



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-
ANNEXE SOUGUEUR

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

Par :

M^{elle} MOHAMED CHERIF SARRA

M^{me} MEDDAH NESRINE

THÈME

Etude des propriétés physico-chimiques de l'interaction de chlorure de benzéthonium par une argile modifiée de type vermiculite

Soutenue publiquement le :

24/09/2020 devant le Jury composé de:

Mr Bousmaha .Mohamed	M. C .A	Université de Tiaret	Président
Mme Baleh.Hinane	M. A .A	Université de Tiaret	Examinatrice
Mr Belhocine.Mohamed	M. C. A	Centre Universitaire de Tissemsilt	Encadreur
Mr Mihoub .Sofiane	M. C. A	Université de Tiaret	Co-Encadreur

PROMOTION 2019 /2020

Remerciements

Dieu merci pour nous avoir donnée la santé, la volonté et le courage sans les quels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Synthèse et Catalyse de Tiaret(LSCT) de l'Université Ibn khaldoun Tiaret.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier notre encadreur **Dr.Belhocine Mohamed**, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour ces conseils, pour la patience et leur grande disponibilité.

Nous remercions notre co-encadreur **Dr.Mihoub Sofiane**, de nous avoir suivies le long de ce travail, et tous les efforts qu'il a fait pour son accomplissement.

Nous remercions profondément les membres du jury, le président **Dr.Bousmaha. Mohamed**, et l'examinatrice Mme **Baleh.Hinane** , qui nous ont fait l'honneur de juger ce travail.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire de LSCT, en particulier **le professeur Belarbi habib** et **le professeur Haouzi Ahmed**.

Nous adressons également notre remerciement à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin afin de réaliser ce travail.



Dédicace

Avant tout, je remercie Dieu de nous avoir donné la force, la chance et la patience d'en arriver jusque là.

A la lumière de ma vie, mes très chers parents :

A mon père :

« L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie. »

A ma mère :

« Tu ma donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tous ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. »

A mon chers frère Abdelmalek.

A mes chers sœurs Souad et Aicha.

A ma collègue Nesrine et toute sa famille.

A tous ceux qui me sont chères.

A toute la Promotion chimie organique2020.

SARRA.





Dédicace

*Avant tout, je remercie Dieu de nous avoir donné la force, la chance et la patience d'en arriver
jusque-là.*

*A la lumière de ma vie, mes très chers parents qui sont toujours encouragés, je suis
aujourd'hui au stade final de mes études .Dieu le garde pour moi.*

A mes chers frères :Noureddine, Rabie, Ibrahim.

A ma chère sœur :Sabrina.

A mon cher marie :Belkacem .

A ma belle fille :Rihame Nourhane.

A toute ma famille.

A ma collègue :sarra et toute sa famille.

A tous ceux qui me sont chères.

A toute la Promotion chimie organique2020.

NESRINE.



Liste des tableaux	Page
Chapitre I	
Tableau I.1 : Classification des minéraux argileux	15
Chapitre II	
Tableau II.1 : Les différents types de tensioactifs	26
Tableau II.2 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire	29
Chapitre III	
Tableau III.1 : La composition chimique de la vermiculite brute	40

Liste des figures	Pages
Chapitre I	
Figure I.1 : Argile jurassique de bure	06
Figure I.2 : Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile	07
Figure I.3 : Représentation de la structure de kaolinite	07
Figure I.4 : Représentation de la structure de illite	08
Figure I.5 : Représentation de la structure de smectite.	08
Figure I.6 : Représentation de la structure de vermiculite	09
Figure I.7 : Représentation de la structure de montmorillonite	10
Figure I.8 : Représentation de la structure de chlorite	10
Figure I.9 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite)	11
Figure I.10 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres	12
Figure I.11 : Structure des minéraux argileux (Duchaufour, 1988)	14
Figure I.12 : vermiculite brute	18
Figure I.13 : Représentation schématique de la structure cristalline de la vermiculite	19

Figure I.14 : Diagramme structurel de la vermiculite	20
Chapitre II	
Figure II.1 : la structure d'un surfactant.	25
Figure II.2 : Tensioactif anionique	27
Figure II.3 : Tensioactif cationique	28
Figure II.4 : Représentation schématique des quatre catégories de tensioactifs.	28
Figure II.5 : Représentation schématique d'une micelle de surfactant	30
Figure II.6 : Exemple de structures micellaires A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse	31
Figure II.7 : Exemple de l'Agrégation de HDTMA ⁺ dans la montmorillonite. (a) monocouche latérale; (b) bicouche latérale; (c) monocouche de type paraffine; (d) pseudotrilaier; (e) bicouche de type paraffine	33
Figure II.8 : Exemple de domaines d'application des tensioactifs	35
Figure II.9 : structure de chlorure de benzéthonium	36
Chapitre III	
Figure III.1 : Mode de purification de la vermiculite naturelle	41
Figure III.2 : Image représentative de la centrifugeuse	41
Figure III.3 : Protocole de sédimentation	42
Figure III.4 : Protocole d'échange d'une Vermiculite homoionique	43
Figure III.5 : Spectre de DRX d'une vermiculite purifié (Vt-Sidmt) et échangée avec trois cations compensateurs (Na ⁺ , K ⁺ et Ca ⁺²).	45
Figure III.6 : Spectre DRX d'une vermiculite brute et échangée intercalée avec le BZT-Cl.	46
Figure III.7 : Diffractogrammes DRX des échantillons. (MWy) désigne : montmorillonite et (Q) : quartz	47
Figure III.8 : Spectres IRTF en mode ATR des échantillons, (ligne noire) montmorillonite - Na, (ligne rouge) BZT-Cl et (ligne rose) M-BZT.	48
Figure III.9 : Topographie de M-Na (gauche) et M-BZT (droite).	49
Figure III.10 : Analyse cartographique EDS du M-BZT.	49

Abréviations et symboles utilisés

Al : aluminium

Si : silicium

Fe : fer

Mg : Magnésium

Ca : Calcium

Na : sodium

I/S : illite/smectite

HSV : virus de l'herpès simplex

VIH : immunodéficiência humaine virus

ADN : acide désoxyrébonucléuique

T/O : coordination octaédrique et tétraédrique

CEC : Capacité d'échange cationique

CMC : La concentration micellaire critique

PVC : polychlorure de vinyle

HLB : balance hydrophile-lipophile

Vt : vermiculite

M : Montmorillonite

BZT : Le chlorure de benzéthonium

MWy : Montmorillonite wyoming

DRX : Diffraction de rayons X

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDS :

d001 : La distance interfoliaire

ATR : Attenuated Total réflexion

λ : Longueur d'onde

Θ : Angle

A : Absorbance

T : Température

PH : potentiel d'hydrogène

Å : Angström

IUPAC : unité permanente anticorruption

الخلاصة :

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير إقحام البنزيثونيوم (BZT) على الخواص التركيبية للفيرميكلوليت متماثل الأيونات المتبادلة بواسطة ثلاثة كاتيونات مثل Na^+ و K^+ و Ca^{+2} مقارنة بالمونتموريلونيت. أولاً ، تم تحضير المركب النانوي عن طريق إقحام البنزيثونيوم في الفيرميكلوليت المتماثل باستخدام طريقة التوليف الخضراء. يكشف تحليل حيود الأشعة السينية عن زيادة كبيرة في المسافة بين المستويين للفيرميكلوليت العضوي مقارنة بالفيرميكلوليت المتماثل وأن قيمة المسافة بين الاوراق تعتمد على الكاتيون التعويضي. من ناحية أخرى ، تميز المركب النانوي القائم على المونتموريلونيت بالتحليل باستخدام DRX ، والمسح المجهر الإلكتروني (MEB-EDS) وتحليل IRTF في وضع ATR. نتائجا تؤكد عملية الإقحام. في النهاية ، أظهرت دراسة مقارنة بين المونتموريلونيت والفيرميكلوليت المقحم بواسطة BZT أن الفراغ بين الأوراق أكبر في الفيرميكلوليت مقارنة بالمونتموريلونيت بسبب الترتيب المختلف لـ BZT في نوعي الطين.

الكلمات الأساسية: مونتموريلونيت ، فيرميكلوليت ، BZT ، DRX ، IRTF.

Abstract: The objective of this work is to study the effect of the intercalation of benzethonium (BZT) on the structural properties of a homoionic vermiculite exchanged by three cations i.e. Na^+ , K^+ and Ca^{+2} compared to montmorillonite. Firstly, the nanocomposite was prepared by intercalating benzethonium into homoionic vermiculite using a green synthesis method. X-ray diffraction analysis reveals a significant increase in the interplanar distance of organo-vermiculite compared to homoionic vermiculite, and that the value of the interfoliar distance depends on the compensating cation. On the other hand, the montmorillonite-based nanocomposite has been characterized by XRD, scanning electron microscopy (MEB-EDS) and IRTF analysis in ATR mode. Our results confirm the intercalation process. Finally, a comparative study between a montmorillonite and vermiculite intercalated by BZT shows that the interfoliar space is greater in vermiculite compared to montmorillonite due to the different arrangement of BZT in the two types of clays.

Key words: montmorillonite, vermiculite, BZT, DRX, IRTF.

Résumé : L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'intercalation de benzéthonium (BZT) sur les propriétés structurales d'une vermiculite homoionique échangée par trois cations i.e. Na^+ , K^+ et Ca^{+2} comparée à la montmorillonite. Dans un premier temps, le nanocomposite a été préparé par l'intercalation de benzéthonium dans la vermiculite homoionique en utilisant une méthode de synthèse verte. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une augmentation significative de la distance inter-planaire d'organo-vermiculite par rapport à la vermiculite homoionique, et que la valeur de la distance interfoliaire dépend de cation compensateur. D'autre part, le nanocomposite à base montmorillonite a été caractérisé par l'analyse DRX, microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) et IRTF en mode ATR. Notre résultats confirment bien le processus d'intercalation. A la fin, une étude comparative entre une montmorillonite et vermiculite intercalé par le BZT montre que l'espace interfoliaire est plus grand dans la vermiculite par rapport à la montmorillonite du à le différent arrangement de BZT dans les deux types d'argiles.

Mots clés : montmorillonite, vermiculite, BZT, DRX, IRTF.

Sommaire

Remerciements et dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations et symboles utilisés	
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités sur les argiles

I.1.Introduction.....	5
I.2.Définition et origine.....	5
I.3.Minéralogie.....	6
I.4.Principaux type des argiles.....	7
I.4.1.La kaolinite.....	7
I.4.2.Les illites.....	8
I.4.3.Les smectites.....	8
I.4.3.1.La vermiculite.....	9
I.4.3.2.La montmorillonite.....	9
I.4.4.Les chlorites.....	10
I.5.Structure des argiles.....	11
I.5.1.Minéraux argileux.....	11
I.5.2.La couche du tétraèdre de silice.....	11
I.5.3.La couche d’octaèdre d’aluminium ou éventuellement de magnésium.....	12
I.6.Classification des minéraux argileux.....	12
I.6.1.Minéraux de type 1/1 (Te-Oc) ou minéraux à 7.....	12
I.6.2.Minéraux de type 2/1 (Te-Oc-Te) ou minéraux à 10.....	13

I.6.3.Minéraux de type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc) ou minéraux à 14.....	13
I.7.Propriétés des argiles.....	15
• Hydratation interne ou gonflement	
• Cations échangeables et adsorption	
I.8.Application des argiles.....	16
I.8.1.Domaine du papier.....	17
I.8.2.Domaine médicale.....	17
I.8.3.Domaine de construction.....	17
I.8.4.Domaine des peintures.....	17
I.8.5.Domaine des plastiques et polymères	17
I.9.Vermiculite.....	18
I.9.1.Structure et propriétés.....	19
I.10.Conclusion.....	21

Chapitre II : Les surfactants

II.1.Introduction.....	24
II.2.Origine des surfactants.....	24
II.2.1.Origine naturelle.....	24
II.2.2.Origine synthétique.....	24
II.3.Définition des surfactants.....	24
II.4.Structure des surfactants.....	25
II.5.Classification des surfactants.....	27
II.5.1.Tensioactif anionique.....	27
II.5.2.Tensioactif cationique.....	27
II.5.3. Tensioactif amphotère.....	28

II.5.4. Tensioactif non ionique.....	28
II.6. Propriétés des surfactants.....	29
II.6.1. La tension superficielle.....	29
II.6.2. La concentration micellaire critique CMC.....	30
II.6.3. Pouvoir mouillant.....	31
II.6.4. Pouvoir dispersant.....	31
II.6.5. Pouvoir émulsifiant.....	31
II.6.6. Pouvoir solubilisant.....	31
II.6.7. Pouvoir moussant.....	31
II.6.8. Les propriétés physico-chimique des tensioactifs.....	32
II.6.9. Les propriétés antimicrobiennes des tensioactifs.....	32
II.9. Différente structure du surfactant dans l'espace interfoliaire de l'argile	32
II.8. Utilisation des surfactant.....	33
• Du cuir	
• Des matières plastiques	
• Métallurgique	
• Minière	
• Des peintures	
• Pétrolière	
• Textile	
II.8.1. Secteur de la détergence.....	34
II.8.2. Secteur de la cosmétique.....	34
II.8.3. Secteur industrielle.....	35
II.9. Chlorure de benzéthonium (BZT-Cl).....	35
II.9.1. Définition de chlorure de benzéthonium.....	35
II.9.2. Structure de chlorure de benzéthonium.....	36

II.9.3.Utilisation de chlorure de benzéthonium.....	37
II.10.Conclusion.....	37

Partie pratique

Chapitre III : Partie expérimentale, résultat et discussion

III.1.Introduction.....	40
III.2.Traitement de la vermiculite brute.....	40
III.3.Préparation de la vermiculite homoionique.....	40
III.3.1.Sédimentation.....	40
III.3.2.Echange cationique.....	42
III.4.Intercalation du chlorure de benzéthonium dans la vermiculite.....	43
III.5.Résultat et discussion.....	44
III.5.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	44
III.5.1.1.Principe.....	44
III.5.2.Etude de l'effet de type d'argile sur l'intercalation BZT.....	46
III.5.2.1.Intercalation de BZT-Cl par une montmorillonite sodique (M-Na).....	46
III.5.2.1.1.Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	47
III.5.2.1.2.Caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR (IRTF-ATR).....	47
III.5.2.1.3.Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé par l'analyse EDS.....	48
III.5.3.Etude comparative structurale de l'intercalation de BZT dans une montmorillonite et vermiculite sodique.....	49
III.6.conclusion.....	50
Conclusion générale.....	53

Introduction générale

Introduction Générale

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. L'abondance naturelle et la disponibilité immédiate des argiles expliquent leurs grandes utilisations à travers le temps. Au début du 18^{ème} siècle, le concept d'argile a été évalué à partir des premières analyses chimiques réalisées sur le Kaolin ; c'est juste au 20^{ème} siècle et grâce aux travaux effectués en diffraction de rayons X et en granulométrie que les chercheurs ont pu donner la définition correcte de l'argile[1].

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse qui couvre environ 42% du volume de l'écorce terrestre[2].

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2 μm) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles[3].

Les propriétés minéralogiques et physico-chimiques des argiles suscitent un intérêt particulier dans beaucoup d'applications dont le traitement des eaux, peinture, barrière pour les polluants, adsorbant, catalyseur, etc [4].

Les minéraux argileux, en particulier les smectites, sont des candidats parfaits pour les modifications organiques. Le plus connu du groupe des smectites est la structure de la montmorillonite (Mt) qui se compose de deux feuillets tétraédriques reliés à un feuillet octaédrique[5]. La substitution isomorphe non équivalente des atomes centraux dans les feuillets octaédriques ou tétraédriques conduit à la création d'une charge négative au niveau de la couche qui est compensée par des cations inorganiques échangeables hydratés. La haute affinité des cations inorganiques pour l'eau confère à leur surface un caractère hydrophile qui peut être changé en hydrophobe en les remplaçant par des cations organiques, par ex. cations alkylammonium. Les montmorillonites (Mts) modifiées avec des composés organiques ont reçu une grande attention car elles représentent de nouveaux matériaux avec une utilisation améliorée. Ces matériaux hybrides inorganiques / organiques trouvent une application dans une grande variété d'applications industrielles et environnementales telles que des adsorbants des polluants organiques, des additifs pharmaceutiques et cosmétiques, des adsorbants pour le traitement des eaux ou comme des supports dans les nanocomposites de polymère /argile[5].

Introduction Générale

Cependant, par rapport à la montmorillonite, les couches de la vermiculite ont une densité de charge plus élevée, qui est un paramètre clé facilitant l'incorporation de modificateurs organiques pour générer un plus grand espacement entre les couches. La vermiculite forme des cristaux macroscopiques, qui sont potentiellement convients à la production de nanocharges à rapport d'aspect élevé, et son abondance le rend économiquement attractif pour les applications industrielles. Les vermiculites, sont des phyllosilicates de type 2: 1, qui sont généralement composées de particules macroscopiques, d'aspect similaire aux micas. Leurs surfaces ont des charges négatives dues aux substitutions isomorphes compensées par des cations intercouches qui peuvent être facilement échangés et solvatés par des particules chargées positivement[6].

Les propriétés et aussi l'utilisation des organo-argile sont significativement affectées par la disposition des cations organiques (appelés aussi surfactants) dans les couches intermédiaires des argiles. Une des techniques les plus importantes pour la caractérisation des organo-argiles est l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). La longueur de la chaîne alkyle et la disposition des tensioactifs intercalés sont des constituants clés contrôlant l'espacement basal des argiles organiques. Sur la base de la valeur d'espacement basal (d_{001}), les ions alkylammonium intercalés dans les minéraux argileux 2: 1 (smectites, vermiculites, micas) sont disposés en monocouches ($d_{001} = \sim 1,4$ nm), bicouches ($d_{001} = \sim 1,8$ nm), pseudo -tricouche ($d_{001} = \sim 2,2$ nm) ou créer des configurations de type paraffine ($d_{001} \geq 2,2$ nm) en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et de la charge de couche d'un minéral argileux[5].

