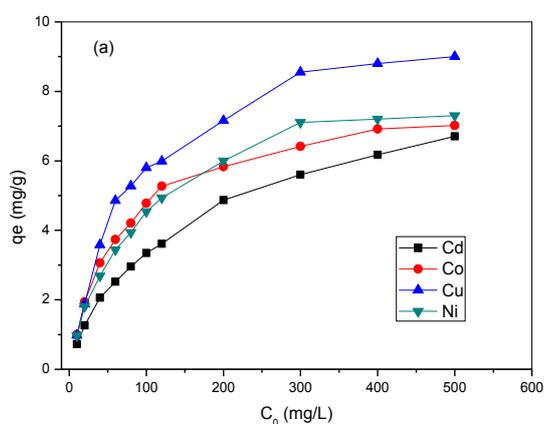


Figure IV.5. Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Cd(II) à pH 6,67, Co(II) à pH 6,96, Cu(II) à pH 5,5 et Ni(II) à pH 7,5 sur l'argile : (a) Kaolin (K08) et (b) bentonite (M13) ; $C_0 (M^{2+}) = 100\text{mg/L}$; concentration de l'argile = 10g/L .

5.1.3. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux lourds par les argiles brutes.

L'effet de la concentration initiale des deux métaux lourds (Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)) sur la capacité d'adsorption des argiles (K08, M13) a été étudiée en faisant varier la concentration initiale des métaux lourds de 10 à 500 mg / L. D'après la figure IV.6, nous remarquons que le taux de rétention est important pour les faibles concentrations et il continue à augmenter jusqu'à l'apparition presque d'un plateau indiquant la saturation. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre support [30].



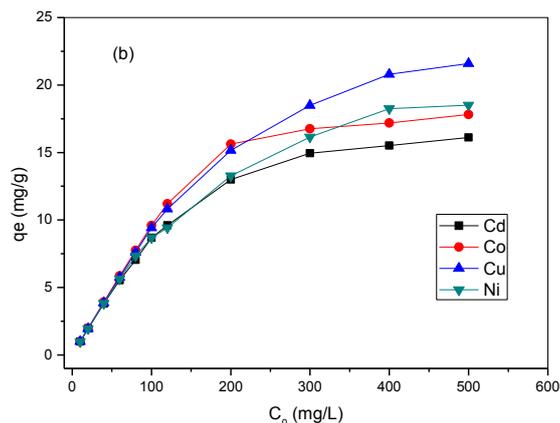


Figure IV.6. Influence de la concentration initiale en métaux lourds adsorbée par le kaolin (a) et la bentonite (b)

5.1.4. Cinétique d'adsorption

Nous avons examiné nos données expérimentales par les relations du premier et du second ordre cinétique

5.1.4.1. Modèle du premier ordre

L'équation du premier ordre est donnée par l'équation IV.18 linéaire suivante [31] :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_e} \times \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (IV.18)$$

Le k_1 et q_e ont été calculés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de $1/q_t$ fonction de $1/t$, respectivement, comme il est montré sur la Figure IV.7. Les valeurs calculées de q_e montrées sur le tableau IV.3 sont presque semblables aux valeurs expérimentales. Cependant les valeurs des coefficients de corrélation R^2 du modèle de premier ordre sont inférieures à la norme qui est 0,97, ce qui indique que l'adsorption des deux métaux sur les deux argiles n'obéit pas à la cinétique de premier ordre [31].

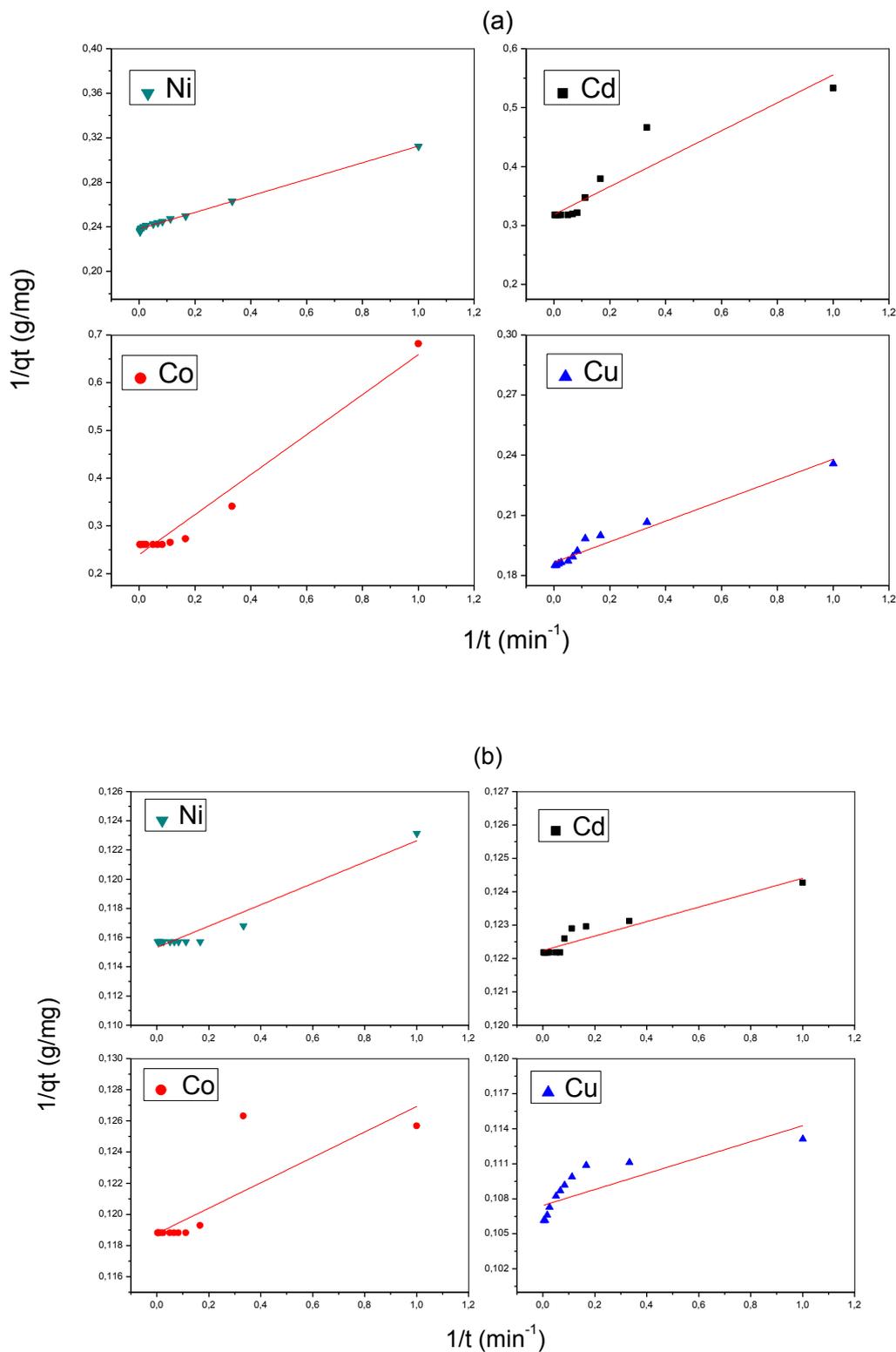


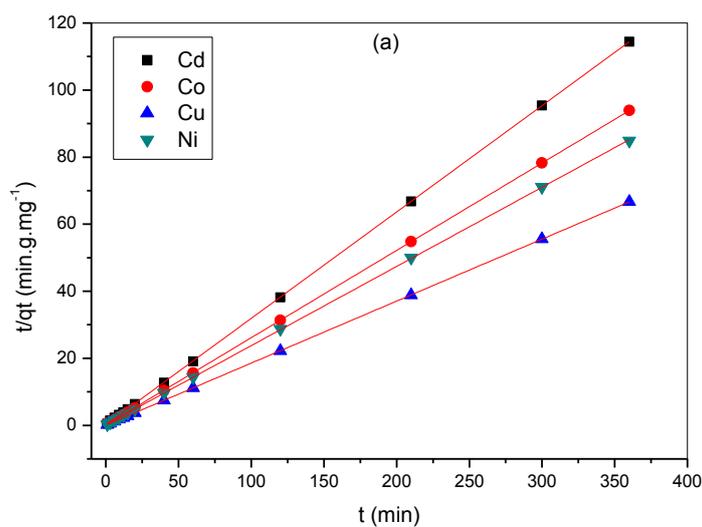
Figure IV.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre du Cd(II) à pH 6,67, Co(II) à pH 6,96, Cu (II) à pH 5,5 et Ni (II) à pH 7,5 sur l'argile : (a) Kaolin (K08) et (b) bentonite (M13) ; C_0 (M^{2+}) = 100mg/L ; Concentration de l'argile = 10g/L.