Le chlorure de benzéthonium (BZT) est un tensioactif cationique avec des propriétés antimicrobiennes, antivirales, antiseptiques et il a une activité spécifique contre le cancer de la tête et du cou. Le BZT est utilisé dans de nombreuses formulations pharmaceutiques comme: ingrédient actif pour antiseptiques i.e. anti-infectieux en médecine vétérinaire, de nombreux champignons et les virus contenant des lipides sont sensibles au BZT. En raison de son activité de surface, le BZT peut piéger des substances hydrophobes ce qui lui fait rendre un agent de délivrance de médicaments en incorporant des médicaments et des biomatériaux. La présence de deux cycles phényle dans la molécule BZT la différencie des détergents classiques où le groupe de tête hydrophile et les chaînes aliphatiques lipophiles sont clairement séparés et par conséquent les propriétés d'agrégation de ce tensioactif devraient être différentes des tensioactifs à chaînes aliphatiques[7].

L'objectif de ce travail est faire une étude structurale de l'intercalation de benzéthonium (BZT) dans une vermiculite homoionique et faire une comparaison avec une montmorillonite homoionique.

Introduction Générale

Cette étude est subdivisée en deux grandes parties :

- ✓ La première partie, qui présente une synthèse bibliographique, comporte deux chapitres :
 - Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les argiles (types, structures, compositions, propriétés).
 - Le deuxième chapitre concerne les surfactants en particulier le chlorure de benzéthonium.
- ✓ La deuxième partie présente les résultats obtenus de l'étude. Elle comprend une seule chapitre qui est consacré aux descriptions des matériels, protocoles et méthodes utilisés, les propriétés physico-chimiques de la vermiculite échangée, étude des paramètres de l'intercalation de tensioactif sur l'argile échangée.

Ce travail se termine par une conclusion qui résume les principaux résultats obtenus. Des perspectives et des recommandations sont proposés à la fin afin d'ouvrir de nouveaux horizons pour de futures recherches.

Références bibliographiques :

1. HARRAT, M., Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt, 2007, Université de Ouargla-Kasdi Merbah.
2. MORO, C., La décontamination de quelques colorants par des argiles et des composites, 2018, 21-10-2018.
3. Pédro, G., Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson, 1994.
4. Qlihaa, A., et al., Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay]. J. Mater. Environ. Sci, 2016. 7(5): p. 1741-1750.
5. Slaný, M., L. Jankovič, and J. Madejová, Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. Applied clay science, 2019. 176: p. 11-20.
6. İşçi, S., Intercalation of vermiculite in presence of surfactants. Applied clay science, 2017. 146: p. 7-13.
7. Türker, S., et al., Surface and interface properties of benzethonium chloride-montmorillonite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. 520: p. 817-825.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les argiles

I.1- INTRODUCTION

Le mot argile aurait deux origines, l'une grecque par le mot **Argos** qui veut dire blanc, l'autre latine par le mot **argilla** (caillère et al. 1982)[1]. L'argile est un matériau naturel qui a été utilisé par l'homme depuis très longtemps, notamment dans l'antiquité pour la poterie. Son intérêt est considérable dans divers domaines en raison, à la fois de son abondance et de ses propriétés en agriculture, étant donné que tous les sols cultivés en contiennent plus au moins mais parfois en grand quantités. On sait depuis longtemps que les sols argileux sont fertiles mais souvent difficiles à travailler en raison de leurs propriétés mécaniques. Ces mêmes propriétés font des roches argileuses des substrats difficiles pour le génie civil. Ce sont aussi des matériaux très utilisés dans l'industrie de la céramique, en particulière. Tous ces domaines très différents les uns des autres font que de nombreux spécialistes de plusieurs disciplines se sont intéressés aux argiles, chacun avec ses connaissances et son vocabulaire. Cela se traduit par une abondante littérature qui relate une grande quantité de travaux de diverse nature mais aussi l'existence d'une certaine confusion dans les langages utilisés. Aussi, est-il utile de préciser dès maintenant le vocabulaire approprié pour le sujet qui nous préoccupe ici ?

Argiles, matériaux argileux, substrat argileux, roches argileux ; ces mots et expressions sont des synonymes et désignent un matériau naturel qui se trouve sous forme de gisements mais aussi en quantités plus au moins grandes dans les sols et les sédiments.

Ce matériau est soit constitué par un seul minéral soit, le plus souvent, par un mélange de minéraux appelés minéraux des argiles. Parmi ces minéraux, certains sont des minéraux argileux, ou encore argiles minéralogiques, d'autres sont des minéraux et sont argileux comme des oxydes métalliques, des carbonates, des feldspaths et le quartz par exemple. Par ailleurs, ces minéraux des argiles se trouvent essentiellement sous forme de très petites particules généralement inférieures à 2 um. L'ensemble de ces petites particules est appelé argiles granulométrique[1].

I.2.DEFINITION ET ORIGINE

Argile" vient du latin **argilla** (prononcer dur), emprunt probable au grec **argillos**, de même racine que **argentum** (**arguus** : éclat, blancheur) ; **argillos** est probablement apparenté à **argos** "d'une blancheur éclatante", et au latin **argentum** (argent); **arguus** vient du verbe **arguere**, "faire briller, éclairer", au figuré : démontrer, convaincre [2].

Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques (figure I.1).

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme argile. Le mot argile englobe deux commutations, l'une liée à la taille des grains ($<2\mu\text{m}$) et l'autre à la minéralogie. Ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qu'on appelle phyllosilicates[3].



Figure. I.1: Argile jurassique de bure[4].

I.3. MINÉRALOGIE

Les minéraux argileux sont des très petites particules très actives sur le plan électrochimique. Lorsque le pourcentage d'argile augmente, l'influence de la portion argileuse sur le comportement global du sol augmente proportionnellement[5].

Les argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates à structure en feuillets très étendus. Ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales.

Leur structure est composée de deux unités :

- La couche tétraédrique.
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches (figure I.2)[6].

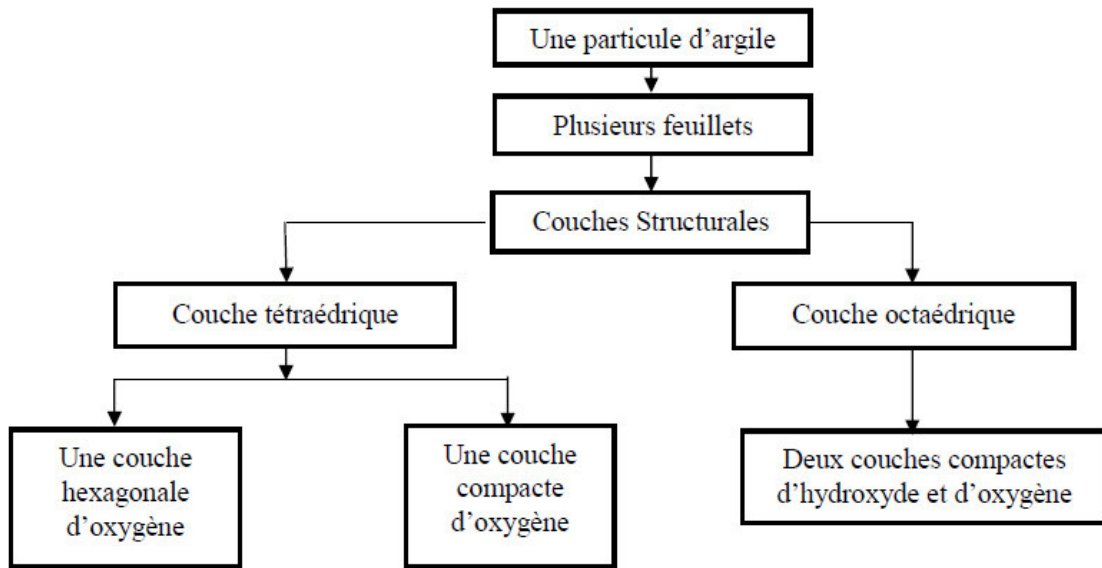


Figure I.2 : Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile[5].

I.4. PRINCIPAUX TYPE DES ARGILES

I.4.1-La kaolinite :

La kaolinite est un constituant commun des sols et les sédiments[7]. La kaolinite est particulièrement adaptée à l'examen de la chimie de surface multioxyde car elle contient de l'Al en coordination octaédrique et du Si en coordination tétraédrique avec l'oxygène[8]. La kaolinite fait partie des T/O (figure I.3), ses feuillets sont d'équidistance apparente stable de 7 angström[9].

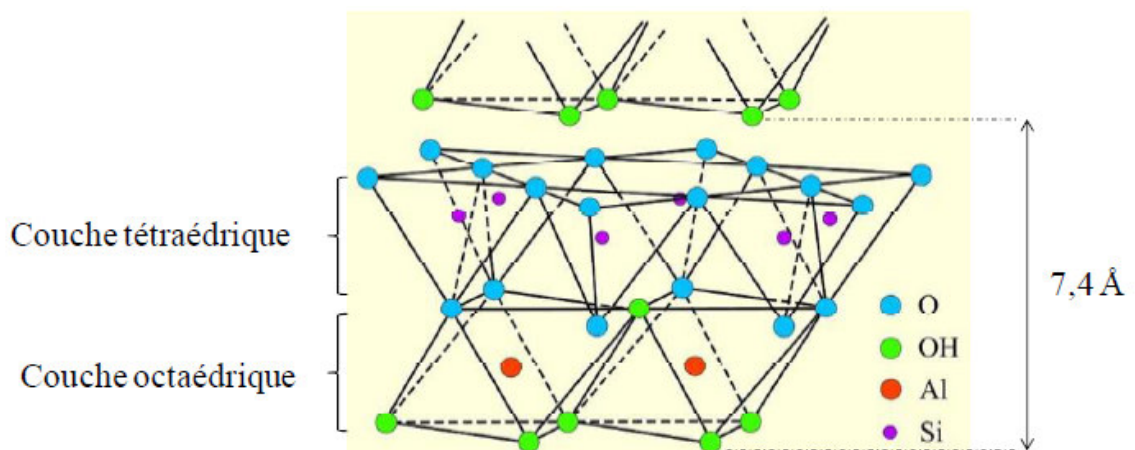


Figure I.3: Représentation de la structure de kaolinite[10].

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

I.4.2-Les illites :

Illite est un minéral argileux micacé qui est un principe constituant de nombreux sédiments argileux (Grim et al. 1937). Illite dérivé de l'altération de smectite est considéré comme le membre final non expansif de la série illite/smectite (I/S) d'argiles à couches mixtes (figure I.4)[11].

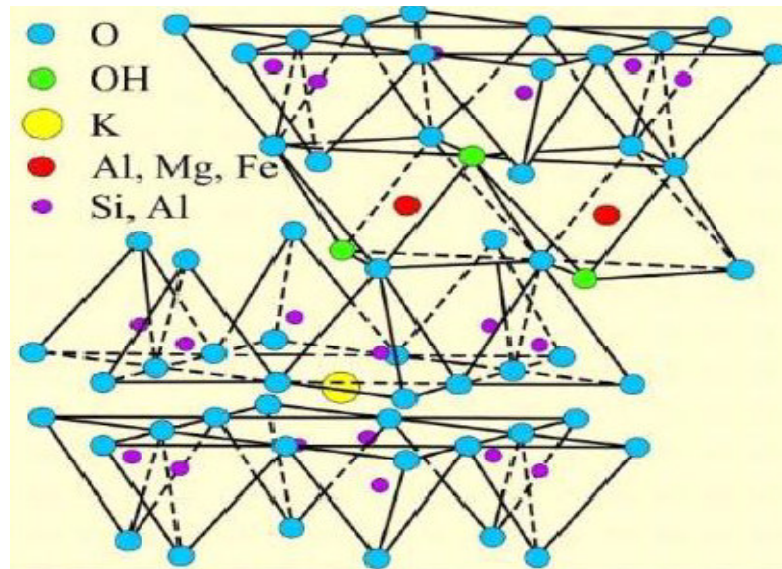


Figure I.4: Représentation de la structure de illite[4].

I.4.3-Les smectites :

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2/1 (ou Te-Oc-Te), constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique(figure I.5)[12].

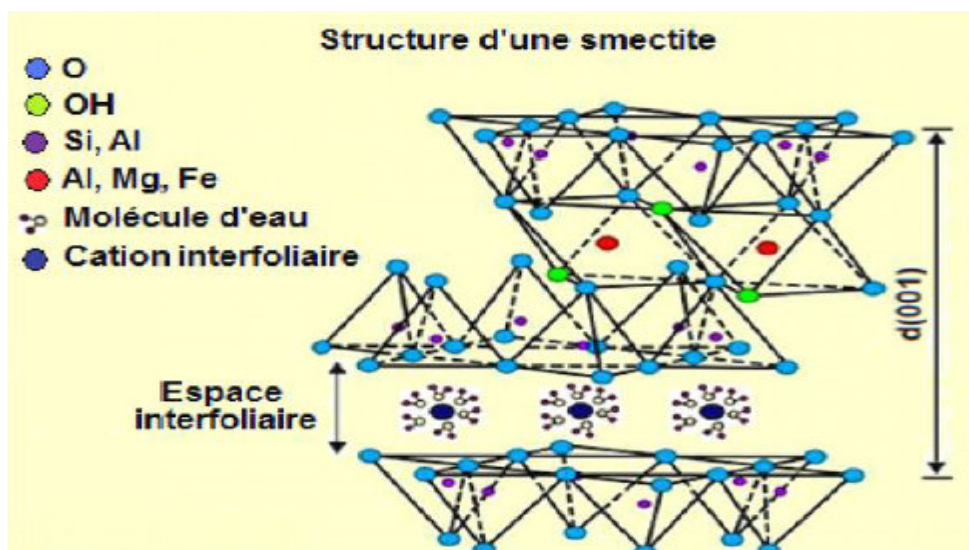


Figure I.5 :_Représentation de la structure de smectite[12].

Le plus connus de cette famille est :

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

I.4.3.1-La vermiculite :

Fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du Fe et du Mg. La vermiculite est proche des illites et chlorite, mais montre des propriétés gonflantes[6].

Vermiculite Sont des minéraux à aspect de mica et sont proches des illites et chlorites mais avec la propriété d'être gonflants, ils se caractérisent par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaires, Le complexe interfoliaires comprend généralement des cations Mg ou Ca et 2 couches de molécules d'eau. Ainsi, si ces minéraux sont chauffés, ils perdent leur eau interfoliaires et leur distance inter-réticulaire rétrécit à 10 Å (figure I.6), les vermiculites dioctaédrique résultent généralement de l'altération des micas (illite ou muscovite) et sont abondantes dans les sols des zones tempérées, les vermiculites trioctaédrique sont plutôt issues de l'altération des chlorites ou néoformées.

La formule générale des vermiculites est $(Mg.Ca_x) (Si_{(8-x)}.Al_x) (Mg.Fe)_6 O_{20}. yH_2O$ avec $X= 1$ à 1,4 et y de l'ordre de 8. Mg^{+2} et Ca^{+2} sont les cations compensateurs très facilement échangeables[4].

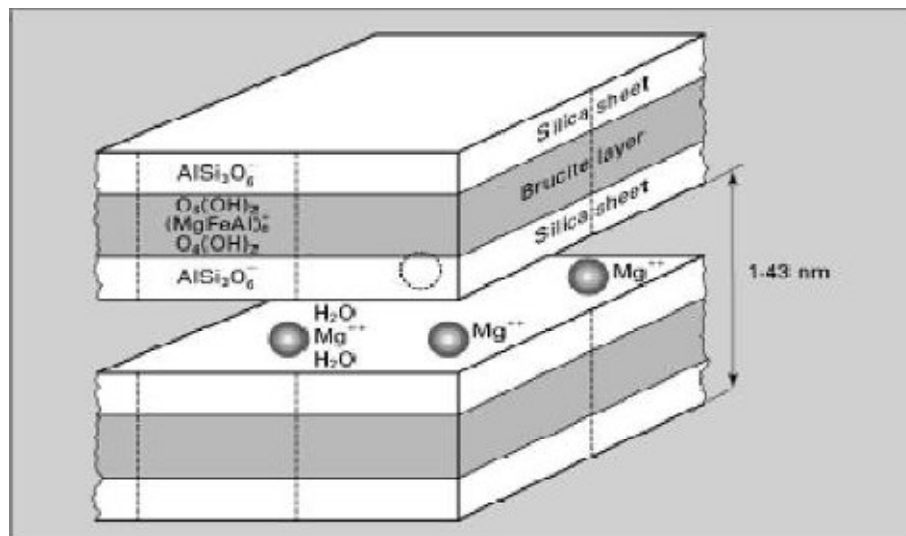


Figure I.6 : Représentation de la structure de vermiculite[4].

I.4.3.2- La montmorillonite :

La montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2 :1) dont une couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (figure I-7). Elle est utilisée dans une large gamme d'applications industrielles et environnementales [24].