5.1.4.2. Modèle du second ordre

L'équation du second ordre est donnée par l'équation IV.19 linéaire suivante [32] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{2k_2 q_e^2} \quad (IV.19)$$

Le k_2 et q_e ont été calculés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de t/q_t fonction de t , respectivement, comme il est montré sur la Figure IV.8. Les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de q_e , montrées sur le tableau IV.3, sont très proches avec des coefficients de corrélation très élevés, ce qui nous permet de dire que l'adsorption des deux métaux sur les deux argiles obéit à la cinétique de second ordre. Ce qui indique que le mécanisme d'adsorption dépend à la fois de l'adsorbat et l'adsorbant [32].



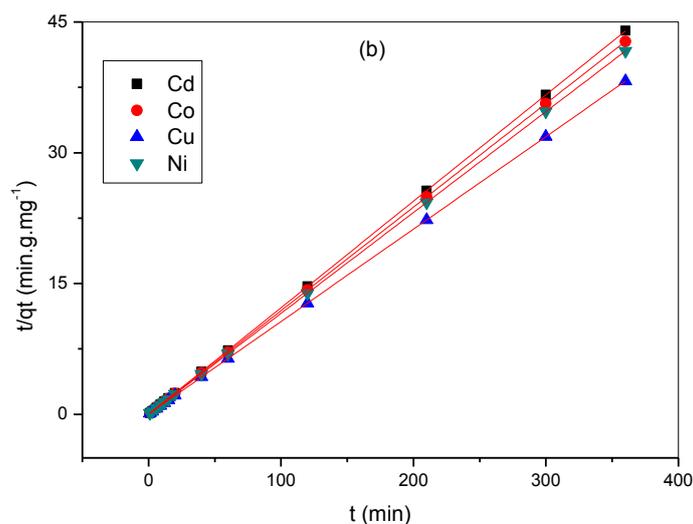


Figure IV.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre du Cd(II) à pH 6,67, Co(II) à pH 6,96, Cu(II) à pH 5,5 et Ni(II) à pH 7,5 sur l'argile : (a) Kaolin (K08) et (b) bentonite (M13) ; C_0 (M^{2+}) = 100mg/L ; concentration de l'argile = 10g/L.

Tableau IV.3. Valeurs calculées avec le modèle du premier et second ordre

Echantillon	Premier ordre			Seconde ordre		
	q_e (mg/g)	K_1	R^2	q_e (mg/g)	K_2	R^2
K08-Cu(II)	5,35	0,27	0,958	5,41	0,25	1
K08-Ni(II)	4,19	0,31	0,966	4,23	3,22	0,999
K08-Co(II)	4,16	1,74	0,961	3,83	0,37	0,999
K08-Cd(II)	3,13	0,74	0,877	3,15	0,31	0,999
M13-Cu(II)	9,31	0,06	0,629	9,43	0,19	1
M13-Ni(II)	8,60	0,06	0,941	8,64	5,23	1
M13-Co(II)	8,42	0,07	0,658	8,41	1,84	1
M13-Cd(II)	8,18	0,02	0,885	8,18	0,33	1

5.1.5. Isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, mais dans cette étude, on ne s'intéresse qu'aux modèles de *Langmuir* et de *Freundlich* car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

Les isothermes retrouvées pour l'adsorption du cuivre et nickel sur les argiles (K08, M13) sont représentés comme suit (figure IV.9) :

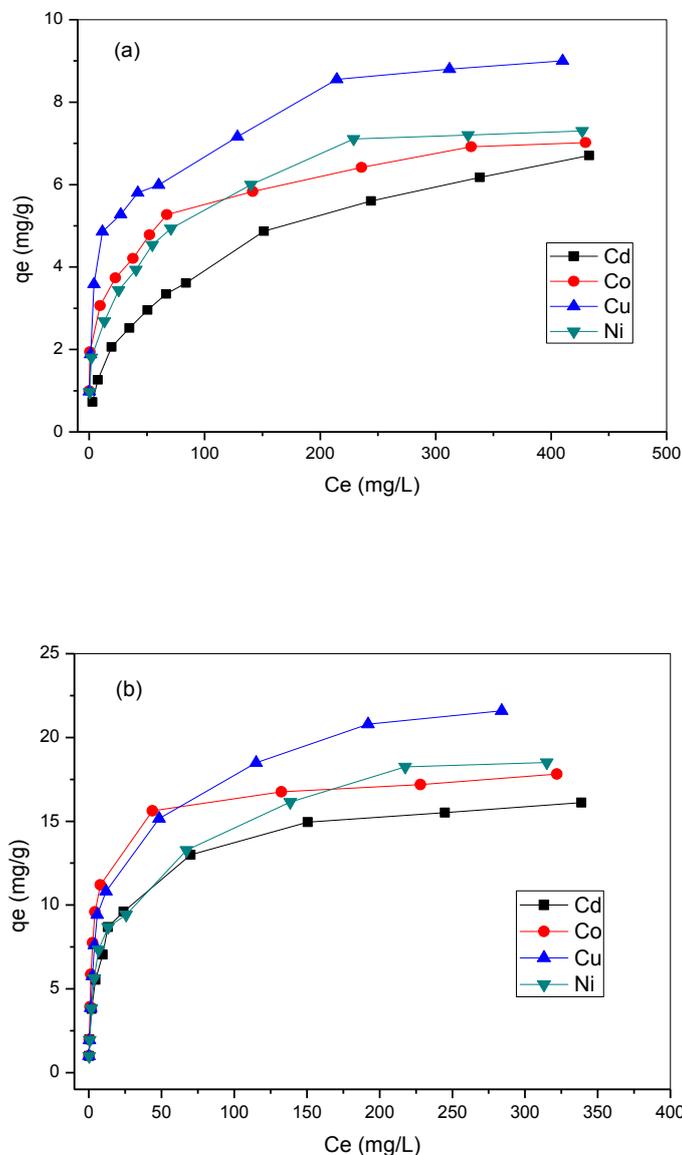


Figure IV.9. Isothermes d'adsorption du Cd(II) à pH 6,67, Co(II) à pH 6,96, Cu (II) à pH 5,5 et Ni (II) à pH 7,5 sur l'argile : (a) Kaolin (K08) et (b) bentonite (M13) ; $C_0 (M^{2+}) = 100\text{mg/L}$; concentration de l'argile = 10g/L.

Les résultats expérimentaux ont été analysés selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

5.1.5.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Isotherme d'adsorption de Langmuir [33] est fondée sur l'hypothèse que les molécules de l'adsorbat forment une monocouche sur la surface de l'adsorbant. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre molécules adsorbées). Isotherme de Langmuir est largement utilisé pour décrire la réaction d'adsorption et peut être représentée par l'équation IV.20.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (IV. 20)$$

Avec

- C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)
- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)
- K_L : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température (L/g)

La capacité d'adsorption de la monocouche de Langmuir (q_m) donne la quantité de métal nécessaire pour occuper tous les sites disponibles par unité de masse de l'échantillon (voir figure IV.10).

Tous les coefficients de corrélation R^2 dépassent 0,99 ce qui montre que les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir. Les valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir sont regroupées dans le tableau IV.4.