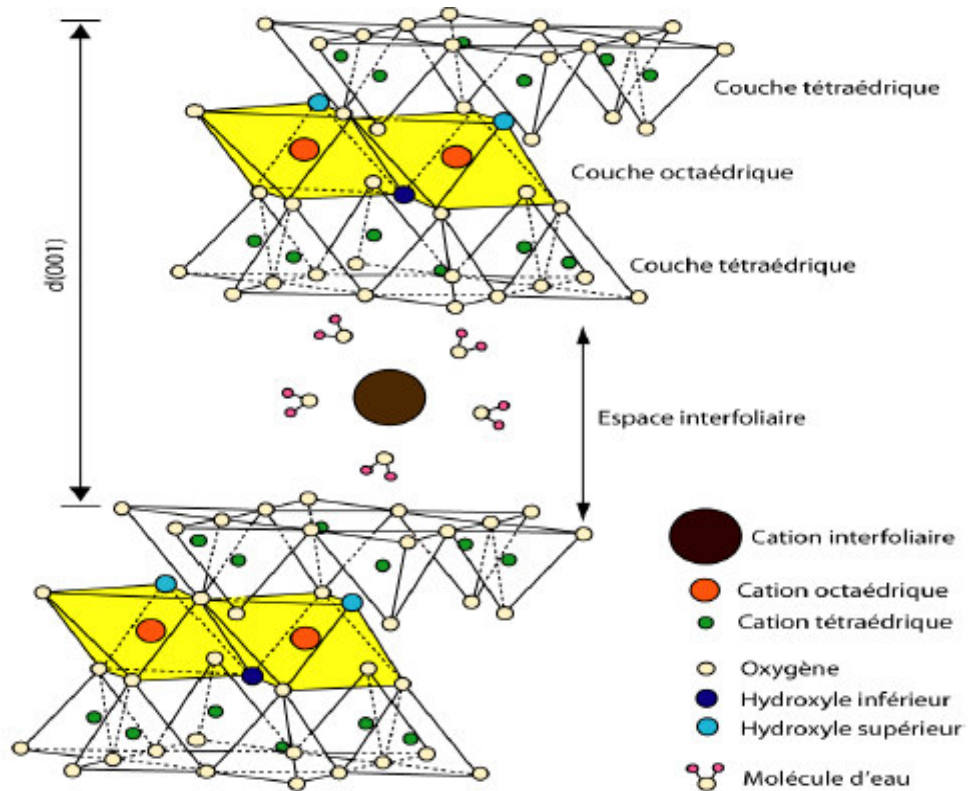


Figure I.7: Représentation de la structure de montmorillonite[13].

I.4.4-Les chlorites :

Le chlorite est un terme qui a désigné au début les minéraux phylliteux de couleur verte et riche en fer ferreux, Le feuillet élémentaire est de type 2/1/1(figure I.8), avec en position interfoliaires une couche continue de nature hydroxylique (couche octaédrique) déterminant une équidistance basale très stable à 14 Å[4].

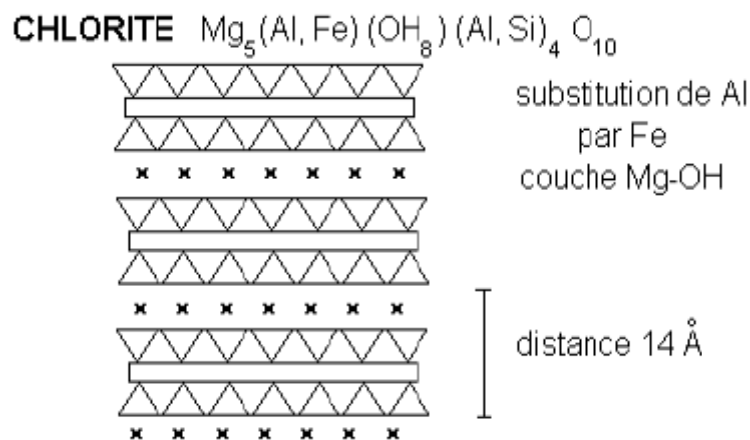


Figure I.8 : Représentation de la structure de chlorite[14].

I.5. STRUCTURE DES ARGILES

I.5.1- Minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate [15].

La plupart des phyllosilicates sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme l'exemple de zéolites qui sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayon X.

La figure I.9 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans : sont constitués par les atomes.
- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- Le cristal : résulte de l'empilement de plusieurs couches [15]:

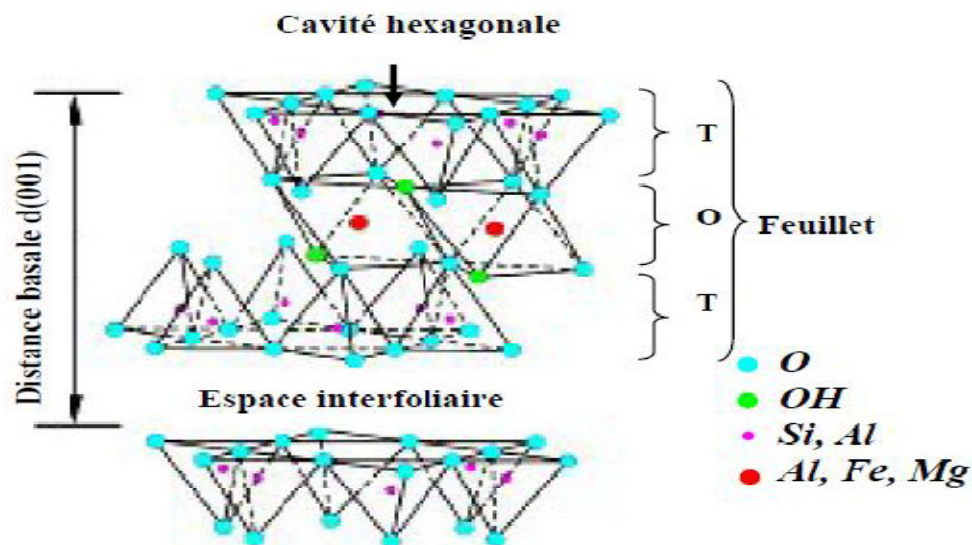


Figure I.9: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite) [15].

I.5.2. La couche du tétraèdre de silice :

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice (Si^{+4}) qui est entouré par 4 ions d'oxygène (O^{-2}) (figure I.10). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est $n[(Si_2O_5)^{-2}]$ [15].

I.5.3. La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium :

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium (Al^{+3}), soit un ion de magnésium (Mg^{+2}). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde (OH^-) (figure I.10).

Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH^-) est partagé entre 3 unités octaédriques.

La formule générale de ce groupement est $n[Al_2(OH)_6]$ ou $n[Mg_3(OH)_6]$ [15].

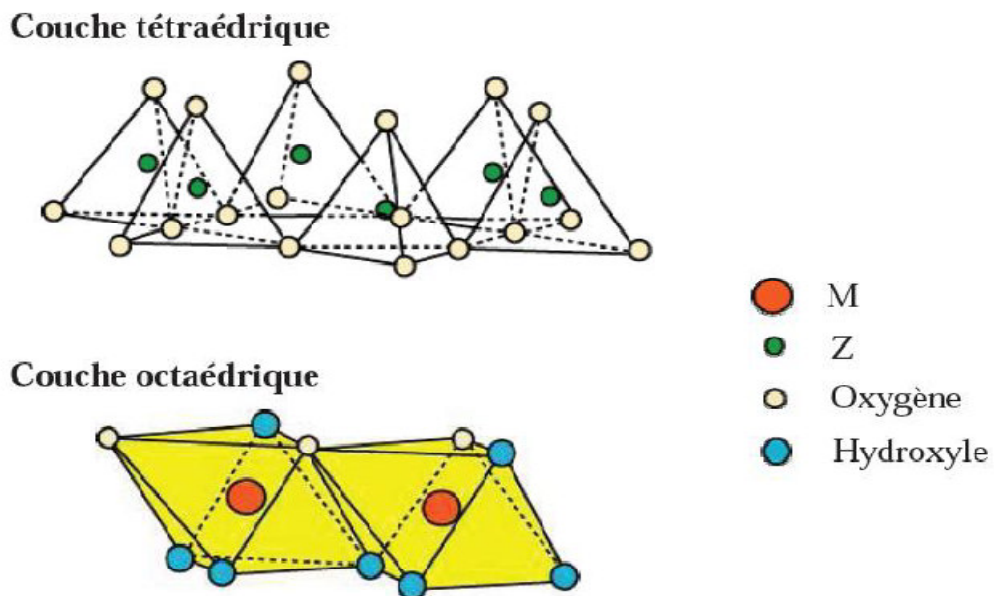


Figure I.10 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [15].

I.6. Classification des minéraux argileux :

On distingue parmi les minéraux argileux trois grands groupes (1/1, 2/1 et 2/1/1), leur distinction a été établie en fonction de la composition chimique (tableau I.1), de l'épaisseur des feuillets, de la grandeur de l'espace interfoliaire et de la valeur de la capacité d'échange de cations (C.E.C.) (figure I.11) [12].

I.6.1. Minéraux du type 1/1 (Te-Oc) ou minéraux à 7 Å :

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Dans la couche octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations Al^{+3} , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue en principe de substitution isomorphe. Donc le

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

feuille est neutre et sa capacité d'échange cationique est très faible (0,03 à 15 méq/100 g) (cas des kaolinites) [12].

I.6.2. Minéraux du type 2/1 (Te-Oc-Te) ou minéraux à 10 Å :

Ce type correspond aux illites, smectites et vermiculites; il comporte trois couches:

Deux couches tétraédriques de silice, encadrant une couche octaédrique alumineuse; mais cette couche octaédrique a une composition différente suivant les argiles, de sorte qu'il convient de distinguer deux types : le premier type est dioctaédrique telles que les illites et les smectites (montmorillonites, saponites, beidellites et les nontronites) et le second type est trioctaédrique (cas des vermiculites) (Duchaufour, 1988). La couche est dite trioctaédrique si tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents et dioctaédrique si seuls deux octaèdres sur trois sont occupés par des cations trivalents.

La plupart des espèces de ce groupe sont des minéraux présentant des substitutions tétraédriques ou octaédriques, ou les deux simultanément et conduisent de ce fait à des feuillets avec compensation des charges par l'intermédiaire de cations interfoliaires[12].

Ces feuillets, séparés par des intervalles plus au moins larges, accusent une capacité d'échange cationique élevée (45 à 140 méq/100g) (Morel, 1989)[12].

I.6.3. Minéraux du type 2/1/1 (Te-Oc-Te-Oc) ou minéraux à 14 Å :

Les minéraux argileux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué, en plus des trois couches de la série 2/1, par une quatrième couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire (cas des chlorites). Ces trois groupes caractérisent les phyllites vraies, un quatrième groupe est représenté par les pseudophyllites, ou argiles fibreuses, telles que la sépiolite et la palygorskite (Decarreau, 1990)[12].

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

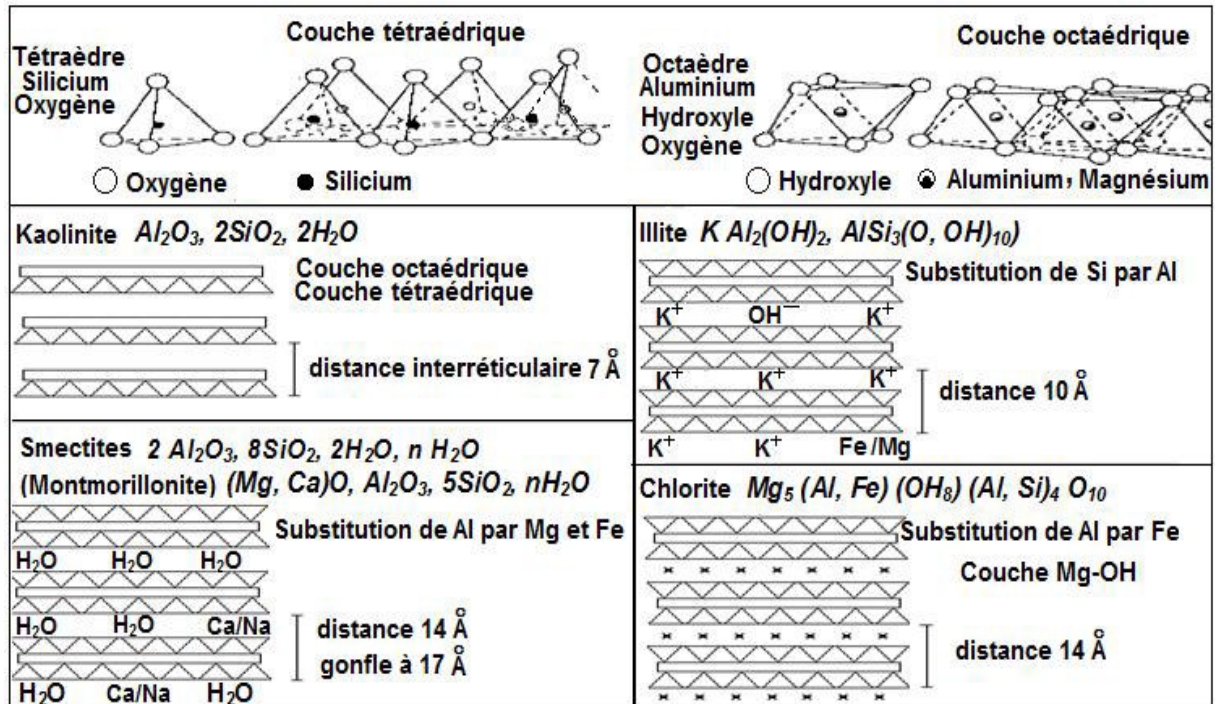


Figure I.11 : Structure des minéraux argileux (Duchaufour, 1988)[12].

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

Tableau I.1: Classification des minéraux argileux[3].

Type	Groupe	Sous groupe	Espèce	Formule	Caractère de la couche octaédrique
1 : 1	Kaolinite	Kaolinite	Dichite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Di
			Nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$				
Métahalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$				
Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$				
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Tri
2 : 1	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$	Di
		Talc	Talc	$Mg_3Si_2O_{10}(OH)_2$	Tri
	Smectite	Smectite dioctaédrique	Montmorillonite	$(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Di
		Smectites trioctaédrique	Saponite	$Mg(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$	Tri
	Vermiculite	Vermiculite dioctaédrique	Vermiculite Dioctaédrique	$(Al,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	Di
		Vermiculite trioctaédrique	Vermiculite	$(MgFe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	Tri
Mica	Micas dioctaédrique	Muscovite Illite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ $K_{0.5}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2$	Di	
	Micas trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Tri	
2 : 1 : 1	Chlorite	Chlorite dioctaédrique	Sudiotite	$(Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	Di
		Chlorite trioctaédriques	Espèces différentes	$(MgFe\dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	Tri

I.7. PROPRIÉTÉS DES ARGILES

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes. Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau- argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argiles se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait[16]. La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes:

❖ Hydratation interne ou gonflement:

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

❖ Cations échangeables et adsorption:

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ . Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions Al^{+3} par des ions Mg^{+2} , en couche octaédrique, et des ions Si^{+4} par des ions Al^{+3} en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations. Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites. Le dosage des cations permet donc de déterminer la nature de l'argile: sodique, calcique ou magnésienne [17].

I.8.APPLICATION DES ARGILES

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de produits et les applications augmentent sans cesse dans l'industrie des matériaux et de l'environnement. On donne quelques domaines d'applications illustrant le rôle des argiles.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

I.8.1. Domaine du papier :

Le plus grand utilisateur du kaolin est l'industrie du papier où il est employé comme matériau de remplissage (charge) dans la masse du papier et comme revêtement (couchage) de surface. Les propriétés qui sont importantes pour le fabricant de papier sont la dispersion, la rhéologie, l'éclat, la blancheur, l'indice de réfraction, la douceur, l'adhésivité, la résistance de la pellicule à la rupture, la réceptivité à l'encre, et la qualité d'impression. L'utilisation du kaolin dans ce domaine permet de réduire la quantité de pâte à papier, assez chère.

I.8.2. Domaine médical :

Les argiles étaient employées déjà par les égyptiens pour leur effet bactéricide, pour la conservation des momies. Elles sont surtout largement utilisées pour leurs propriétés d'adsorption (élimination de toxines ou de gaz). Les pharmaciens n'hésitent pas à utiliser directement des argiles pour des pansements intestinaux (attapulgite, beidellite) ou dérivés d'argiles (SmectaTM dérivé de Smectite).

I.8.3. Domaine de construction :

La majorité des gisements d'argile se composent de mélange d'argiles et de minéraux non argileux. L'argile n'est généralement pas commercialisée à l'état brut, cependant elle peut être employée telle qu'elle, principalement dans l'industrie du bâtiment ou dans la fabrication de ciment.

I.8.4. Domaine des peintures :

Le kaolin est le plus utilisé dans ce domaine en raison de son inertie chimique, de son opacité et de son pouvoir suspensif qui permet d'améliorer les propriétés d'écoulement. Il intervient souvent comme adjuvant des pigments blancs du dioxyde de titane, pour abaisser les coûts. La granulométrie a une très grande influence sur la réalisation d'un type précis de peinture. Le kaolin grossier est utilisé pour produire les peintures mates, et les kaolins fins sont utilisés pour fabriquer les peintures brillantes.

I.8.5. Domaine des plastiques et polymères :

L'utilisation des argiles dans le domaine des plastiques permet d'obtenir des surfaces plus lisses, une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure résistance aux acides.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

Dans la fabrication du PVC, le kaolin agit comme agent de renforcement car il augmente la durabilité du plastique. Le remplacement d'une partie de la charge des polymères par des nano kaolin peut améliorer la propriété des retardateurs de flamme [18].

I.9.VERMICULITE

La vermiculite est un minéral argileux utilisé moins fréquemment à cette époque[19]. Les vermiculites sont des argiles ayant une origine volcanique, riches en magnésium. (figure I.13) [M. Valášková, G. S. Martynkova, 2012]. Elles sont formées par hydratation de minéraux basaltiques[9].



Figure I.12 :vermiculite brute[20].

La vermiculite est une phyllosilicate de type 2 :1 , composée de feuilles octaédriques contenant des ions magnésium, pris en sandwich entre deux couches tétraèdres de silice (figure I.14), dans lesquelles le silicium est partiellement remplacé par l'aluminium. La zone intercalaire entre le parallèle 2 : 1 couche contenant des molécules d'eau et faiblement liée les cations échangeables tels que Na^+ , K^+ , Mg^{+2} et Ca^{+2} , qui compensent le déficit de charge de substitution Al^{+3} dans la couche tétraédrique[21].

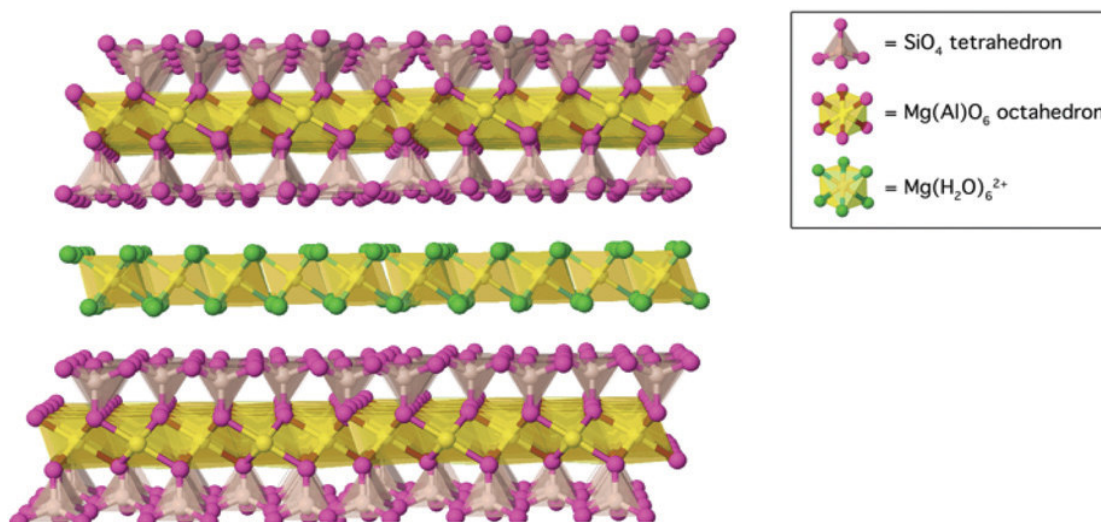


Figure I.13 : Représentation schématique de la structure cristalline de la vermiculite [21].

La vermiculite a été utilisée comme adsorbant à faible coût pour l'élimination des ions d'argent et de cuivre à partir de solution aqueuses [22].

I.9.1. Structure et propriétés :

La vermiculite est le nom d'un groupe de 2 : 1 phyllosilicate composé de silicate d'aluminium de magnésium hydraté. La roche à l'origine de la vermiculite est constituée de feuillets de couleur dorée, séparés par des molécules d'eau. La vermiculite se forme à partir de minéraux de mica (biotite ou phlogopite) par hydratation sous l'influence d'une altération hydrothermale. Ce processus implique l'altération de la biotite ou de la phlogopite par une réaction fluide hydrothermale (principalement de l'eau chaude). Au cours de la formation de vermiculite à partir de biotite ou phlogopite, il y a un léger réarrangement des atomes (échange cationique) dans les couches cristallines dû à l'introduction de molécules d'eau dans l'espace intercouches. Les ions potassium d'intercalaires (K^+) du mica sont remplacés par d'autres cations tels que Mg^{+2} , ou une combinaison d'ions Mg^{+2} et Ca^{+2} . La vermiculite produite par ce processus a un espace intercouches hydraté ; les couches produites sont liées par de faibles liaisons de Van der Waals. La faible liaison et la présence d'eau dans l'espace intercouches de vermiculite provoque sa capacité à se gonfler et à s'exfolier. La variation de la composition chimique de la vermiculite peut entraîner une variation de ses propriétés physiques. Elle est chimiquement neutre, inerte et $pH \sim 7$. La formule chimique globale est $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(Si, Al)_4O_{10}]OH_2.4H_2O$. Le diagramme structurel de la vermiculite avec les cations intercalaires, tétraédriques et octaédriques est représenté sur la figure. I 15. L'espace intercouches est occupé par des cations intercalaires hydratés, qui sont du magnésium lorsqu'il y a

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

formation complète de vermiculite. Le degré d'hydratation et le type de cations intercouches ont un impact significatif sur son comportement physique et chimique, et affectent donc sa propriété d'exfoliation et ses applications[23].

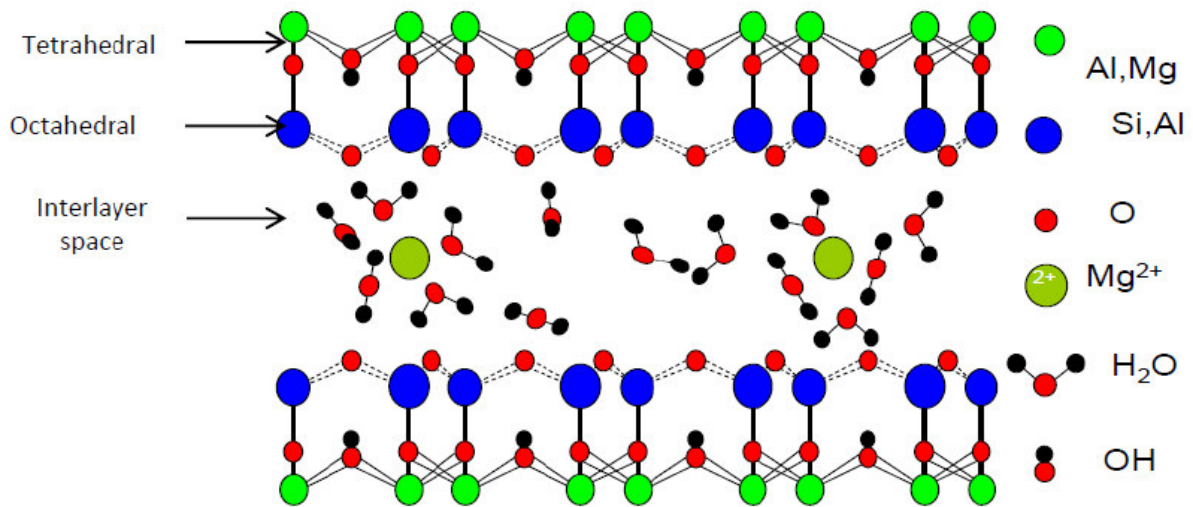


Figure I.14 : Diagramme structural de la vermiculite[23].

Diverses études ont porté sur l'exfoliation de la vermiculite, qui peut être exfoliée par traitement thermique ou chimique. La vermiculite exfoliée présente un certain nombre d'avantages par rapport aux matériaux classiques. Elle est chimiquement inerte, durable et respectueuse de l'environnement; elle peut être utilisée à des températures comprises entre - 240 et + 1100 °C.

Elle est également très poreuse, résiste au feu et est inodore ; sa densité est d'environ 100 kg/m³ et sa conductivité thermique de 0,06 kcal.m/m²h°C ; elle est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques, non toxique et possède de bonnes propriétés d'absorption. D'autres propriétés physiques typiques de la vermiculite est le point de fusion relativement élevé entre 1200 °C à 1320 °C et une faible conductivité thermique (0.04-0.12W/m K). En raison de ses nombreuses propriétés, la vermiculite exfoliée a trouvé de nombreuses applications dans plusieurs secteurs, y compris la construction, l'industrie, l'horticulture et l'agriculture. La vermiculite présente de bonnes propriétés d'échange d'ions; elle a été utilisée pour préparer des matériaux pour extraire les sels de métaux lourds (strontium, césium, plomb et zinc) de l'eau. Les dispersions de vermiculite sont utilisées comme matière première pour produire des films inorganiques minces, ou comme charge minérale pour les composites polymères argileux. À l'heure actuelle, des efforts supplémentaires pour son développement et ses applications sont dirigés par des centres de recherche spécialisés, sous la direction de l'association internationale de la vermiculite située à Chicago (États-Unis)[23].

I.10.CONCLUSION

Dans cette étude bibliographique Nous avons présenté des notions et des généralités sur l'argile selon l'origine, les grands groupes des minéraux d'argile et leur Classification et leurs propriétés ainsi que les domaines de leurs utilisations.

De la revue bibliographique que nous avons effectuée, nous pouvons conclure que cette étude montre le grand intérêt que présente l'argile (vermiculite) à cause de ses propriétés intrinsèques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. EL HACHMI, A., *Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques et propriétés et propriétés colloïdales.* 2013.
2. Soualmi, K., H. Semghouni, and T. Ikhlef, *Etudes des propriétés des géopolymères élaborés à partir des kaolins de TAMAZERT,* 2015, Université de bejaia.
3. ZEN, S., *Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie,* 2015.
4. ABDESSOULTANE, M., M. RAMI, and A. BADA, *Caractérisation Mécanique Et Thermo Physique Des Matériaux Locaux A Base d'Argile Stabilisé Au Plâtre,* 2017, Université Ahmed Draia-ADRAR.
5. Mohamed, H., *Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt.* Mémoire de Magister Université Kasdi Merbah Ouargla, 2007.
6. Belghali, M., N. Merabti, and A. Akdim, *Traitement des eaux usées huileuse de Cevital par le kaolin KT3B selon la méthode d'adsorption,* 2015, université Abderahmane Mira Bejaia.
7. Ghosh, D. and K.G. Bhattacharyya, *Adsorption of methylene blue on kaolinite.* Applied clay science, 2002. **20**(6): p. 295-300.
8. Brady, P.V., R.T. Cygan, and K.L. Nagy, *Molecular controls on kaolinite surface charge.* Journal of colloid and interface science, 1996. **183**(2): p. 356-364.
9. Hernot, F., *L'argile, son utilisation à l'officine.* Faculté de Pharmacie, 2016: p. 139.
10. Ismail, K., *Etude physico-chimique des interfaces chaux/chanvre/argile: Impact sur la rhéologie des mortiers et sur les propriétés mécaniques, thermiques et hydriques du matériau composite,* 2012, Thèse Pour Obtenir Le Grade De Docteur, Université De Limoges Faculté des
11. Śródoń, J., et al., *Chemistry of illite/smectite and end-member illite.* Clays and Clay Minerals, 1986. **34**(4): p. 368-378.
12. CHABANE, H., *Valorisation d'une argile provenant du gisement de M'Zila (Mostaganem) dans le domaine de la dépollution des effluents de l'industrie textile.* 2016.
13. Bouna, L., *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux,* 2012.
14. Bendou, S., *Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture,* 2009.
15. Choufa, N., *Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux,* 2012, University of Souk Ahras.
16. Bouziane, N., *Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre.* 2007.
17. MOUAZIZ, S., *Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium–Application à l'adsorption du bleu Telon.* 2012.
18. Ait Ouakli, N. and D. Merabet, *Modélisation et élaboration des matériaux hybrides de kaolin et de polymères. application aux céramiques réfractaires,* 2010, Université de Béjaia.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les argiles.

19. Barabaszová, K.Č. and M. Valášková, *Characterization of vermiculite particles after different milling techniques*. Powder technology, 2013. **239**: p. 277-283.
20. Khadidiatou, S.L. and D. Khadijatou, *Les bétons à granulats légers*. 2019.
21. Janica, I., et al., *Thermal insulation with 2D materials: liquid phase exfoliated vermiculite functional nanosheets*. Nanoscale, 2018. **10**(48): p. 23182-23190.
22. Długosz, O. and M. Banach, *Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **258**: p. 295-309.
23. Essabti, F., *Mise en œuvre de nanocomposites à matrice chitosane pour renforcer l'imperméabilité aux gaz de films d'emballage alimentaire*, 2018.
24. Belhocine, M . *Etude thermodynamique de l'adsorption/désorption d'eau par des montmorillonites échangées par des cations alcalino-terreux*. 2018.

Chapitre III

Les surfactants

II.1.INTRODUCTION

Il existe un type de substance chimique bien particulier qui est à la fois soluble dans l'eau et soluble dans des huiles hydrocarbonées ou végétales appelés les tensioactifs ou surfactant[1].

Les molécules tensioactives (encore appelées molécules amphiphiles) possèdent deux parties d'affinités opposées. La tête de la molécule est composée d'un groupement d'atomes à caractère hydrophile. La queue de la molécule est composée en général d'une ou plusieurs chaîne(s) aliphatique(s), à caractère hydrophobe[2].

Les tensioactifs jouent un rôle prépondérant dans de nombreuses applications. Ils sont utilisés en tant que matières premières dans des formulations destinées à des usages ménagers et personnels tels que les détergents pour le linge, la vaisselle ou les vitres, les shampooings, les gels douches[3].

Les tensioactifs sont aussi largement utilisés dans des procédés industriels pour leurs caractéristiques physico-chimiques favorables telles que la détergence, l'écume, les effets d'émulsification, de dispersion et de solubilisation[2].

II.2.ORIGINES DES SURFACTANT

II.2.1.Origine naturelle :

Historiquement, le premier agent de surface ; le savon constitué par des chaînes grasses d'origine naturelle était déjà fabriqué par les gaulois par mélange des corps gras avec des cendres alcalines, sa constitution a été définie par les travaux de Chevreul[4].

II.2.2.Origine synthétique :

Historiquement, le premier dérivé tensioactif totalement synthétique était un alkylnaphtalènesulfonate de soude préparé en 1917, ceci afin de pallier le manque de savon dû à la pénurie des corps gras dont souffrait l'Allemagne à cette époque. Actuellement, la pétrochimie a pris la relève et les matières premières de synthèse de l'industrie des agents de surface proviennent de la chimie de l'éthylène, du propylène, des paraffines, des α -oléfines et des coupes pétrolières[4].

II.3.DEFINITION DES SURFACTANTS

Les tensioactifs ou surfactants, appelés également agents de surface, d'origine naturelle ou synthétique ont fait l'objet de nombreuses études fondamentales et appliquées. De telles molécules sont dites «actives» à la surface parce qu'elles conditionnent la tension de surface d'une solution[5].

Chapitre II : les surfactants

La structure chimique des tensioactifs est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire a caractère hydrophile (polaire ou charge) liée a une chaîne hydrocarbonée (linéaire ou ramifiée) a caractère hydrophobe.

L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets lipophiles et hydrophiles est a l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption de molécules du tensioactif sur diverses surfaces ou a diverses interfaces (air-eau, huile-eau ou solide-eau). Ce qui leur confère le nom d'agent de surface.

Ceci suggère que leur partie polaire se trouve dans l'eau et que leur partie hydrophobe se trouve dans un solvant organique ou a la surface et, par le même fait, ces molécules altèrent les propriétés de surfaces ou d'interfaces[6].

II.4.STRUCTURE DES SURFACTANTS

La structure moléculaire d'un tensioactif est représentée dans la figure II.1

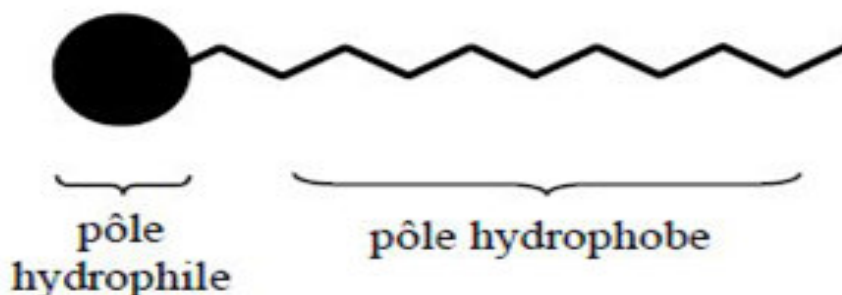


Figure II.1 : la structure d'un surfactant[7].

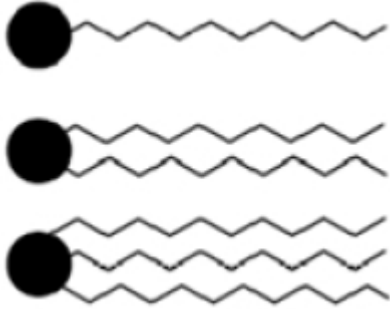
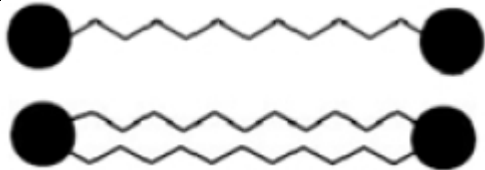
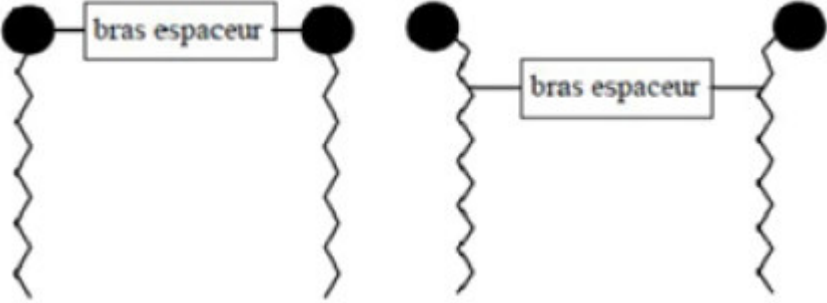
La queue hydrophobe correspond généralement à une longue chaîne hydrocarbonée linéaire qui peut contenir des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le fluor. La tête hydrophile est habituellement constituée d'un atome, d'un groupement d'atomes ou d'un ion. Selon la nature de la partie hydrophile, on distingue les composés ioniques et les non-ioniques. Les premiers sont classés selon la charge de la tête hydrophile : anionique, cationique et zwitterionique (possédant deux charges de signes opposés). Les tensioactifs non ioniques peuvent comporter une chaîne hydrocarbonée sur laquelle sont fixés des groupements polaires (alcool, éther ou amine)[5].

On peut diviser les tensioactifs, appelés aussi surfactants, en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule) (tableau II.1). La structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant

Chapitre II : les surfactants

plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (tensioactifs bicaténaires et tricaténaires), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bolaformes ou géminés[7].

Tableau II.1 : Les différents types de tensioactifs[1].

Structure du tensioactif	Nom
	<p>Monocaténaire</p> <p>Bicaténaire</p> <p>Tricaténaire</p>
	<p>Bolaforme simple</p> <p>Bolaforme double chaîne</p>
	<p>Géminés</p>

Ces molécules peuvent être classées de différentes façons, en fonction :

- a- de leurs propriétés (émulsifiant, moussant, anti-moussant, mouillant, détergent ou dispersant) liées à la longueur de la partie hydrophobe.
- b- de leur solubilité dans les milieux.
- c- de leur origine naturelle ou synthétique.
- d- de la nature de leur tête polaire (anionique, cationique, zwitterionique et non ionique)[8].