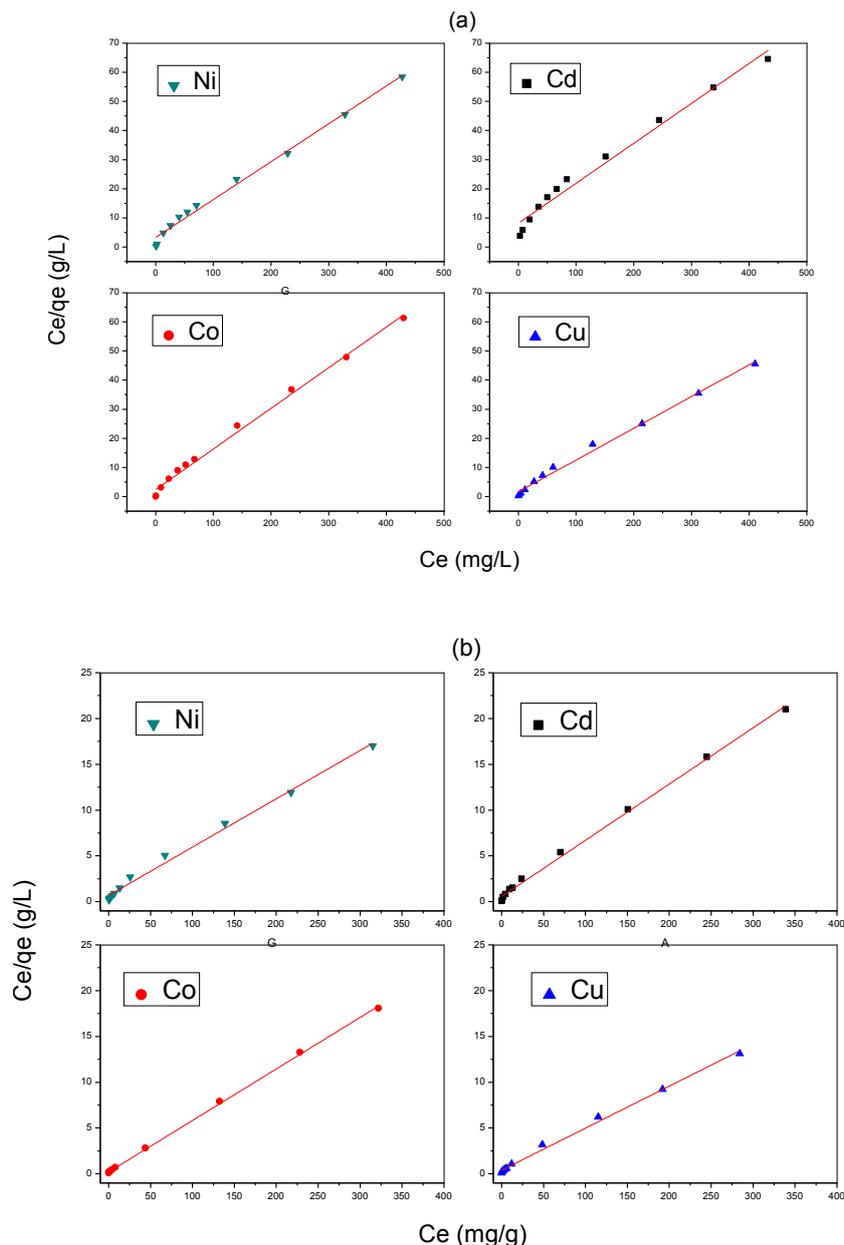


Figure IV.10. Modélisation des isothermes d'adsorption par Langmuir du Cd(II) à pH 6,67, Co(II) à pH 6,96, Cu (II) à pH 5,5 et Ni (II) à pH 7,5 sur l'argile : (a) Kaolin (K08) et (b) bentonite (M13) ; C_0 (M^{2+}) = 100mg/L ; Concentration de l'argile = 10g/L.

Selon le tableau IV.4, nous pouvons remarquer que la capacité d'adsorption q_m de la bentonite à 20°C est deux fois et demie plus grande que celle du kaolin. La capacité d'adsorption la plus élevée est observée pour le cuivre à cause de sa petite taille en le comparant avec les autres et ainsi de suite. L'adsorption du cadmium, cobalt, cuivre et nickel par le kaolin et la bentonite est dominée par le phénomène d'échange cationique. Ce phénomène de rétention des cations apparaît avec un ordre préférentiel de sélectivité : $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$.

5.1.5.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

Le modèle de Freundlich caractérise les isothermes d'adsorption par deux paramètres [34] : K_f et n . Bien que ces paramètres soient empiriques, K_f est généralement associé à la capacité d'adsorption, tandis que n est considéré comme une mesure du degré d'hétérogénéité des sites d'adsorption. Plus la valeur de n est faible, plus l'hétérogénéité des sites est grande [35-37].

L'isotherme de Freundlich est exprimée sous la forme de l'équation IV.2 suivante :

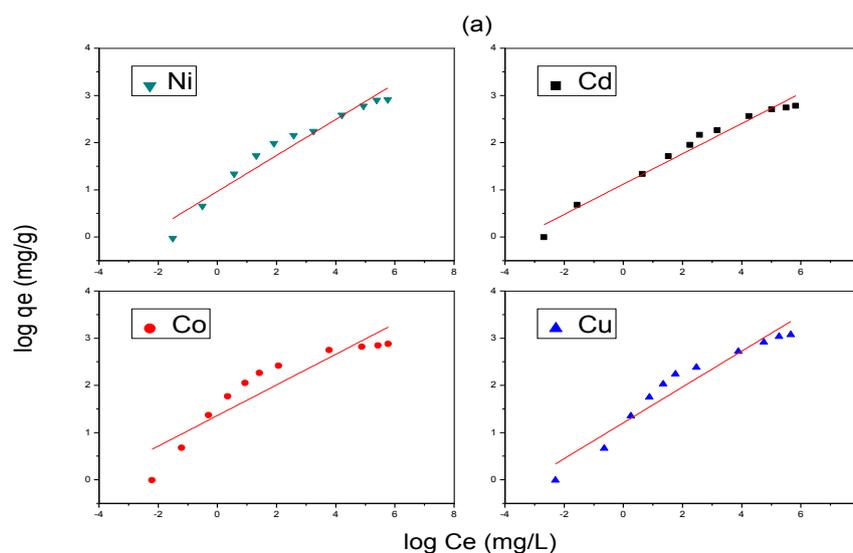
$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (IV.2)$$

Avec :

- C_e : concentration du Cu(II) ou Ni(II) à l'équilibre (mole/L)
- q_e : quantité du Cu(II) ou Ni(II) adsorbée par g d'adsorbant (mg/g)
- n, K_f : constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante (équation IV.3) :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (IV.3)$$



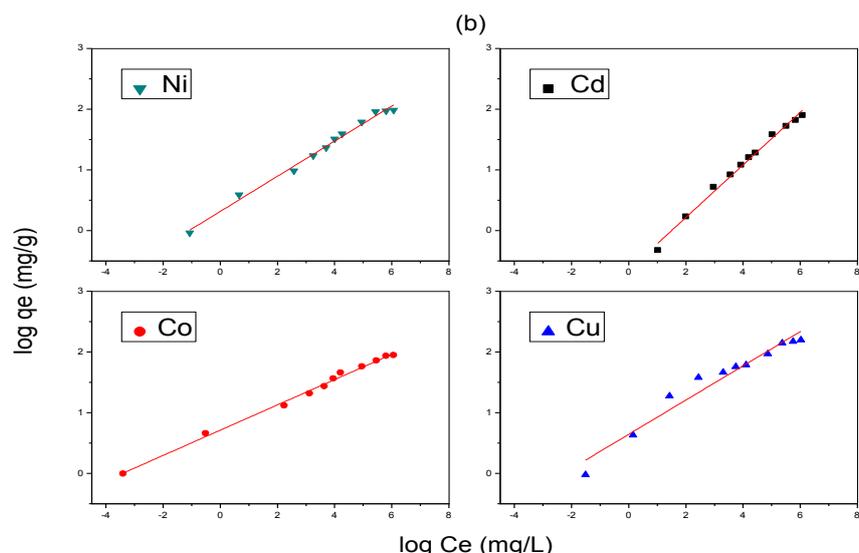


Figure IV.11. Modélisation des isothermes d'adsorption par Freundlich du Cd(II) à pH 6,67, Co(II) à pH 6,96, Cu (II) à pH 5,5 et Ni (II) à pH 7,5 sur l'argile : (a) Kaolin (K08) et (b) bentonite (M13) ; C_0 (M^{2+}) = 100mg/L ; concentration de l'argile = 10g/L.