II.5.CLASSIFICATION DES SURFACTANT

Les tensioactifs peuvent être classés de différentes manières (importance économique, solubilité dans l'eau, valeur HLB, propriétés, applications ...) mais le classement le plus usuel à l'heure actuelle est fondé sur leur caractère ionique, c'est-à-dire la nature de leur tête polaire. Ils sont répartis en quatre classes (tableau II.2) :

- les tensioactifs anioniques
- les tensioactifs cationiques
- les tensioactifs amphotères (ou zwitterioniques)
- les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs cationiques et anioniques ne sont généralement pas compatibles entre eux, mais ils sont compatibles avec les tensioactifs non ioniques[9].

II.5.1.Tensioactifs anionique :

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement (figureII.2). Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique. Ils sont obtenus par saponification des triglycérides d'origine animale ou végétale
- les composés sulfonés de formule générale $RSO_3^-Na^+$ qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes.
- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Les alcools gras sulfatés ont pour formule générale $ROSO_3^-Na^+$ [3].

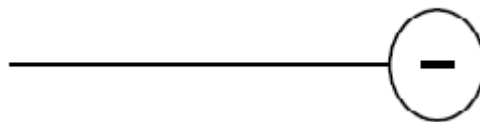


Figure II.2 : Tensioactif anionique[5].

II.5.2.Tensioactifs cationique :

Ces tensioactifs s'ionisent en solution aqueuse pour former des cations, dont la charge est, le plus souvent, portée par un atome d'azote (figure II.3). Insensibles aux pH élevés et stables même à forte concentration, ils sont appréciés pour leurs propriétés substantives, c'est-à-dire leur capacité à s'adsorber sur une grande variété de surfaces chargées négativement (cellulose, protéines, métaux, pigments ...) en leur conférant ainsi un comportement hydrophobe. Ce sont les produits actifs des

Chapitre II : les surfactants

assouplissants textiles employés pour réduire l'électricité statique présente dans les tissus. Les dérivés ammonium (ex. bromure de cétyltriméthylammonium dans les soins pour cheveux) sont les plus répandus[9].

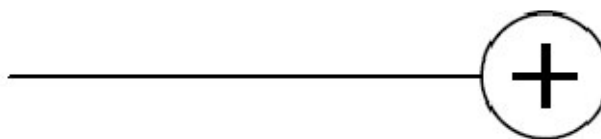


Figure II.3 : Tensioactif cationique[5].

II.5.3. Les tensioactifs amphotères :

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique appelée «zwitterionique ». Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotères ont une balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée. Ils sont donc utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles. Les dérivés de la bétaïne et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus rencontrés[10].

II.5.4. Les tensioactifs non ioniques :

Les tensioactifs non ioniques qui ne présentent aucune charge lorsqu'ils sont dans un solvant polaire tel que l'eau, et ce, quelque soit le pH. Ce dernier point constitue l'intérêt le plus important de ce type de composés. Ces composés sont compatibles avec les trois autres types de tensioactifs et sont donc souvent utilisés en association avec d'autres amphiphiles pour des formulations à usages spécifiques. Les têtes polaires les plus fréquemment rencontrées comportent des fonctions éther, alcool, carbonyle ou amide[11].

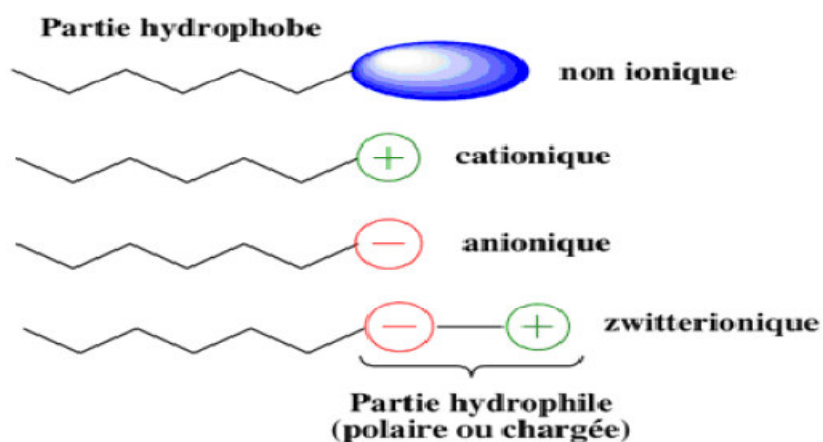


Figure II.4 : Représentation schématique des quatre catégories de tensioactifs[3].

Chapitre II : les surfactants

Tableau II.2 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire[10].

	Exemples des tensioactifs	Principales propriétés et applications
Anioniques	savons (RCOO -) carboxylates (RCO ₂ -) sulfonates (RSO ₃ -)	agents nettoyants (détergents) agents moussants
Non ioniques	Ethoxylates polyols alkylpolyglucosides (APG)	Emulsifiants mouillants non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	amines (R ₃ NH ⁺) ammoniums quaternaires (R ₄ N ⁺) esters d'ammonium quaternaire	adoucissants textiles émulsionnants, bactéricides shampoings
Amphotères	Bétaïnes phospholipides	Moussants détergents peu irritants (hygiène corporelle)

II.6.PROPRIETES DES SURFACTANTS

Les tensioactifs sont des composés qui, dissouts dans un liquide, sont préférentiellement adsorbés à une interface, ce qui leur permet d'améliorer la mouillabilité d'un liquide, de stabiliser une mousse ou une émulsion, de favoriser la dispersion d'un solide dans un liquide... Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs, qui déterminent leurs applications potentielles, dépendent de plusieurs grandeurs physiques[9].

II.6.1.La tension superficielle :

L'état thermodynamique des molécules superficielles d'une surface condensée, est différent de celui des molécules se trouvant à l'intérieur du liquide; de même l'attraction des molécules superficielles vers l'intérieur est souvent plus intense que celle existant dans un liquide, vu leur

Chapitre II : les surfactants

soumission à des forces non équilibrées. On dit que le liquide est soumis à une tension superficielle[12].

II.6.2.La concentration micellaire critique CMC :

La CMC est par définition c'est la concentration en solution d'un agent de surface au-dessus de laquelle une partie des molécules dispersées au sein de la solution se rassemblent pour former des micelles (figureII.5). Les micelles se forment lorsque les portions hydrophobes, incapables de former des liaisons hydrogène en phase aqueuse, créent une forte augmentation de l'énergie libre du système. Une façon d'abaisser cette énergie est d'isoler la partie hydrophobe de l'eau par adsorption sur des matrices organiques ou de former des micelles. En effet, dans les micelles, les parties hydrophobes se regroupent vers le centre, et les portions hydrophiles restent en contact avec l'eau (Figure II.5)[13].

La CMC est une caractéristique essentielle du tensioactif, elle dépend de sa nature chimique ainsi que de certains facteurs externes tels que la concentration en électrolytes et la température. Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de $10^{-5}M$) sont inférieures aux CMC des tensioactifs ioniques(de l'ordre de $10^{-3}M$)[12].

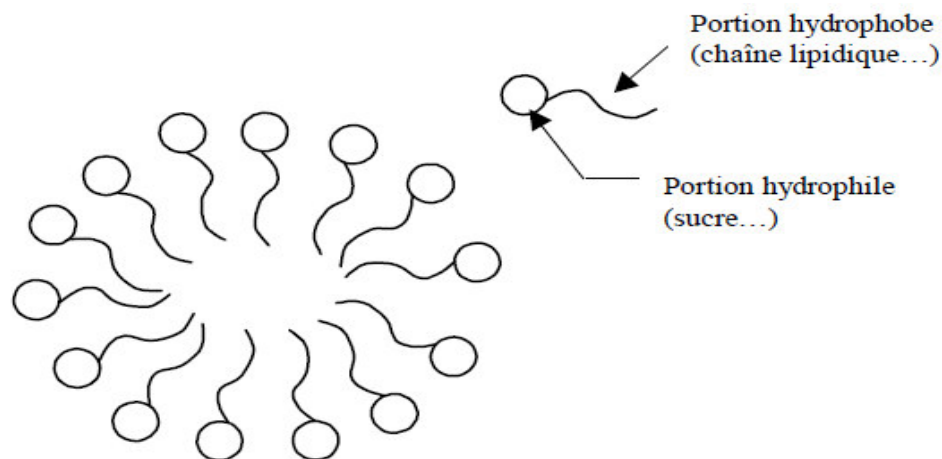


Figure II.5 : Représentation schématique d'une micelle de surfactant[13].

Les micelles formées peuvent avoir différentes formes, telles que les micelles cylindriques, directes ou vésicules (figure II.6)[14].

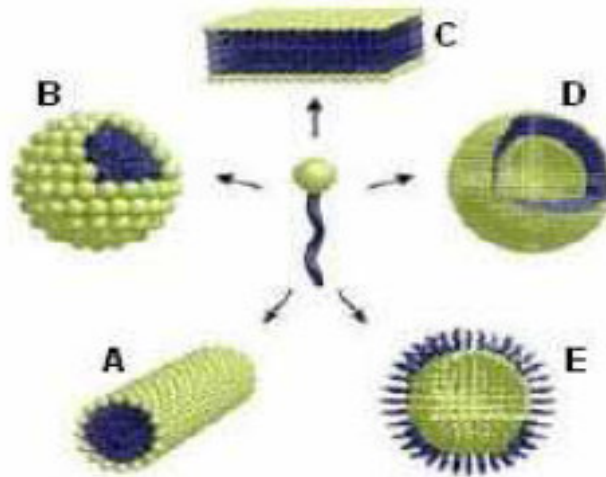


Figure II.6 : Exemple de structures micellaires A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse[14].

II.6.3.Pouvoir mouillant :

Les tensioactifs permettent à la solution d'adhérer sur une surface en diminuant la tension superficielle et l'angle de contact liquide/solide, cette propriété permet d'augmenter la surface de contact liquide/solide[15].

II.6.4.Pouvoir dispersant :

C'est la propriété qui possède un agent de surface de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. Une dispersion désigne en effet le mélange de deux phases non miscibles, l'un étant réparti en fines particules au sein de l'autre[15].

II.6.5.Pouvoir émulsifiant :

Le tensioactif permet aux gouttelettes de l'un des deux liquides non miscibles de rester dispersées dans l'autre, en se disposant à l'interface gouttelettes/liquide environnant. Chaque gouttelette entourée de tensioactif forme une micelle[15].

II.6.6.Pouvoir solubilisant :

Au-delà de la CMC. Les tensioactifs, en formant des micelles permettent la solubilisation de certaines matière organique, naturellement insolubles dans l'eau (huile, hydrocarbure)[15].

II.6.7.Pouvoir moussant :

La formation de mousse, dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air[15].

II.6.8. Les propriétés physico chimiques des tensioactifs :

La présence simultanée d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe dans la molécule du tensioactif entraîne une modification de certaines propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses, même diluées. En particulier, les tensioactifs agissent sur les interfaces liquide-gaz, liquide-liquide et liquide-solide modifiant la tension superficielle ou interfaciale[14].

II.6.9. Les propriétés antimicrobiennes des tensioactifs :

Le potentiel d'utilisation des tensioactifs comme agents antimicrobiens est particulièrement intéressant. Certains tensioactifs à base d'acides aminés possèdent une activité antimicrobienne, exemple des acides α -aminé- β -alkoxypropioniques. De nombreux tensioactifs à base d'hydrolysats de protéines (caséine, kératine, collagène) et d'acides gras se sont révélés non irritants et non sensibilisants[14].

Certains tensioactifs (principalement les sels d'ammonium quaternaire) sont aussi utilisés pour leur pouvoir bactériostatique ou bactéricide dans des formulations pharmaceutiques ou cosmétiques. À faible dose, le cation du sel d'ammonium quaternaire se fixe sur les groupements terminaux acides ou autres anions de la membrane bactérienne, ce qui perturbe les fonctions de respiration et de reproduction de la bactérie. À plus forte dose, on observe même la destruction complète de la membrane bactérienne mais ces doses sont généralement toxiques pour l'homme[14].

II.7. DIFFERENTE STRUCTURE DU SURFACTANT DANS L'ESPACE INTERFOLIAIRE DE L'ARGILE

La tête cationique de la molécule ammonium d'alkyle se trouve préférentiellement à la surface de la couche, les queues organiques s'orientent loin de celle-ci.

L'orientation des chaînes de tensioactifs a été déduite initialement par des mesures DRX et infrarouge[16]. 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 [17], comme montre la figure II.7.

Monocouche : Les chaînes organiques sont parallèles aux feuillets d'argile. Cette configuration est observée pour les chaînes hydrocarbonées ayant moins de 10 carbones par chaîne.

Bicouche : Cette configuration apparaît quand la surface couverte par les chaînes organiques est supérieure à la moitié de la surface du feuillet.

Pseudo-tricouche : Cette configuration est observée quand les molécules à intercaler n'ont plus de place pour former une bicouche.

paraffinique : Cette structure peut apparaître quand la concentration des tensioactifs est importante[18].

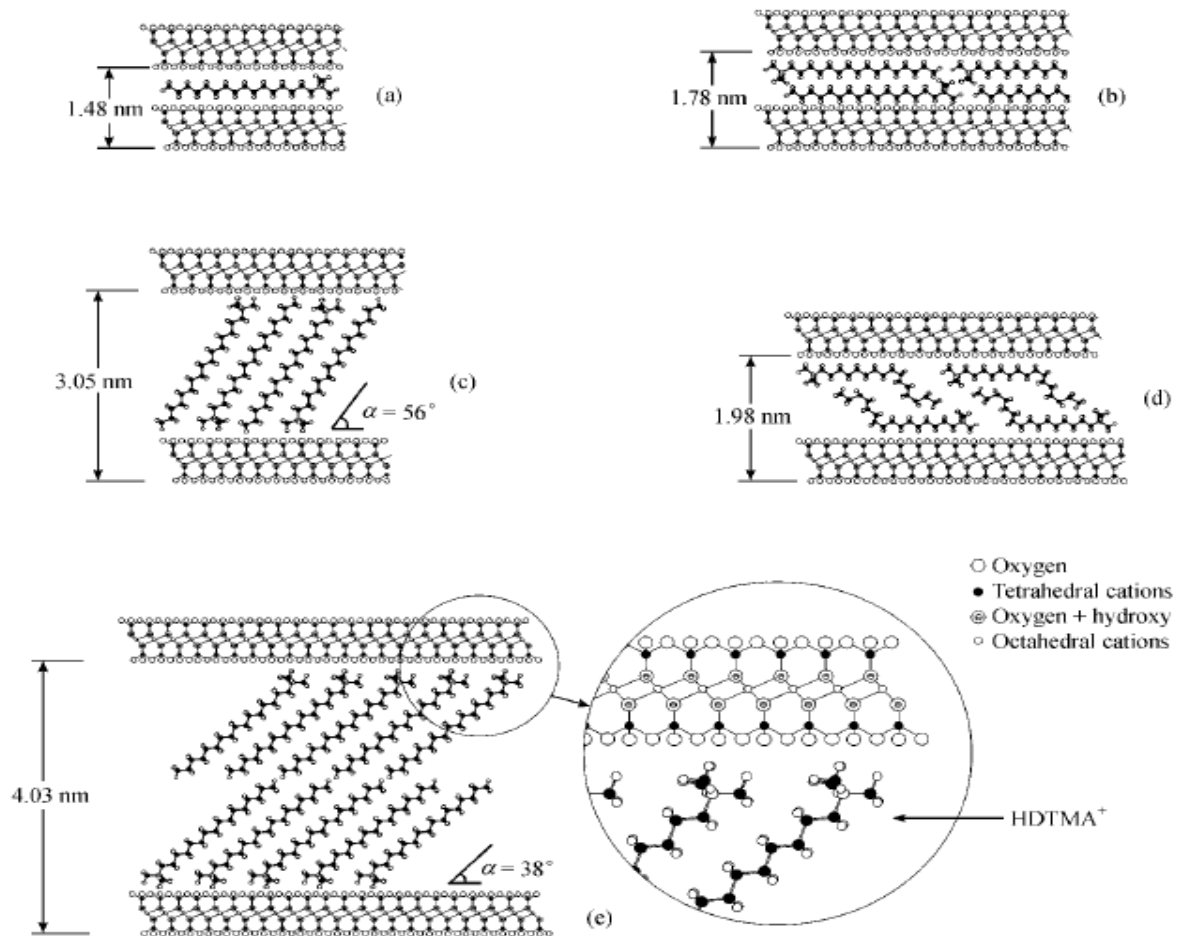


Figure II.7 : Exemple de l'Agrégation de HDTMA⁺ dans la montmorillonite. (a) monocouche latérale; (b) bicouche latérale; (c) monocouche de type paraffine; (d) pseudotrilayer; (e) bicouche de type paraffine [19].

II.8.UTILISATION DES SURFACTANTS

Les domaines d'applications des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels[20]. Ci-après sont donnés quelques exemples d'utilisation technique dans les industries :

- **Du cuir :** les diverses opérations effectuées au cours du traitement du cuir nécessitent l'utilisation des différentes propriétés des tensioactifs (mouillante et détergente), notamment lors de la préparation des peaux au tannage pour mouiller le cuir.

Chapitre II : les surfactants

- **Des matières plastiques :** les tensioactifs interviennent dans différentes opérations, notamment au cours des synthèses réalisées par polymérisation en émulsion, dans la formulation des plastisols PVC pour en modifier les caractéristiques rhéologiques, et en fin, Comme antistatiques.
- **Métallurgique :** les tensioactifs sont utilisés pour le nettoyage et le dégraissage des matériaux mais également dans les formulations mises en œuvre pour les opérations de formage, d'emboutissage et de découpage fin.
- **Minière :** les tensioactifs sont employés pour la flottation des minerais, technique utilisée lors de l'enrichissement du minerai .La partie noble du minerai à extraire est concentrée dans les mousses de surface obtenues en présence de tensioactifs.
- **Des peintures :** les tensioactifs permettent de stabiliser les formulations, de favoriser le mouillage des pigments et de la maintenir en suspension. Ils donnent également leur caractère hydrophobe aux antirouilles.
- **Pétrolière :** la plupart des opérations de l'industrie pétrolière, du forage au raffinage nécessite l'utilisation d'agents de surface de toute nature (anioniques, non ioniques, cationiques).
- **Textile :** de larges quantités de tensioactifs sont consommées, essentiellement au cours de l'opération d'ensimage, ou lubrification des fibres. Mais aussi au cours du lavage ou de la teinture en fonction du type de fibre traitée[21].