Pour les isothermes d'adsorption des argiles (figure IV.11), la variabilité des valeurs de n obtenues ($2,31 \leq n \leq 4,80$) ne peut pas refléter différentes distributions des sites d'adsorption et ainsi différents processus mis en jeu dans la rétention de ces métaux lourds dans les argiles. De plus, comme n est différent de l'unité, les isothermes sont considérées comme non linéaires dans la gamme de concentrations étudiées (concentrations introduites de 10 à 500 $mg.L^{-1}$). Les isothermes de Langmuir et de Freundlich tracées (Figures IV.10 et IV.11 respectivement) permettent d'obtenir, par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes (q_m , K_L , n et K_f) qui sont regroupées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4. Constantes des isothermes d'adsorption du cuivre et nickel sur les argiles (K08, M13)

Echantillon	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	n	K_f	R^2
K08-Cu(II)	9,17	0,06	0,993	3,55	1,91	0,928
K08-Ni(II)	7,69	0,04	0,991	3,45	1,38	0,940
K08-Co(II)	7,29	0,02	0,993	3,08	1,36	0,840
K08-Cd(II)	7,16	0,06	0,980	3,11	1,12	0,960
M13-Cu(II)	21,78	0,11	0,995	2,63	3,36	0,940
M13-Ni(II)	18,95	0,07	0,992	2,63	2,64	0,967
M13-Co(II)	17,76	0,26	0,999	4,80	0,71	0,965
M13-Cd(II)	16,29	0,10	0,997	2,31	0,64	0,961

5.2. Adsorption des métaux lourds par les matériaux organo-argileux

Une étude comparative de la rétention des métaux lourds (Cd(II), Co(II), Cu(II) et Ni(II)) par les argiles brutes et les argiles modifiées avec un agent organosilane (APTES) ou un sel d'alkyl ammonium quaternaire (CTAB) est présentée sur les figures IV.12 et IV.13.

Nous observons que la meilleure rétention des métaux lourds est donnée par les argiles modifiées avec APTES, elle est due probablement au groupement chélatant important de l'amine. Le manque d'un groupement chélatant sur la structure de CTAB et son occupation des sites négatifs de la surface des argiles par les ammoniums quaternaires sont responsables de la faible rétention des métaux lourds. D'autre part la présence des charges négatives sur les argiles brutes entraîne une adsorption meilleure par rapport aux argiles modifiées par CTAB.

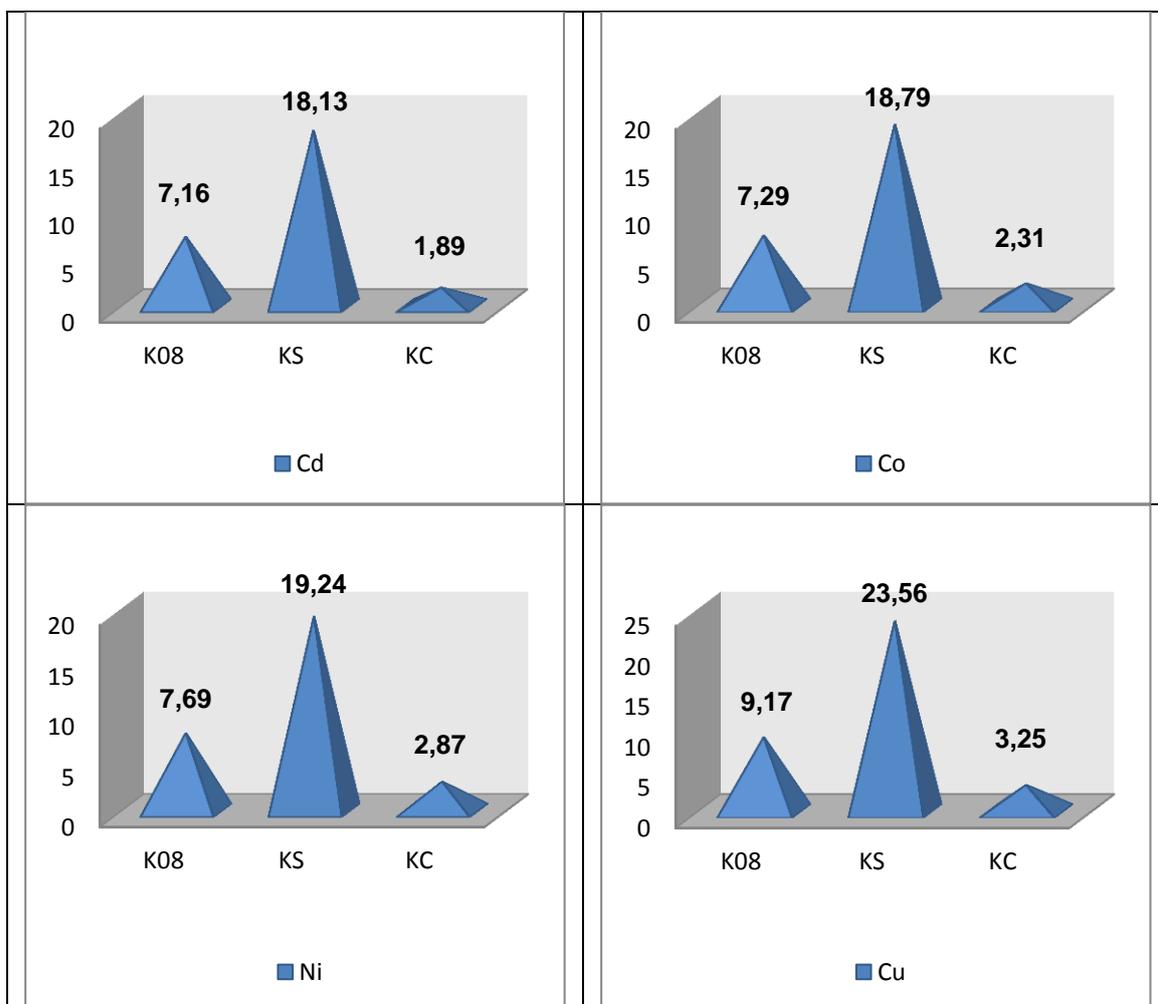


Figure IV.12. Quantités d'adsorption q_m en mg/g des métaux lourds par le kaolin brut et modifié par APTES et CTAB

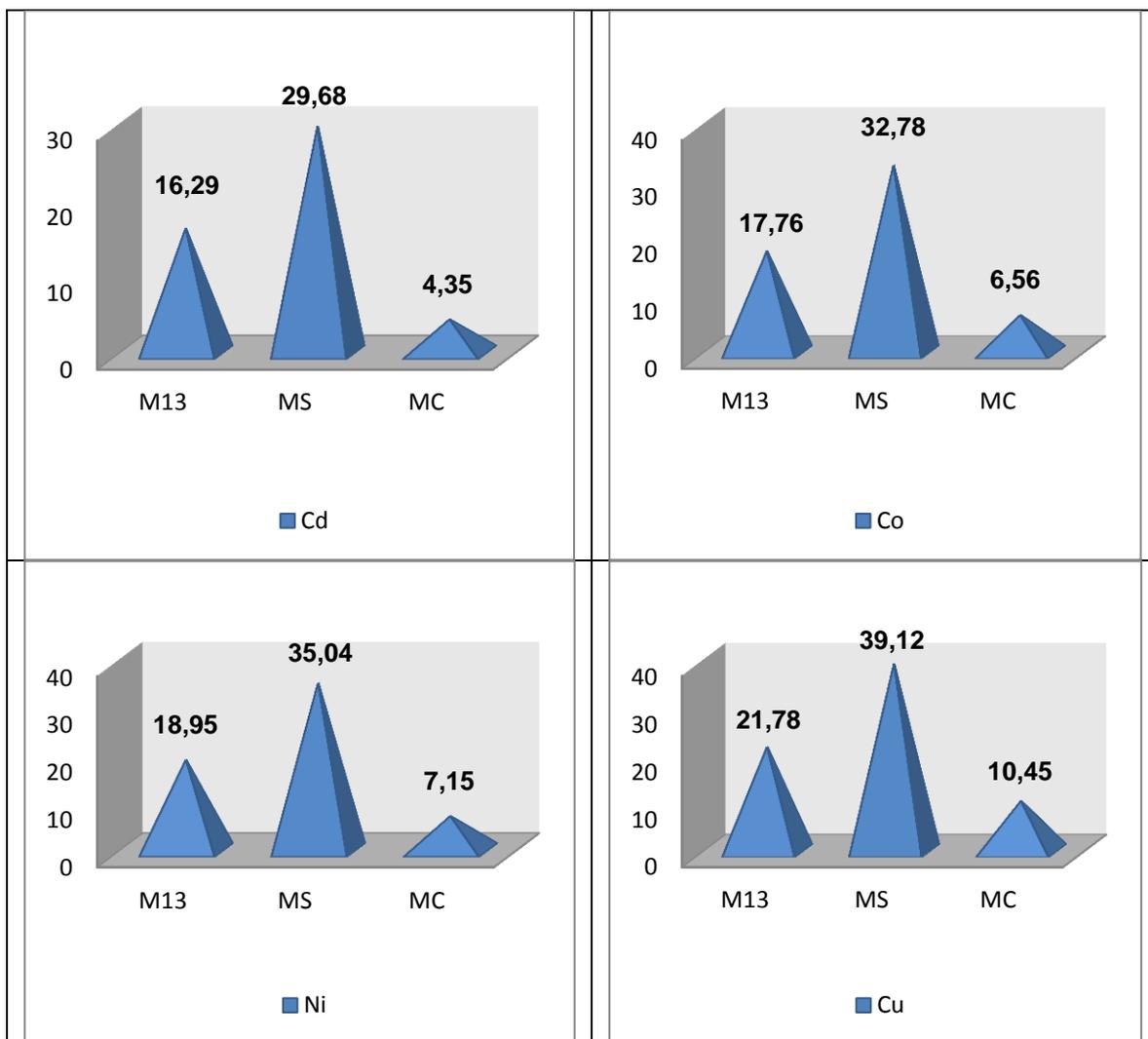


Figure IV.13. Quantités d'adsorption q_m en mg/g des métaux lourds par la bentonite brute et modifiée par APTES et CTAB

5.3. Adsorption des métaux lourds par les nanocomposites biodégradables préparés par les deux méthodes (extrusion et polymérisation in situ).

Les figures IV.14, IV.15, IV.16 et IV.17 présentent l'étude comparative de la rétention des métaux lourds (Cd(II), Co(II), Cu(II) et Ni(II)) par les argiles brutes (kaolin et bentonite), les nanocomposites-2 et les nanocomposites-3.

La présence de la fonction ester des polymères (PCL et PLA) dans les matériaux nanocomposites a permis la rétention des métaux lourds mais ces pourcentages de rétention restent inférieurs à ceux présentés par les argiles qui présentent une charge de surface beaucoup plus importante.

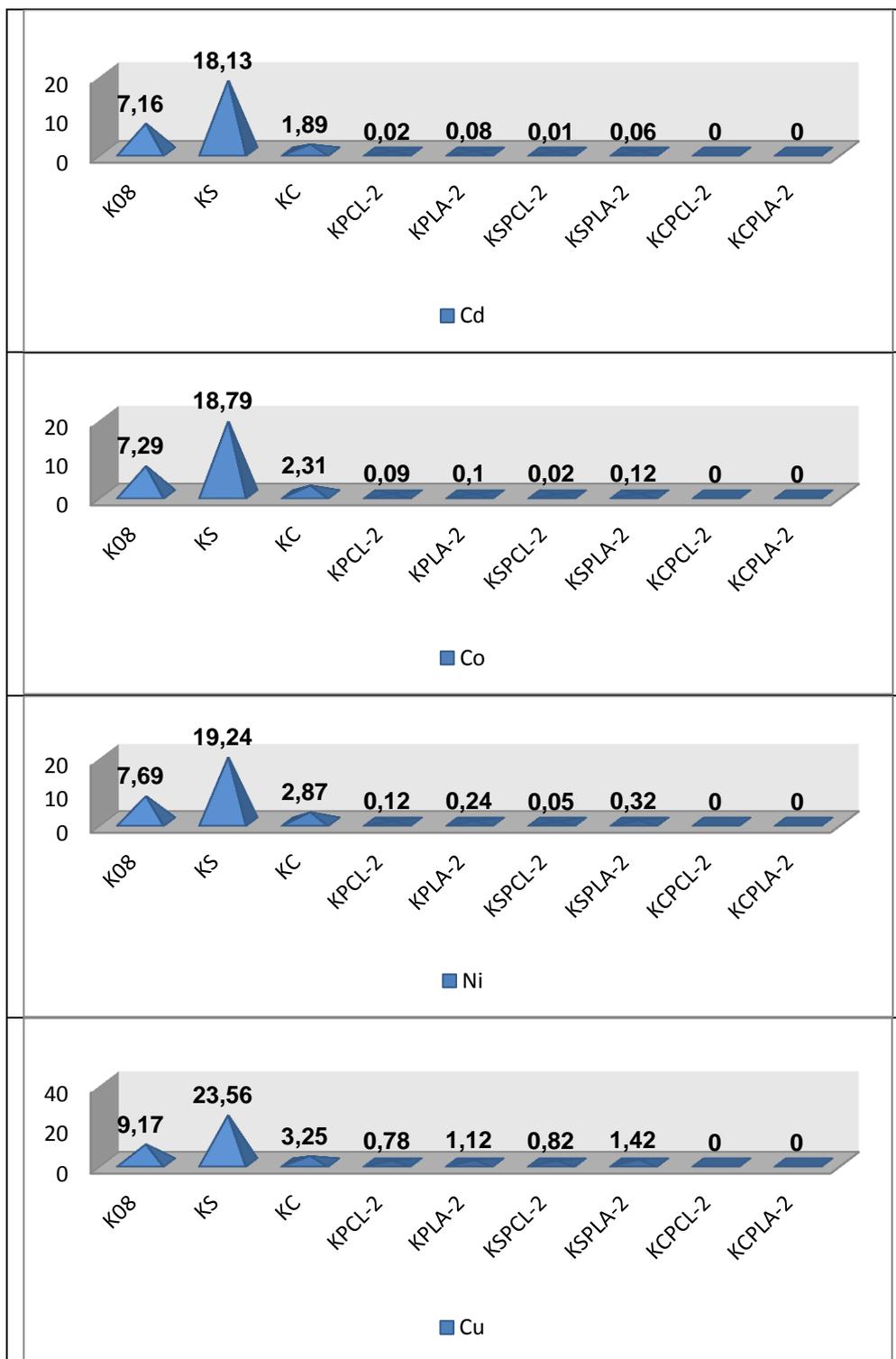


Figure IV.14. Quantités d'adsorption q_m en mg/g des métaux lourds par le kaolin brut et modifié et nanocomposite-2.