II.8.1 Secteur de la détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché[20].

II.8.2. Secteur de la cosmétique :

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant[20].

Chapitre II : les surfactants

II.8.3.Secteur industriel:

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux: les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile (figure II.7)[20].

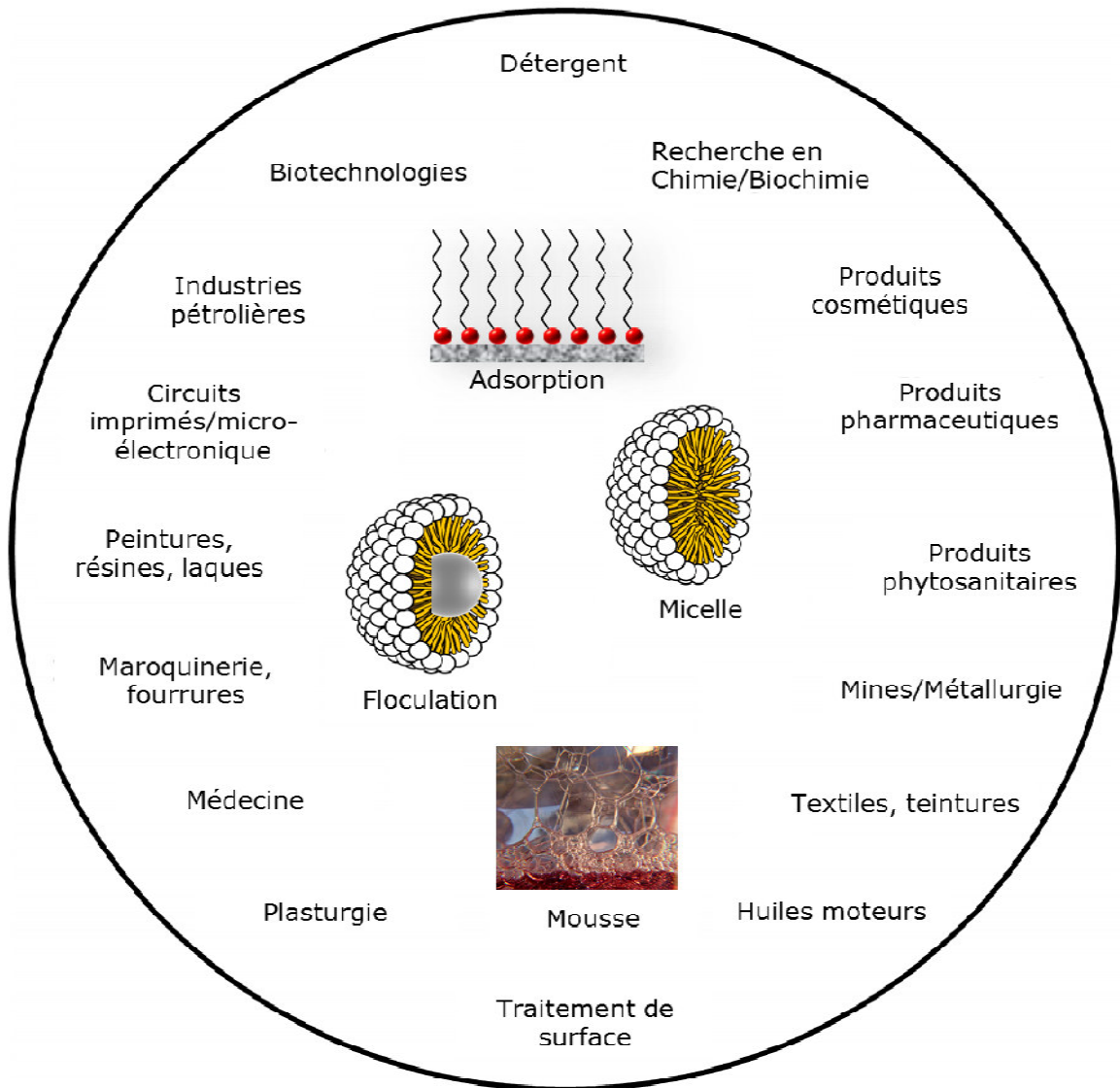


Figure II.8 : Exemples de domaines d'application des tensioactifs[8].

Enfin, leurs propriétés d'auto-assemblage mais également leur caractère amphiphile rendent les tensioactifs très intéressants en chimie organique[8].

II.9.CHLORURE DE BENZETHONIUM (BZT-CL)

II.9.1.Définition de chlorure de benzéthonium :

Chapitre II : les surfactants

Le chlorure de benzéthonium (BZT) appartient à la classe des tensioactifs N-cationiques qui est connu pour être un agent anticancéreux ayant une activité spécifique contre le cancer de la tête et du cou. En plus d'être un agent anticancéreux, il possède également un antimicrobien supérieur, un antiviral et propriétés antiseptiques[22].

Le chlorure de benzéthonium est fourni sous forme de matériau cristallin blanc inodore. Les solutions aqueuses de chlorure de benzéthonium sont stables dans une plage de pH de 4 à 7[23].

II.9.2. Structure de chlorure de benzéthonium :

Chlorure de benzéthonium contient un atome d'azote chargé positivement lié de manière covalente à quatre atomes de carbone, dont l'un est chaîne alkyle plus longue, et le contre-ion est un anion chlorure[24].

La présence de deux anneaux phényle dans la molécule BZT le différencie du détergent classique où le groupe de tête hydrophile et les chaînes aliphatiques lipophiles sont clairement séparées et par conséquent, les propriétés d'agrégation de ce tensioactif devraient être différentes de tensioactifs à chaînes aliphatiques[25].

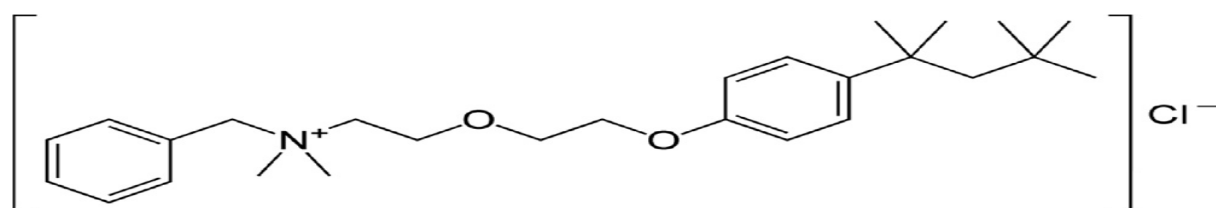


Figure II.9 : structure de chlorure de benzéthonium[22].

II.9.3. Utilisation de chlorure de benzéthonium :

Le chlorure de benzéthonium est un produit chimique utilisé dans les détergents, déodorants, astringents, antiseptiques topiques, techniques de stérilisation à froid et spermicides. On le retrouve également dans les cosmétiques (aspect poudré sur la peau et les cheveux) et toilettes, comme les bains de bouche, les onguents anti-démangeaisons et les antibactériens serviettes humides. Encore une autre utilisation du chlorure de benzéthonium peut être trouvée dans l'industrie alimentaire où il est utilisé comme désinfectant de surface.

Le chlorure de benzéthonium présente un large spectre d'activité crobiocide contre les bactéries, les champignons, les moisissures et virus. Des tests indépendants ont montré que le chlorure de benzéthonium est très efficace contre les agents pathogènes comme le virus de l'hépatite B, virus de l'hépatite C, virus de l'herpès simplex (HSV), immunodéficience humaine virus (VIH) [24].

Chapitre II : les surfactants

Le BZT est utilisé dans de nombreux formulations pharmaceutiques comme: ingrédient actif pour antiseptiques, anti-infectieux topique en médecine vétérinaire, de nombreux champignons et virus contenant des lipides sont sensibles au BZT et a également été trouvé comme des vecteurs de gènes réactifs non viraux efficaces en raison de leur sécurité et d'autres propriétés inhérentes aux techniques d'administration virale pour transférer l'ADN externe dans les cellules animales vitro[25].

Les molécules de BZT sont utilisées en partie comme ingrédient pharmaceutique solide ou liquide[26].

II.10.CONCLUSION

Dans ce chapitre vous connaître bien les tensioactifs en générale, cette dernier contient quatre grande classe qui varier selon la nature de leurs tête polaire (partie hydrophile) qui peut être cationique, anionique ,zwitterionique ou non ionique. La partie hydrophobe sous forme d'une chaîne aliphatique de longueur variable, ramifiée ou non. Les tensioactifs divisés en plusieurs catégories en fonction de leur structure (la disposition et le nombre des pôles hydrophiles et hydrophobes de la molécule).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. HADJ MOHAMMED, A., *ETUDE DES PROPRIETESB THERMODYNAMIQUE D'UNE SURFACTANT*.
2. Filissa, A., *Élaboration d'électrodes et d'électrodes modifiées appliquées au traitement électrolytique pour l'élimination de tensioactifs et de colorants d'une solution de désencrage*, 2018.
3. Aoudia, F., *Etude du pouvoir émulsifiant de tensioactifs cationiques pour l'industrie cosmétique*, 2017, UMMTO.
4. NOIRET, N., T. BENVENU, and D. PLUSQUELLEC, *Tensioactifs à base de substances renouvelables*. L'Actualité chimique (Paris. 1973), 2002(11-12): p. 70-75.
5. Babi, N.M., *Etude des propriétés émulsifiantes de tensioactifs anioniques pour une application en cosmétique*, 2016, UMMTO.
6. MESLI, M., *Séparation et pré-concentration du Pb (II) et du Cu (II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE)*.
7. Mameri, Y., *Phototransformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer (iii)(goethite) en solution aqueuse*. 2010.
8. Mangin, F., *Synthèses de nouveaux tensioactifs éco-compatibles: étude de synthèses catalytiques et radicalaires en milieu micellaire*, 2015, Compiègne.
9. Ludot, C., *Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosique*, 2013, Reims.
10. BOUCHIKHI, N., *Comportement en solutions aqueuses du système copolymère cationique/SDS (P4VP modifiés/SDS)-Influence du degré de neutralisation*.
11. Mounanga, T.K., *Tensioactifs antioxydants originaux pour la formulation de produits de préservation du bois*, 2008.
12. Debbache, N., *Phototransformation de tensioactifs anioniques induite par les sels de fer (III) en solution aqueuse*. 2005.
13. Gabet, S., *Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique*, 2004, Limoges.

Chapitre II : les surfactants

14. Ahmia, A.C., *Analyse et dosage de composés tensioactif en milieu marin. suivi de la pollution dans les eau marines*, 2012.
15. LANNAK, N., *Altération de la mouillabilité par la boue à l'huile et ses additifs et évaluation de l'endommagement*.
16. Benbayer, C., *Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés*, 2014.
17. Zenasni, M.A., *Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue)*, 2015, Université de Lorraine.
18. Jhimi, K., *Adsorption du pentachlorophénol par des nanomatériaux à base d'argile*, 2018, École de technologie supérieure.
19. Zhu, J., et al., *Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA+ pillared montmorillonites*. Chinese Science Bulletin, 2003. **48**(4): p. 368-372.
20. MESSAAD, H. and W. AHLAM, *L'effet de la température sur les propriétés (CMC) de tripolyphosphate de sodium (STPP)*, 2017, Université de m'sila.
21. Benhathat, A., *Synthèse des tensioactifs de la classe des imidazolines*, 2006.
22. Karumbamkandathil, A., et al., *Micelles of Benzethonium Chloride undergoes spherical to cylindrical shape transformation: An intrinsic fluorescence and calorimetric approach*. Chemical Physics Letters, 2014. **593**: p. 115-121.
23. Walker, E.B., *Quaternary ammonium compounds* 2002: Marcel Dekker: New York, NY, USA.
24. Oremusová, J., Z. Vitková, and A. Vitko, *Study of micelle properties and thermodynamics of micellization of the benzethonium chloride*. Tenside Surfactants Detergents, 2012. **49**(4): p. 322-329.
25. Türker, S., et al., *Surface and interface properties of benzethonium chloride-montmorillonite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. **520**: p. 817-825.
26. Paradies, H.H. and H. Reichelt, *Influence of the anions on the N-cationic benzethonium salts in the solid state and solution: Chloride, bromide, hydroxide and citrate hydrates*. AIP Advances, 2016. **6**(6): p. 065322.

Chapitre III

Partie expérimentale, résultats et discussions

III.1.INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes de préparation des matériaux utilisés au cours de cette étude ainsi que les différentes méthodes de caractérisation des échantillons préparés.

III.2.TRAITEMENT DE LA VERMICULITE BRUTE

L'argile utilisée est une vermiculite qui a été fournie par Sigma Aldrich. Elle a une capacité d'échange cationique (CEC) de 123 mmol/ 100g La composition chimique de cette argile est donnée dans le suivant:

Tableau III.1. La composition chimique de la vermiculite brute.

Elément	Pourcentage (%)
SiO ₂	42,66
MgO	24,50
Al ₂ O ₃	9,98
Fe ₂ O ₃	8,77
Rb ₂ O	6,31
K ₂ O	5,46
TiO ₂	1,35
CaO	0,21
Na ₂ O	0,12

La vermiculite brute a été lavé avec l'eau déminéralisé, afin d'éliminer tous les impuretés présentés dans l'échantillon.

III.3.PREPARATION DE LA VERMICULITE HOMOIONIQUE

1. Sédimentation:

La méthode consiste à prendre 22g d'argile brute dans 1 litre de l'eau distillée, et agiter la suspension pendant 4 heures.

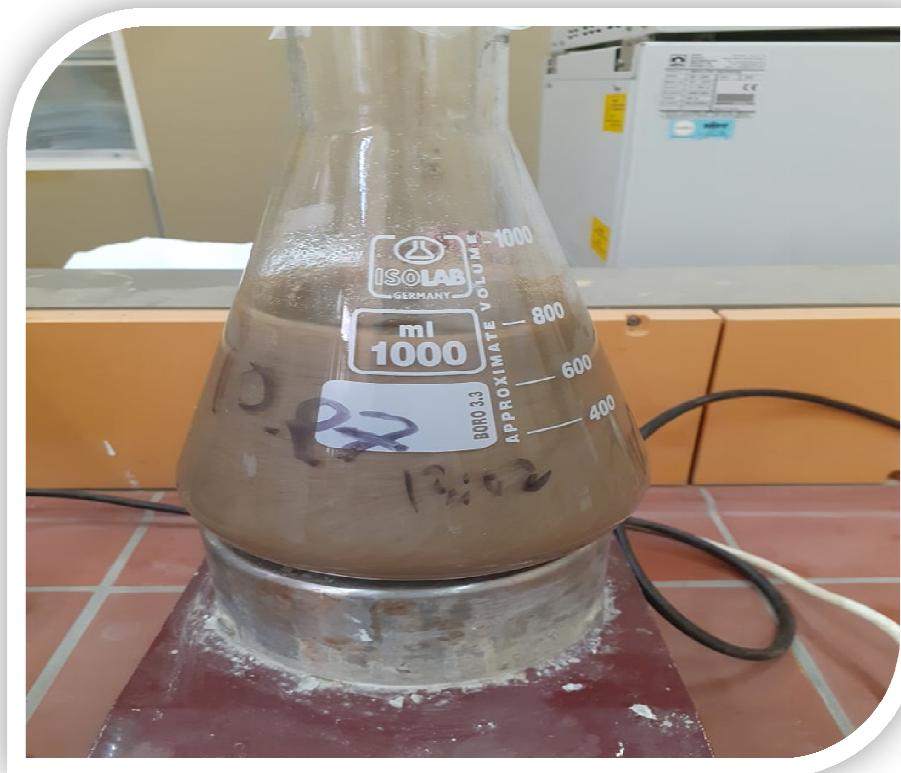


Figure III.1 : Mode de purification de la vermiculite naturelle.

La centrifugation nous permet de récupérer l'argile.



Figure III.2: Image représentative de la centrifugeuse.

L'argile récupérée est séchée dans un four à une température 100°C pendant 24 heures.
La fraction argileuse ainsi obtenue est broyée au mortier.

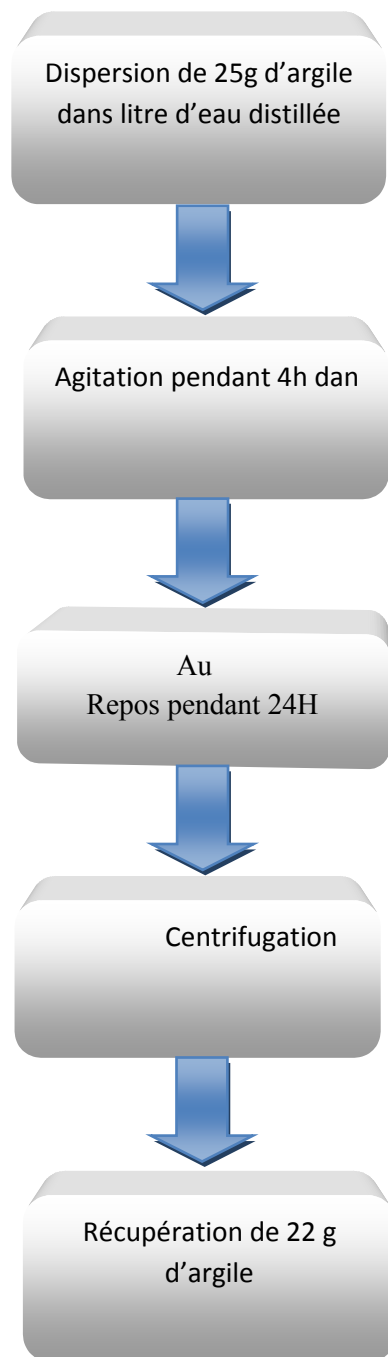


Figure III.3: Protocole de sédimentation.