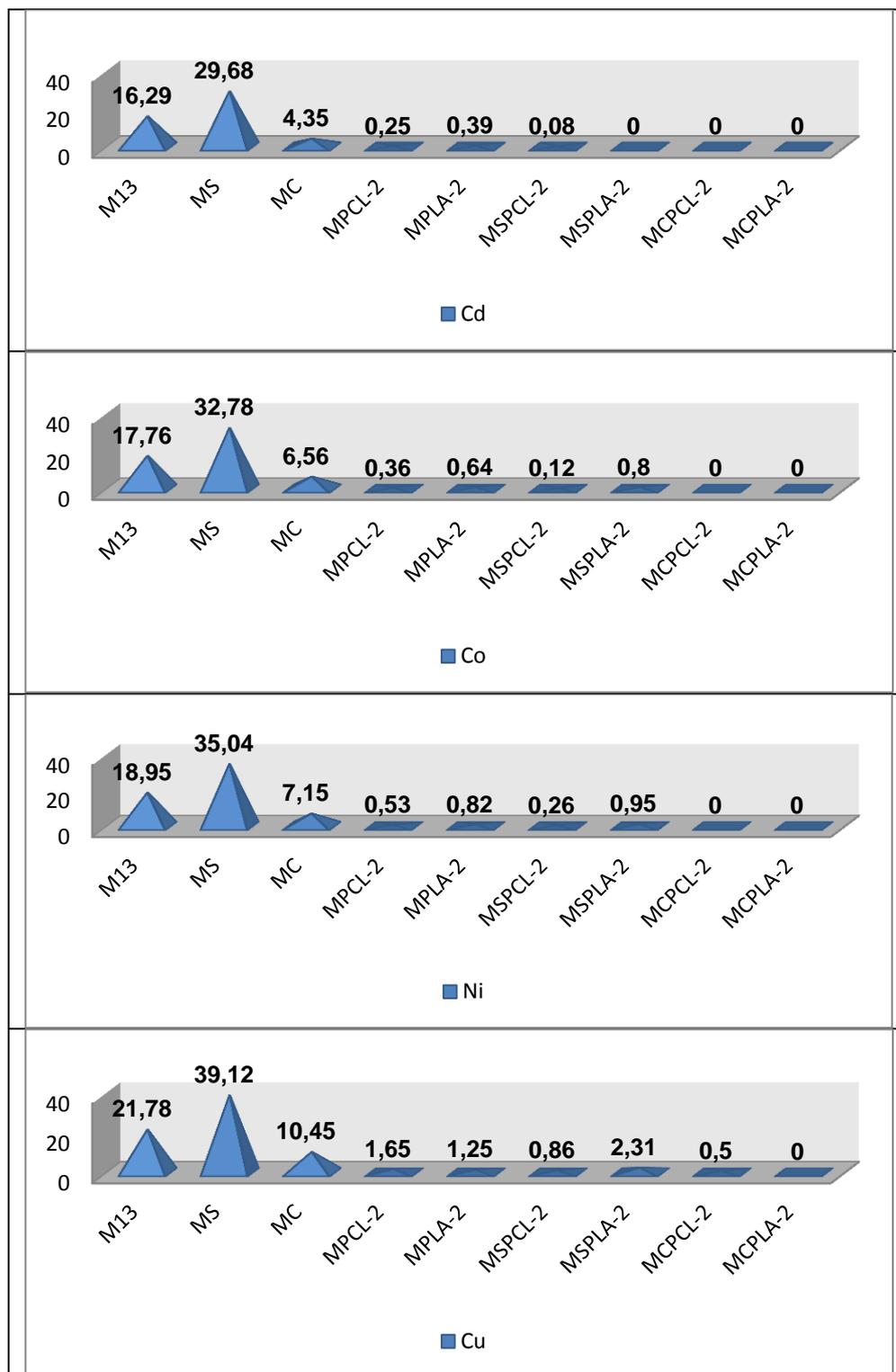


Figure IV.15. Quantités d'adsorption q_m en mg/g des métaux lourds par la bentonite brute et modifiée et nanocomposite-2.

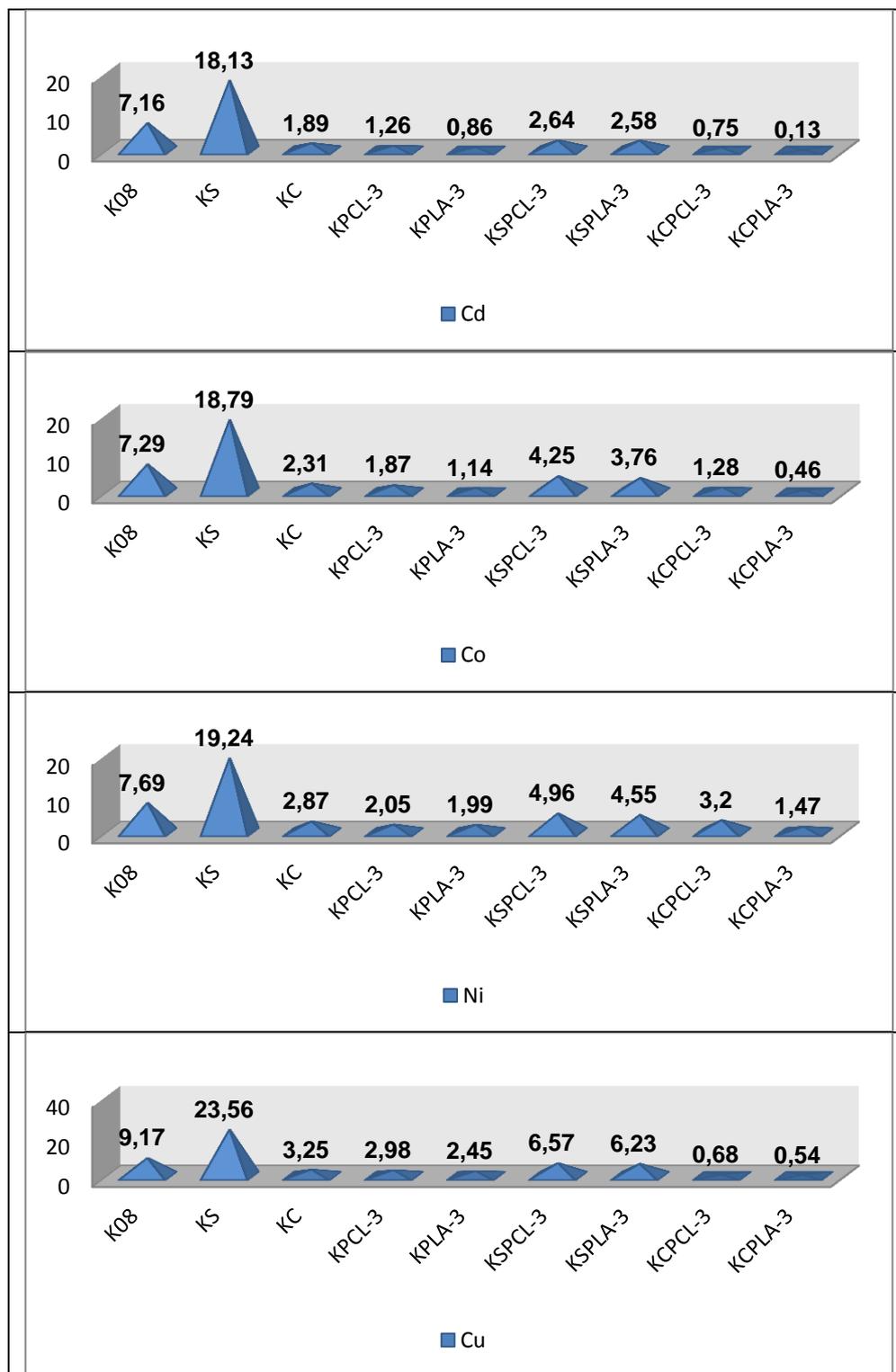


Figure IV.16. Quantités d'adsorption q_m en mg/g des métaux lourds par le kaolin brut et modifié et nanocomposite-3

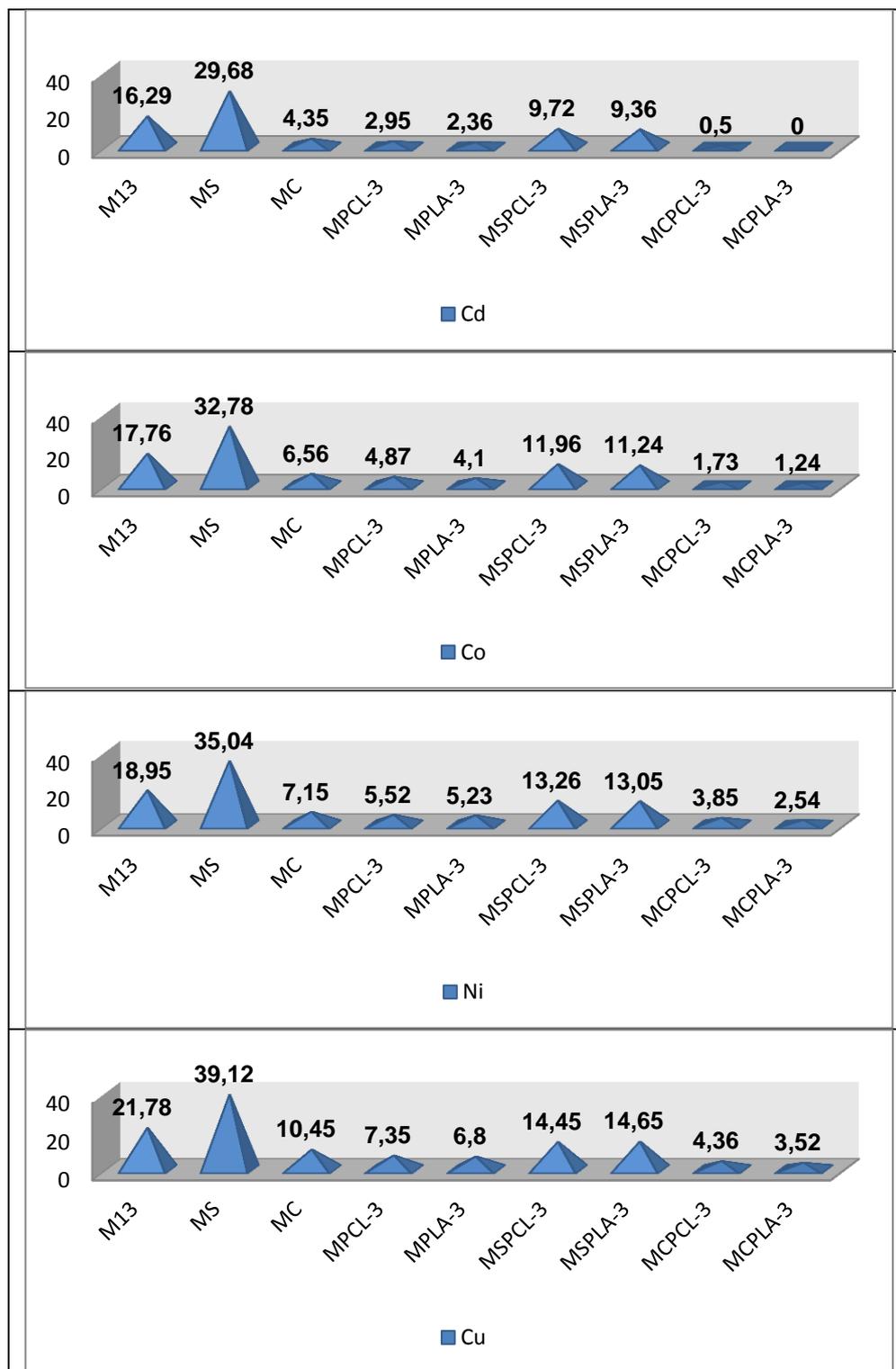


Figure IV.17. Quantités d'adsorption q_m en mg/g des métaux lourds par la bentonite brute et modifiée et nanocomposite-3

6. Conclusion

La comparaison des coefficients de régression (R^2) montre que pour les deux argiles étudiées (K08, M13), les isothermes d'adsorption des quatre métaux lourds (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+}) sont mieux décrites par le modèle de Langmuir que par celui de Freundlich (R^2 Langmuir $>$ R^2 Freundlich).

Langmuir peut convenir à la description des isothermes d'adsorption, notamment dans le cas où de très faibles concentrations des métaux lourds sont introduites. Dans ce cas, la faible quantité des métaux lourds introduite peut être retenue sur une surface limitée présentant des sites d'adsorption homogènes [38].

La capacité d'adsorption des argiles brutes peut être améliorée par modification de surface en utilisant des agents de couplage organo-fonctionnels présentant des groupements chélatants. Le choix d'un polymère biodégradable présentant aussi des groupements chélatants ($-NH_2$, $-COOH$, $-SH...$) dans la préparation des nanocomposites peut donner des résultats considérables. Par conséquent, la modification chimique des surfaces argileuses serait utile pour la préparation de nouveaux adsorbants pour le traitement économique des eaux usées contenant des métaux lourds toxiques [39].

Références

- [1] Agustiono, T., Kurniawan, T., Gilbert, Y., Chana, S., Loa, W.H., Babel, S. Physico chemical treatment techniques for wastewater with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*. 118 (2006) 83–98.
- [2] Wang, L.K., Vaccari, D.A., Li, Y., Shammass, N.K. Chemical precipitation, in: Wang, L.K., Hung, Y.T., Shammass, N.K. (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, New Jersey, 3 (2004) 141-198.
- [3] Charemtanyarak, L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Water Science and Technology*. 39 (1999) 135–138.
- [4] Weber, W.J., Mc Ginlet, P. E., Ktz, L. Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*. 25 (1991) 499-528.
- [5] Freundlich, H. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 57 (1906) 385- 470.
- [6]: Maather, F., Sawalha, Jose R., Peralta-Videa, Jaime Romero-Gonzalez, Maria Duarte-Gardea, Jorge L., Gardea-Torresdey. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *Journal of Chemistry Thermodynamics*. 39 (2007) 488–492.
- [7] Mehmet Emin Argun, Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 141 (2007) 77–85.
- [8] Axtell, N.R., Sternberg, S.P.K., Claussen, K. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. *Bioresource Technology*. 89 (2003) 41–48.
- [9] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. (2007).
- [10] Chitour, S.E. Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger (1981).
- [11] Loux, N.T, Brown, D.S., Chafin, C.R., Allison, J.D., Hassan, S.M.J. *Chemistry Speciation Bioavailability*. (1989).
- [12] Fujiwara, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*. (2006);
- [13] Karnitz Jr, O., Vinicius Alves Gurgel, L., Julio Cesar Perin de Melo, Botaro, V. R., Sacramento Melo, T.M., Pereira de Freitas Gil, R., Gil, L.F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 98 (2007) 1291–1297.
- [14] <http://www.ipeiem.rnu.tn/Hammami.pdf>.
- [15] Varian, Analytical Methods. Varian Australia Pty Ltd. Publication N° 85-100009-00. Mulgrave Victoria, Australia. (1989).
- [16] Adebowale, K.O., Unuabonah, I.E., Olu-Owolabi, B.I. The effect of some operating variables on the ad- sorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*. 134 (2006) 130-139.
- [17] Ming-qin Jiang, Xiao-ying Jin, Xiao-Qiao Lu, Zu-liang Chen. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*. 252 (2010) 33–39.
- [18] Susmita Sen Gupta, Krishna G. Bhattacharyya. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*. 87 (2008) 46–58.
- [19] Tushar Kanti Sen, Dustin Gomez. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*. 267 (2011) 286–294.