2. Echange cationique

Le protocole d'échange suivi est schématisé dans la figure (III.4). La quantité récupérée d'argile doit être lavée à l'eau distillée jusqu'à trois fois pour éliminer le chlore(Cl).

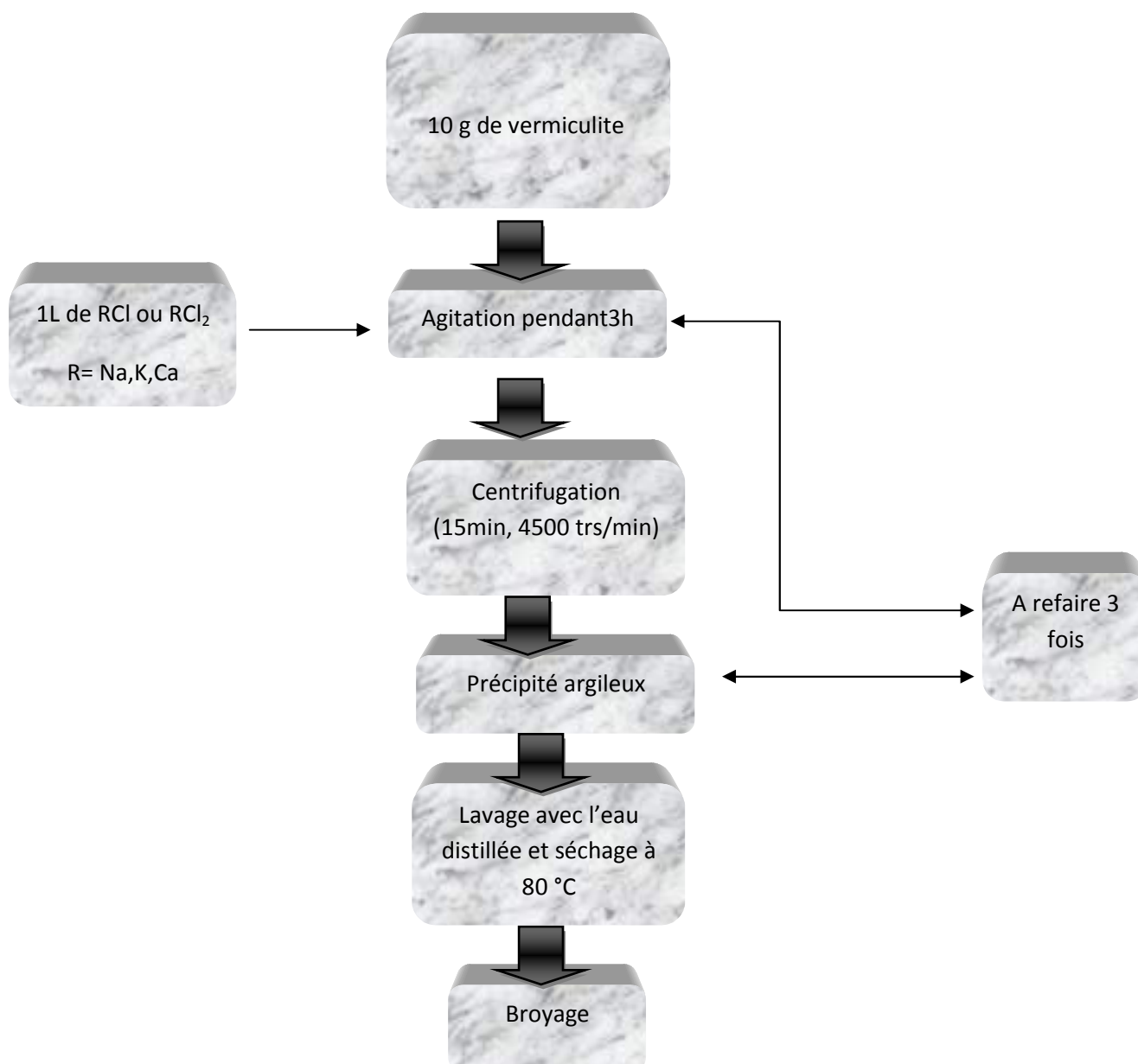


Figure III.4 – Protocole d'échange d'une Vermiculite homoionique.

III.4.INTERCALATION DU CHLORURE DE BENZETHONIUM DANS LA VERMICULITE

Le chlorure de benzéthonium (BZT-Cl) a été acquis auprès de Sigma Aldrich ($\geq 0,95$). Le nom IUPAC de BZT est, le chlorure de benzyl-diméthyl- [2- [2- [4-Chlorure de (2,4,4-triméthylpentan-2-yl) phénoxy] éthoxy] éthyl] azanium. Le composé présente un poids moléculaire de 448,08 g.mol⁻¹ avec un point de fusion dans la plage de 158 à 163 °C [1].

Nous avons dispersé 1,3g d'argile dans une solution contenant 0,6 g de chlorure de benzéthonium (BZT-Cl), et un volume de 350 ml d'eau distillait. Premièrement, le mélange est chauffé à 80 °C pendant 1h puis il est placé sur une table d'agitation (GFL3016) avec une

oscillation horizontale pendant un temps de contact de 48h. L'argile, obtenue par centrifugation, est ensuite séchée et broyée.

III.5. RESULTATS ET DISCUSSION

III.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

III.5.1.1. Principe

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [2-3] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette méthode est basée sur le postulat qu'une poudre d'une phase cristalline donnée va toujours donner des pics de diffractions dans les mêmes directions.

En conséquence, chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique, appelé diffractogramme. Les pics de diffraction, obéissent à la loi de Bragg [$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, où n est l'ordre de diffraction (nombre entier), λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire ou distance entre deux plans cristallographique, θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)].

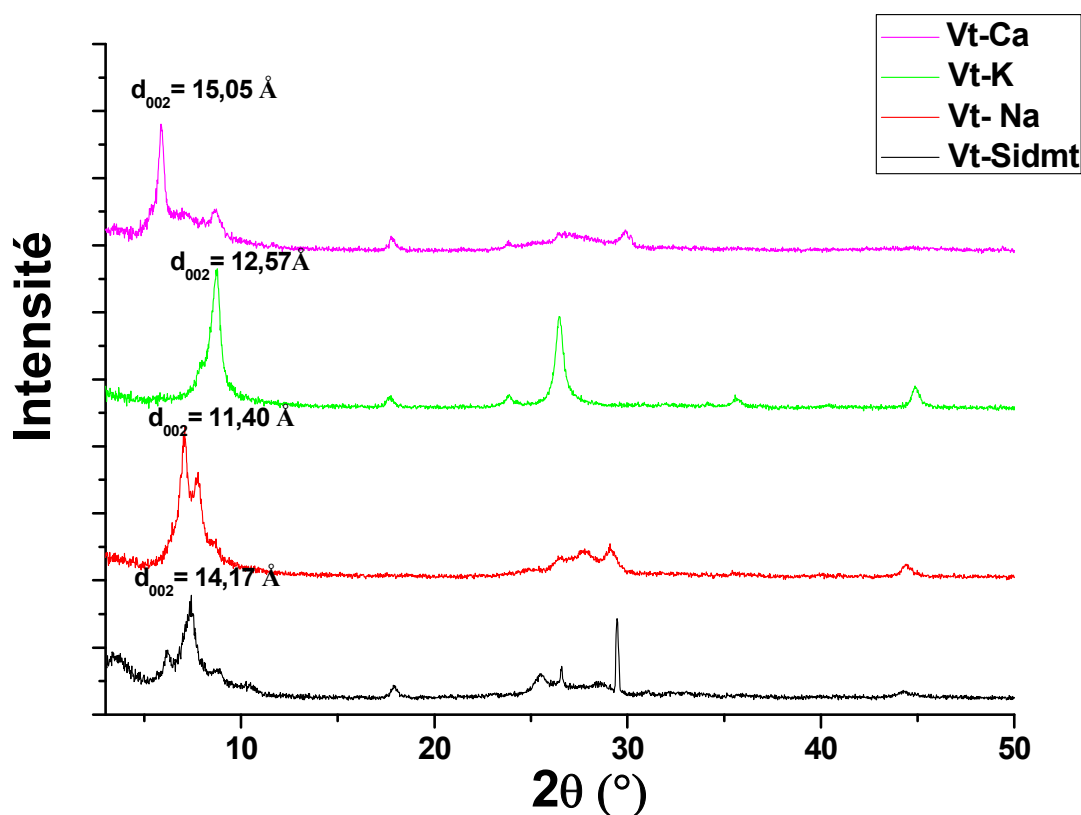
Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Les raies de diffraction qui correspondent à les indices d_{001} correspondent à la distance interfeuillelet de l'argile. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 50° pour les différents échantillons. Dans cet intervalle, on s'intéresse sur la variation de d_{002} .

La figure III.5 ci-dessous représente le spectre de DRX d'une vermiculite (Vt) échangée avec trois cations compensateurs (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}) comparé par la vermiculite purifié.

Comme on peut le voir sur la cette figure, le processus homoionique dans le cas des cations alcalins diminue l'espacement interfoliaires du VT-brut de 14,17 à 12,57 et 11,40 Å pour VT-Na et VT-K, respectivement. La diminution des espacements entre les couches peut être causée par le complexe de sphère interne (IS) ou de sphère externe (OS) formé par les ions cationiques adsorbés. Le premier est dû à la substitution isomorphe des feuilletés tétraédriques par des cations liés plus forts tandis que ce dernier est dû aux doubles couches induites par l'hydratation complète des ions cationiques [27-28]. Na^+ a tendance à former un complexe OS avec une énergie libre plus élevée, tandis que K^+ préféreraient se lier aux ions oxygène et former une typique complexe IS [4-5]. Par contre, dans le cas des cations alcalino-terreux, on observe une

augmentation de la distance interfoliaire i.e. Ca^{2+} , $d_{001} = 15,05 \text{ \AA}$ par rapport à la Vt-brut ($d_{001} = 14,17 \text{ \AA}$). Ce la est du à la forte énergie d'hydratation de cation Ca^{2+} .

Dans la figure III.6, on remarque que les espacements intercouches beaucoup plus importants sur les trois organo-vermiculite (OV) (40,51, 33,49 et 32,61 \AA correspondant à OVT-K, OVT-Ca et OVT-Na, respectivement), et toutes ces valeurs confirment que la valeur de d_{002} est dépend de longueur de la chaîne alkyle [4,6]. La variation entre ces espacements intercouches pourrait être interprétée par les différentes interactions entre les ions métalliques et le tensioactif de surfactant.



Figures III.5. Spectre de DRX d'une vermiculite purifié (Vt-Sidmt) et échangée avec trois cations compensateurs (Na^+ , K^+ et Ca^{+2}).

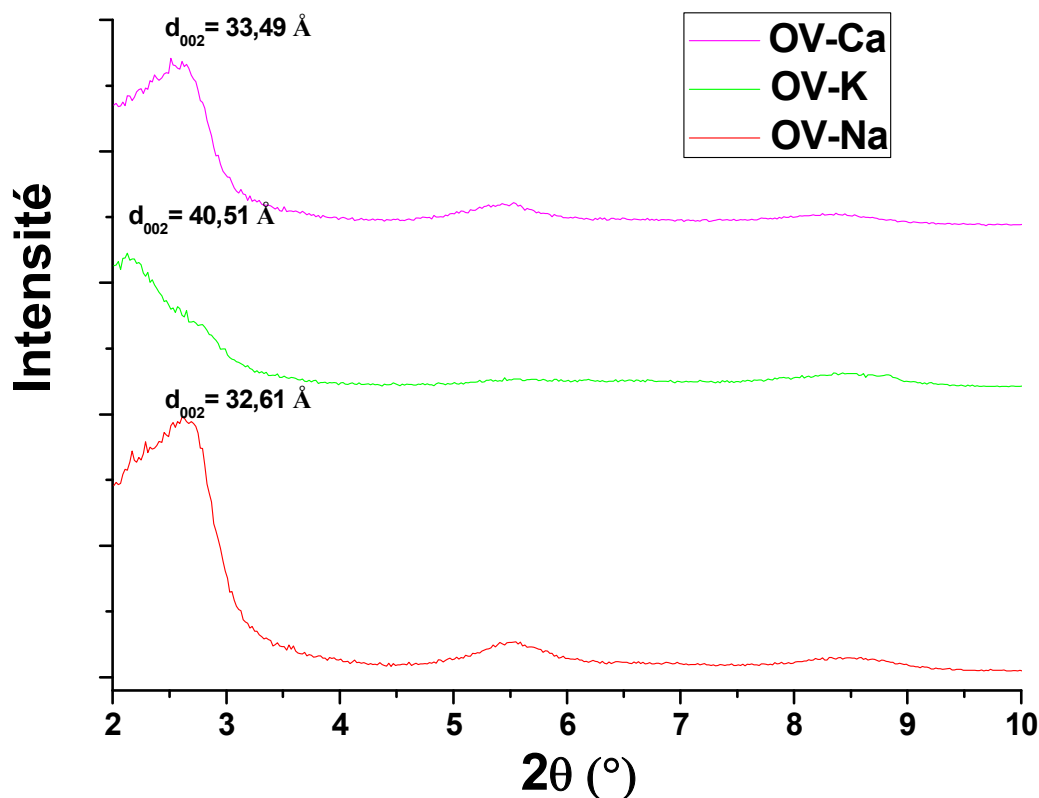


Figure III. 6–Spectre DRX d’une vermiculite brute et échangée intercalée avec le BZT-Cl.

Remarque:

L’analyse DRX a été faite dans le laboratoire synthèse et catalyse de Tiaret(LSCT).

III.5.2. Etude de l’effet de type d’argile sur l’intercalation de BZT

III.5.2.1. Intercalation de BZT-Cl par une montmorillonite sodique (M-Na)

L’intercalation du BZT a été réalisée selon le mode opératoire suivant: 1 g de M-Na et 0,5 g de BZT-Cl ont été mélangés dans 250 ml d’eau distillée et agités à température ambiante par une agitation horizontale à 400 rpm pendant 48h. Ensuite, le mélange a été centrifugé à 4500 tr / min pendant 5 minutes. Enfin, la poudre a été lavée plusieurs fois jusqu’à ce qu’aucune trace d’ions chlorure ne soit détectée en testant avec AgNO₃. La montmorillonite échangée au benzéthonium (M-BZT) a été séparée de la phase liquide par centrifugation et séchage à l’air.

III.5.2.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.7 montre les spectres DRX des nos échantillons. Les diffractogrammes révèlent la présence d'une phase secondaire, constituée de silice sous forme de quartz (Q) [7-8]. Le spectre DRX du M-Na montre que la montmorillonite présente une bonne structure cristalline. Le pic principal est autour de $2\theta = 7,48^\circ$ ($d_{001} = 11,73 \text{ \AA}$). Cette distance interfoliaire est caractéristique à un état hydraté monocouche. Le diffractogramme de M-BZT montre qu'un pic étroit est observé indiquant la formation d'une structure plus orientée. L'augmentation de la distance entre les couches ($d_{001} = 21,72 \text{ \AA}$), confirme le processus d'intercalation du benzéthonium [9].

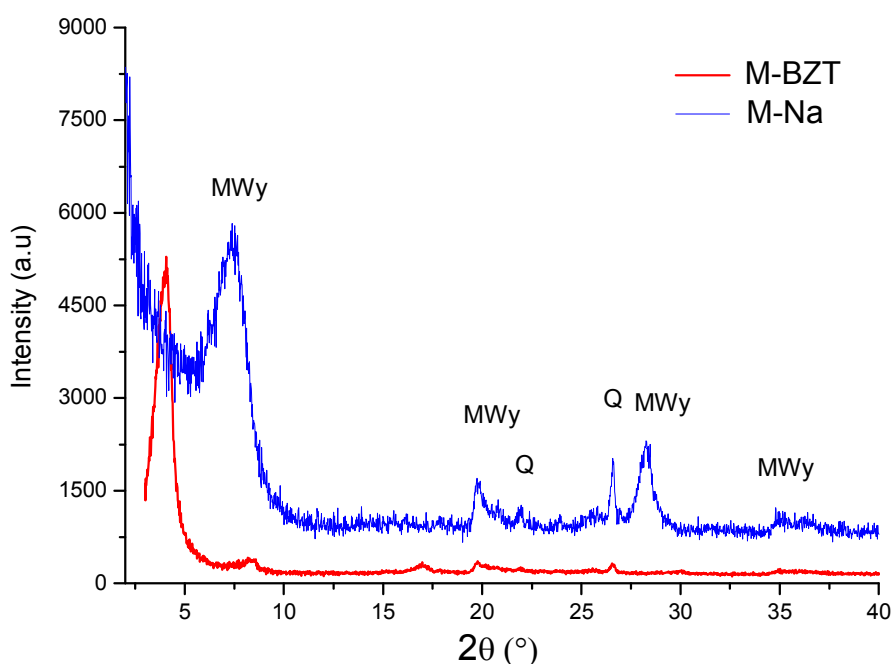


Figure III.7: Diffractogrammes DRX des échantillons. (MWy) désigne : montmorillonite et (Q) : quartz.

III.5.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR (IRTF-ATR).

La figure III.8 montre les spectres d'absorption infrarouge des échantillons. La principale bande vibratoire caractéristique de M-Na est la grande bande à 1006 cm^{-1} , qui est attribuée à la vibration d'étirement Si – O [10-11, 1]. Les pics de faible intensité à 916 , 877 et 831 cm^{-1} sont attribués au mode de déformation de la liaison OH des groupes Al-Al-OH, Fe-Al-OH et Mg-Al-OH, respectivement [17, 20]. La bande située à 3406 cm^{-1} , est attribué à la vibration d'élongation de la liaison OH de l'eau liquide, tandis que le pic à 1635 cm^{-1} , attribué à la déformation des hydroxyles de l'eau adsorbée (δOH) [12]. La bande à 3627 cm^{-1} est attribuée à la liaison OH structurale du réseau argileux [7, 11].

Après échange de cations Na^+ avec BZT, divers petits pics sont apparus dans la gamme de 600 à 1600 cm^{-1} . Les pics mineurs entre 1364 et 1475 cm^{-1} , sont caractéristiques des vibrations de déformation asymétriques des groupes CH_2 et CH_3 des chaînes alkyle [1, 12]. La bande à 1511 cm^{-1} est la signature de l'élongation de la liaison NC du BZT [11]. La bande située à 1608 cm^{-1} est due à la présence de la liaison $\text{C}=\text{C}$ de groupement phenyl. Les bandes à 2970 et 2880 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'élongation $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ et $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ des chaînes d'hydrocarbures [13]. La présence de ces bandes caractéristiques confirme également le processus d'intercalation du benzéthonium.

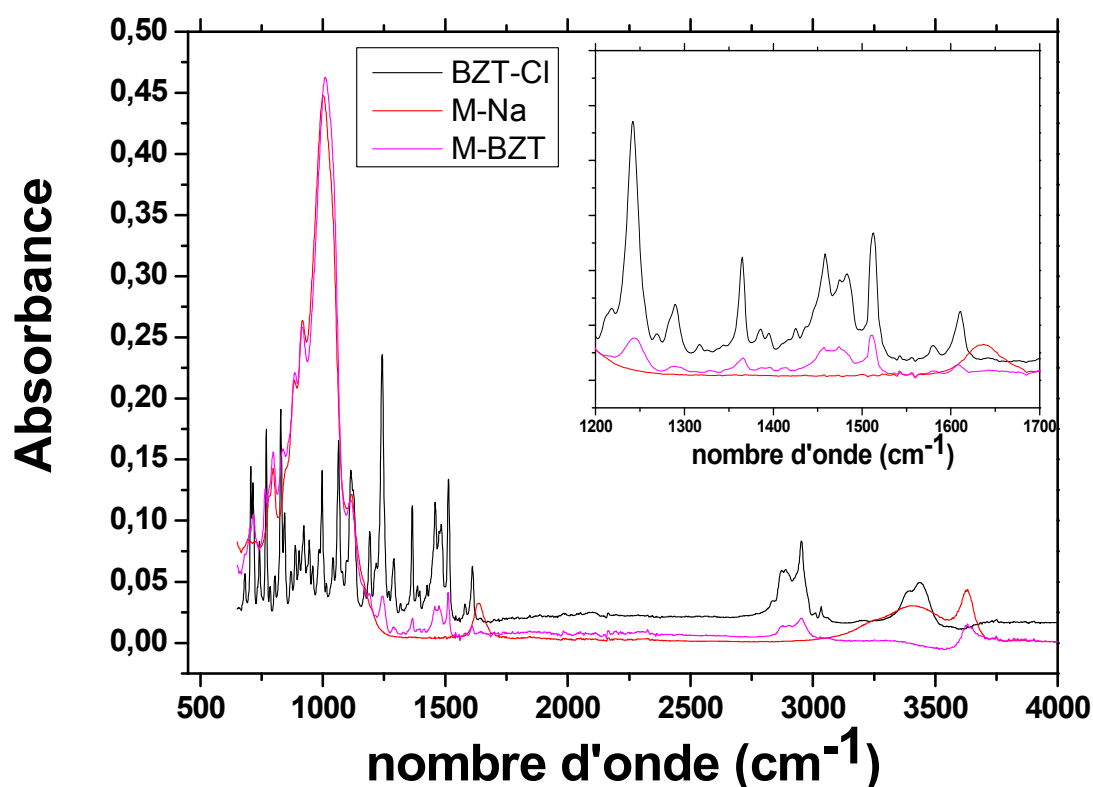


Figure III.8: Spectres IRTF en mode ATR des échantillons, (ligne noire) montmorillonite -Na, (ligne rouge) BZT-Cl et (ligne rose) M-BZT.

III.5.2.1.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé par l'analyse EDS.

Les mesures sont effectuées au laboratoire de physique à Blida, en utilisant un microscope électronique à balayage (SEM, Quanta-650) équipée d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).

La figure III.9 montre une topographie de la montmorillonite sodique (M-Na) et la montmorillonite intercalée par le BZT. On observe que les échantillons présentent une structure lamellaire. De plus, l'analyse cartographique EDS (figure III.10), montre la présence des éléments C, N et O dans l'échantillon confirmant l'intercalation de benzéthonium.

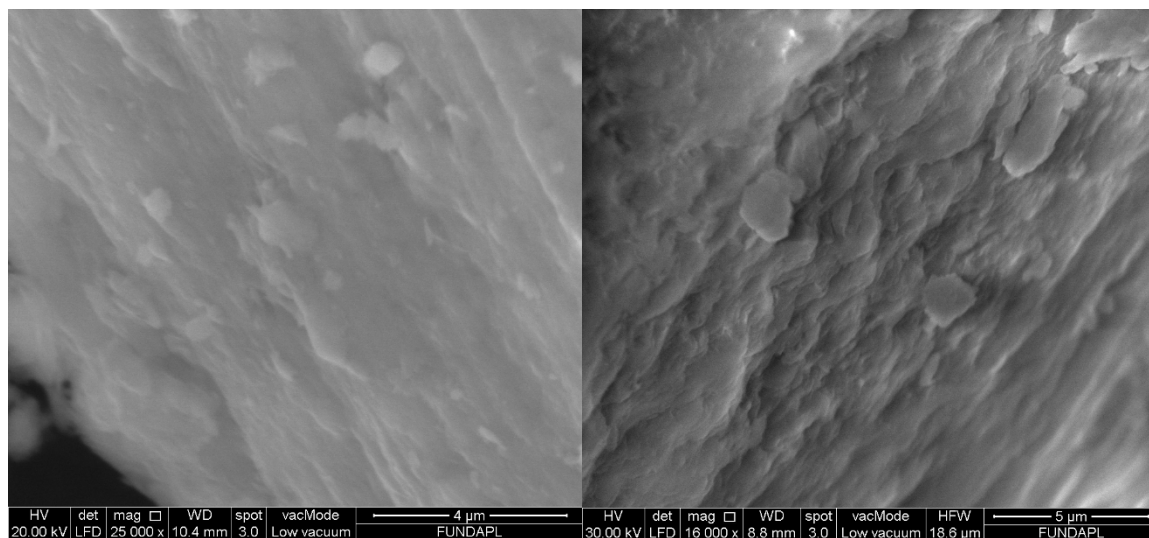


Figure III.9: Topographie de M-Na (gauche) et M-BZT (droite).

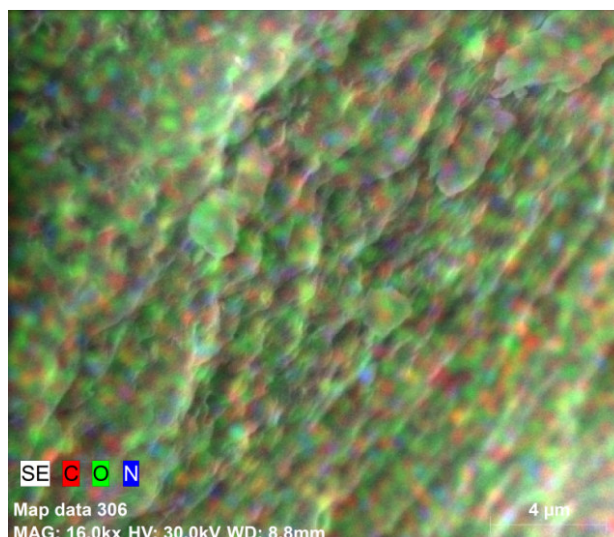


Figure III.10: Analyse cartographique EDS du M-BZT.

III.5.3. Etude comparative structurale de l'intercalation de BZT dans une montmorillonite et vermiculite sodique.

La figure III.11 représente les spectres DRX d'une montmorillonite et vermiculite sodique intercalé par le benzéthonium (BZT). En remarque que les deux spectres possèdent une bonne cristallinité et les deux premiers pics sont aussi bien orientés. La différence la plus pertinence c'est la valeur de l'espace interfoliaire qu'elle plus importante dans la vermiculite ($d_{002}=32,61\text{\AA}$) par rapport à la montmorillonite ($d_{001}=21,71\text{\AA}$). Cella est du à la différence de capacité d'adsorption entre la montmorillonite et la vermiculite d'une part, et d'autre part par le différent arrangement de BZT dans la montmorillonite et la vermiculite. Un arrangement pseudo tricouche ou semblable à un arrangement paraffine monomoléculaire de BZT est observé dans la

montmorillonite [1] par contre un arrangement de type paraffine est observé dans la vermiculite [14]. Cette résultats est en accord avec la littérature [1, 14-15].

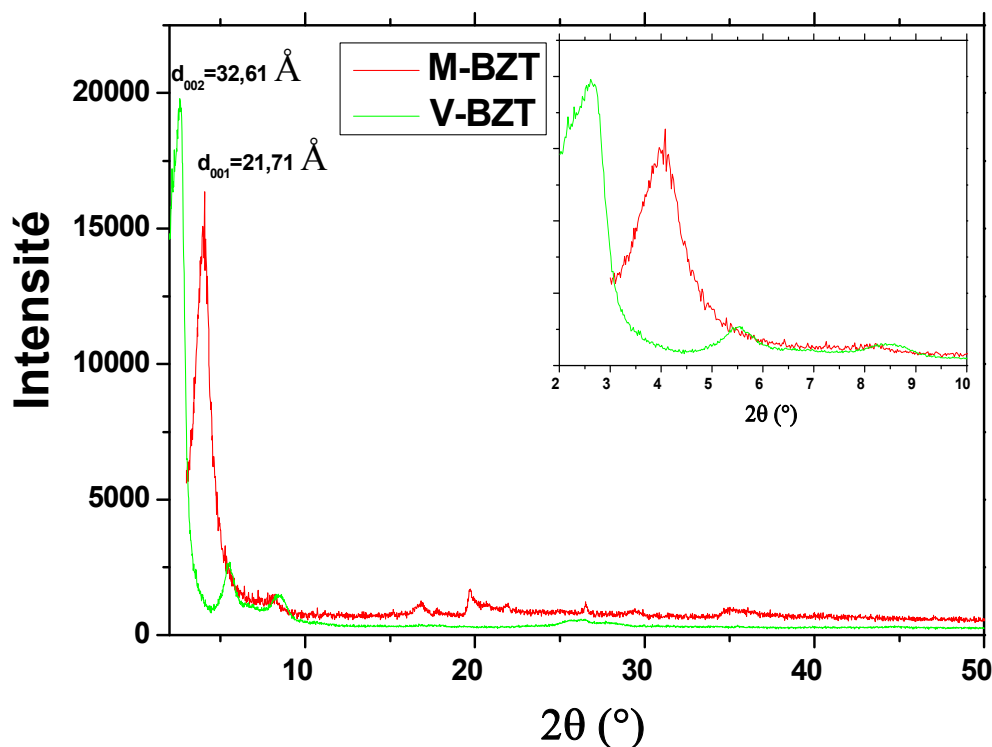


Figure III.11: Diffractogramme DRX d'une montmorillonite et vermiculite sodique intercalée par BZT.

Conclusion

Notre première partie expérimentale avait pour objectif l'obtention une vermiculite homoionique ainsi que leur caractérisation. Nous avons donc procédé à la purification des argiles ainsi qu'à l'échange des cations compensateur i.e. Ca^{2+} , K^+ et Na^+ .

Les résultats d'analyse DRX des vermiculites homoioniques ont montré que la valeur de d_{002} dépend directement de nature de cation compensateur. Un état hydratée avec une couche d'eau est observée avec la vermiculite-K et Na et deux couche d'eau avec la vermiculite-Ca.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons intercalé le BZT-Cl avec les trois types de vermiculite homoionique. Nous avons aussi observés que la d_{002} dépend de la nature de cation interfoliaire et qu'elle importante avec la vermiculite-K.

Nous avons aussi étudié l'intercalation de BZT avec une montmorillonite sodique en suivant le même protocole expérimental. L'analyse DRX, IRTF et MEB-EDS ont confirmés bien le processus d'intercalation.

A la fin, une étude comparative entre une vermiculite et une montmorillonite intercalée avec le BZT a montré que la valeur de distance interfoliaire de la vermiculite est plus grande que celle de la montmorillonite à cause de différent arrangement de BZT dans l'espace interfoliaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Türker, S., et al., Surface and interface properties of benzethonium chloride-montmorillonite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. 520: p. 817-825.
2. Farmer, V.C., Infrared spectra of minerals 1974: Mineralogical society.
3. Guggenheim, S. and R. Martin, Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. Clays and Clay Minerals, 1995. 43(2): p. 255-256.
4. Zang, W., et al., Facile modification of homoionic-vermiculites by a gemini surfactant: comparative adsorption exemplified by methyl orange. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. 533: p. 99-108.
5. Ikeda, T., S. Suzuki, and T. Yaita, Characterization of adsorbed alkali metal ions in 2: 1 type clay minerals from first-principles metadynamics. The Journal of Physical Chemistry A, 2015. 119(30): p. 8369-8375.
6. Chen, B., et al., Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds. Environmental science & technology, 2005. 39(16): p. 6093-6100.
7. Belhocine, M., et al. Characterization and dynamic of water in alkali homoionic montmorillonites. in 2014 North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic Systems (NAWDMPV). 2014. IEEE.
8. Le Forestier, L., et al., Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. Applied clay science, 2010. 48(1-2): p. 18-25.
9. Clement, R., O. Garnier, and J. Jegoudez, Coordination chemistry of the lamellar MPS3 materials: metal-ligand cleavage as the source of an unusual "cation-transfer" intercalation process. Inorganic Chemistry, 1986. 25(9): p. 1404-1409.
10. Belhocine, M., et al., Isothermic heat of water adsorption and desorption in homoionic alkaline-earth montmorillonites. Chemical Physics, 2018. 501: p. 26-34.
11. Belbel, A., et al., Preparation and characterization of homoionic montmorillonite modified with ionic liquid: Application in dye adsorption. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018. 558: p. 219-227.
12. Krukowski, E.G., et al., FT-IR study of CO₂ interaction with Na⁺ exchanged montmorillonite. Applied clay science, 2015. 114: p. 61-68.
13. Mahi, A., et al., Synthesis and characterization of poly (N-phenyl succinimide-thiophene) conducting polymer catalyzed by Maghnite-H⁺. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018. 823: p. 92-97.
14. Ding, F., et al., Comparative study of organo-vermiculite, organo-montmorillonite and organo-silica nanosheets functionalized by an ether-spacer-containing Gemini surfactant: Congo red adsorption and wettability. Chemical Engineering Journal, 2018. 349: p. 388-396.
15. Zhu, J., et al., Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA-pillared montmorillonites. Chinese Science Bulletin, 2003. 48(4): p. 368-372.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal d'élaborer et d'étudier les propriétés physico-chimiques d'une vermiculite et une montmorillonite intercalée avec le chlorure de benzéthonium (BZT-Cl).

Cette étude a été orientée sur trois grands axes : une revue bibliographique de quelques généralités des argiles et de leurs applications dans l'industrie. Elle est suivie d'une présentation des surfactants de leurs propriétés et leurs utilisations. Ensuite une présentation des matières premières étudiées et des méthodes expérimentales utilisées lors des travaux de recherche.

Nous avons réussi à préparer une argile homoionique pure que possible, à l'aide d'un protocole expérimental en suivant les deux étapes : la sédimentation et l'échange cationique.

La vermiculite est un type d'argile qui a une capacité d'échange cationique très élevée. Elle a été échangée avec trois cations compensateurs (Na, Ca et K.). L'analyse des spectres DRX d'une vermiculite échangée avec ces trois compensateurs montre que la distance interfoliaire dépend de type de cation interfoliaire.

La partie la plus importante de ce travail était l'intercalation de la vermiculite homoionique avec le surfactant (chlorure de benzéthonium). Les diagrammes des diffractions des rayons X ont montré que le chlorure de benzéthonium (BZT-Cl) a été intercalé dans l'espace interfoliaire de la vermiculite d'une part, et d'autre part que la distance basale dépend de la nature du cation compensateur.

Du même protocole expérimental, nous avons intercalé une montmorillonite homoionique avec le BZT-Cl. L'analyse spectral par Spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (IRTF) et DRX a confirmée le processus d'intercalation.

Ensuite, une analyse comparative entre une vermiculite et une montmorillonite intercalée avec le BZT a montré que la valeur de l'espace interfoliaire est importante dans la vermiculite ($d_{002}=32,61\text{\AA}$) par rapport à la montmorillonite ($d_{001}=21,71\text{\AA}$). Cela est dû à la différence d'arrangement de BZT dans la montmorillonite et la vermiculite. Un arrangement pseudo tricouche ou semblable à un arrangement paraffine monomoléculaire de BZT est observé dans la montmorillonite par contre un arrangement de type paraffine est observé dans la vermiculite.

Conclusion générale

Comme perspectives, nous souhaitons d'utilisées d'autre méthodes spectroscopiques tel que l'analyse thermique, la microscopie électronique à transmission et la spectroscopie diélectrique pour bien comprendre l'effet de l'intercalation de BZT sur les propriétés physico-chimie des argiles.

Aussi, cette étude va constituer une source importante d'informations sur l'utilisation de la vermiculite modifiée dans le domaine des énergies renouvelables (stockage d'énergie et les centrales thermiques).

Enfin, on termine cette conclusion que ce travail de fin d'étude a été une expérience utile et bénéfique pour notre développement en tant que futur professionnel en chimie organique. Car cela m'ont permis de comparer notre acquis théorique et académique durant notre cinq années universitaires à celui du travail pratique dans le laboratoire synthèse et catalyse de Tiaret (**LSCT**).