- [20] O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*. 38 (2008) 227–236.
- [21] Yanhui Li, Bing Xia, Quansheng Zhao, Fuqiang Liu, Pan Zhang, Qiuju Du, Dechang Wang, Da Li, Zonghua Wang, Yanzhi Xia. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin. *Journal of Environmental Sciences*. 23(3) (2011) 404–411.
- [22] Erdal Eren. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*. 159 (2008) 235–244.
- [23] Kalyani Swayampakula, Veera M. Boddu, Siva Kumar Nadavala, Krishnaiah Abburi. Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 170 (2009) 680–689
- [24] Sook-Keng Chang, Zulkarnain Zainal, Kar-Ban Tan, Nor Azah Yusof, Wan Mohamad Daud Wan Yusoff, S.R.S. Prabaharan. Nickelcobalt oxide/activated carbon composite electrodes for electrochemical capacitors. *Current Applied Physics*. 12 (2012) 1421-1428
- [25] Haq, S. Winkler, C. Carew, A. Ledieu, J. Raval, R. Adsorption and reaction of *trans*-1,2-dichloroethene on copper nanoclusters supported on thin Al₂O₃ films. *Journal of Catalysis*. 226 (2004) 1–8.
- [26] Liu Zhi-rong, Zhou Shao-qi. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Safety and Environmental Protection*. 88 (2010) 62–66.
- [27] DING Shu-li, SUN Yu-zhuang, YANG Cui-na, XU Bo-hui. Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it. *Mining Science and Technology*. 19 (2009) 0489–0492.
- [28] Beukes, J.P. Giesekke E.W. and Elliott, W. Nickel retention by goethite and hematite. *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 14-15 (2000) 1573-1579.
- [29] Wong, J.P.K. Wong, Y.S. Tam, N.F.Y. Nickel biosorption by two chlorella species, *C. Vulgaris* (a commercial species) and *C. Miniata* (a local isolate). *Bioresource Technology*. 73 (2000) 133-137
- [30] Shengli Wang, Zhongren Nan, Yuan Li, Zhuanjun Zhao. The chemical bonding of copper ions on kaolin from Suzhou, China. *Desalination*. 249 (2009) 991–995.
- [31] Manjot Toor, Bo Jin. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*. 187 (2012) 79– 88.
- [32] Senthil Kumar, P. Ramalingam, S. Dinesh Kirupha, S. Murugesan, A. Vidhyadevi, T. Sivanesan, S. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*. 167 (2011) 122–131.
- [33] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 40 (1918) 1361-1403.
- [34] Freundlich, H. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*. 57 (1906) 385- 470.
- [35] Xing, B. et Pignatello, J.J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environnement Science and Technology*. 31 (1997) 792-799.
- [36] Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V. et Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. 22 (2007) 249-275.

- [37] Huang, W., Peng, P., Yu, Z. et Fu, J. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*. 18 (2003) 955-972.
- [38] Kumar, M. et Philip, L. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*. 62 (2006) 1064-1077.
- [39] Erdemoglu, M. Erdemoglu, S. Sayilkan, F. Akarsu, M. Sener, S. Sayilkan, H. Organo-functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property. *Applied Clay Science*. 27 (2004) 41-52.

Conclusion générale

Ce travail nous a tout d'abord permis l'étude expérimentale du Kaolin de Béchar (région de Tabelbala) en le caractérisant et en l'utilisant pour la première fois comme renfort dans l'élaboration de micro et nano composites.

Le kaolin de Béchar et une autre argile en l'occurrence la maghnite ont été modifiés (organophilisées) par greffage d'APTES et par échange cationique de CTAB. Ce traitement a été confirmé par diverses techniques : FTIR, DRX, MEB et ATG.

Ce travail nous a également permis d'étudier la relation structure-propriétés de polymères nanocomposites, notre choix s'est porté sur deux polymères biodégradables le polyacidelactique (PLA) et le polycaprolactone (PCL). Le choix de ces polymères n'est pas fortuit car notre objectif étant la mise au point d'un dépolluant biodégradable.

Nous avons procédé à une optimisation de la synthèse de micro et nanocomposite argile/polymère, trois techniques ont été testées (in situ, melt et solvant)

Les résultats obtenus ont montré que les deux premières méthodes se sont avérées plus efficaces dans la préparation des nanocomposites à base des polymères (PCL et PLA) et d'argiles brutes ou modifiées. Dans les deux cas l'efficacité de la préparation était presque similaire. La pénétration des polymères dans les galeries interfoliaires des argiles brutes ou modifiées a été confirmée par les analyses FTIR, DRX, MEB et ATG. Les propriétés thermiques ont montré que les nanocomposites-2 préparés par extrusion à l'état fondu sont plus thermostables que les nanocomposites-3 préparés par polymérisation in situ. Du point de vue économique et environnemental, la préparation des nanocomposites-2 par extrusion est plus appropriée pour être appliquée à l'échelle industrielle car elle se fait sans solvants. La voie fondue reste donc le procédé de mise en œuvre le plus simple, le plus économique, le plus rapide et le moins nocif et bien sur le plus répondu aux exigences industrielles.

La comparaison entre les différentes morphologies poreuses des nanocomposites générées par différents types d'argile et par différents modes d'élaboration de nanocomposites, permet de dégager le rôle des argiles comme agent nucléant.

Cette présente étude avait aussi pour objectif, l'application des argiles, argiles modifiées et nanocomposites dans l'adsorption de certains micropolluants (Cu (II), Cd (II), Co (II), Ni (II)) présents dans les eaux. Elle nous a permis de dégager des conclusions sur l'importance du mode de préparation des argiles modifiées par APTES, CTAB ou des espèces polymériques (PCL, PLA) et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles. Cette modification peut être exploitée pour améliorer la capacité d'adsorption des argiles. En effet, la quantité du cobalt (II), Cadmium (II), cuivre (II) et nickel (II) adsorbé dans le cas de l'argile modifiée par

APTES (KS, MS) est 2 fois plus grande que celle adsorbé dans le cas de l'argile brute (K08, M13), 5 fois plus grande dans le cas de l'argile modifiée par CTAB (KC, MC) et plus grande aussi dans le cas des nanocomposites. En effet le maximum d'adsorption est atteint au bout de 6 min dans le cas du cobalt, 10 min dans le cas du nickel, 15 min dans le cas du cadmium et alors que dans le cas du cuivre le maximum d'adsorption n'est atteint qu'après 120 minutes de contact.

L'étude en fonction de pH de l'adsorption a montré que la quantité du cobalt (II), Cadmium (II), cuivre (II) et nickel (II) adsorbé sur les deux argiles brute augmente avec l'augmentation du pH. Pour des pH très acides, l'élimination des quatre métaux lourds est très faible. L'ajout des ions H^+ , pour baisser le pH à des valeurs inférieures à 1,5, entraîne la neutralisation de la charge négative des argiles et par conséquent défavorise l'adsorption du cobalt, cadmium, cuivre et nickel qui existe sous forme cationique Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} dans ce domaine de pH. Les résultats de l'adsorption du cobalt (II), cadmium (II), cuivre (II) et nickel (II) sur l'argile modifié par APTES, obtenus ont montré que le mécanisme d'adsorption est régi par :

- Une complexation des cations Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} avec les groupements fonctionnels au niveau des surfaces latérales (bords).
- Une complexation des cations Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} avec la couche formée sur la surface basale des argiles.

La meilleure rétention des métaux lourds est donnée par les argiles modifiées avec APTES, elle est due au groupement chélatant important de l'amine. Le manque d'un groupement chélatant sur la structure de CTAB et son occupation des sites négatifs de la surface des argiles sont responsables de la faible rétention des métaux lourds par rapport aux argiles brutes et aux nanocomposites. La structure des polymères a permis la chélation des métaux lourds mais le nombre de métaux chélatés reste inférieur à celui complexés à la surface basale des argiles brutes, ce qui a provoqué la faible rétention des métaux lourds par les nanocomposites par rapport aux argiles brutes. Une modification sur la structure de polymère, en lui greffant d'excellents groupements chélatants tels que $-COOH$ et $-NH_2$, pourra diriger la compétition de rétention entre les nanocomposites et les argiles en faveur des nanocomposites.