

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de chimie

Mémoire

Présenté par :

Melle : Chouihi Farida
Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité : chimie physique des matériaux

Sujet :

Préparation et caractérisation d'une argile locale modifiée par pontage inorganique

Soutenu le : 29 Mai 2016

Devant le jury :

• Mr M. DEBDAB	MCA	Président
• Melle T. BOUMRTHRED	MAA	Examineur
• Mr B. DAHO	MAA	Examineur
• Mr H. BENHEBAL	MCA	Encadreur



Remerciement

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donnée pour faire ce travail.

Je tiens à remercier en tout premier lieu Mr Benhebal pour avoir accepté de diriger ce mémoire, et dont l'aide précieuse m'a été indispensable sur le plan scientifique et humain. Je lui présente également ma plus sincère gratitude pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées au cours de ces années de travail.

Je remercie vivement, Monsieur Debda Mansour, MCA à université de Tiaret de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je remercie profondément, Madame BOUMRTHRED, MAA à Université de Tiaret, d'avoir pris la peine d'examiner mon mémoire et de m'honorer par sa présence parmi les membres du jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur DAHO, MAA à université de Tiaret pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail.

Enfin, Mes plus grands remerciements vont naturellement aussi à mes parents, et à ma grande famille, ainsi que mes amies, qui m'ont toujours soutenu et encouragé en toutes circonstances.

Farida



DÉDICACE

À mon père

À ma mère

À Mes Frères, Kadi, Ossama, Elhadj

Et Mes sœurs

Hanan, Zahira, Fatma, Sondose, Guohaina

*Pour leur encouragement, soutien moral et
affections*

À Tous Mes Collègues Et Ami(E)S

*À eux tous, je souhaite un avenir plein de joie,
de bonheur et de succès. Je dédie ce travail*

Farida

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Les argiles

Introduction4

I. Généralités sur les argiles.....6

I.1. Composition générale d'argile6

I.2. Structure des argiles7

I.2.1. La maille.....7

I.2.2 .Le feuillet8

I.2.3 .Empilement des feuillets9

I.2.4. Espace inter-foliaire9

I.3. Classification des argiles10

I.3.1.Les minéraux à 7A°13

I.3.2.Les minéraux à 10A°14

I. 3.3.Les minéraux à 14A°15

I.3.4.Les minéraux interstratifiés.....16

I.4. Principaux types d'argile.....16

I.4.1. Kaolinite16

I.4.2.Illite17

I.4.3.Smectites18

I.4.4.Chlorites19

I.5. Propriétés physico-chimiques des argiles20

I.5.1. Degré d'hydratation20

I.5.2. Capacité d'échange cationique.....20

Sommaire

I.5.3. Charge des surfaces argileuses	21
I.5.4. Surface spécifique des argiles	21
I.6. Domain d'utilisation des argiles.....	22
I.6.1. Dans le domaine médical	22
I.6.2. Dans le domaine de l'environnement.....	24
I.6.3. Dans le domaine industriel.....	25
II. Argiles pontées.....	25
II.1. Pontage par réaction d'échange cationique	27
II.1.1. Les argiles organophiles	27
II.1.2. Les argiles pontées ou à piliers	28
II.2. Pontage par réaction de greffage	29
II.3. Les facteurs influençant sur le pontage des argiles.....	30

Références bibliographiques

Chapitre II : Les oxydes

I. Introduction	35
I. Les méthodes de synthèse des oxydes	36
I.1. La méthode de sol-gel	36
I.1.1. Réactions chimiques prédominantes	37
I.1.1.1. Réaction d'hydrolyse.....	37
I.1.1.2. Réaction de condensation.....	38
I.1.1.3. La transition sol-gel.....	39
I.1.2. Les avantages de la méthode sol-gel [7]	40
II.1. L'oxyde de Zinc.....	40
II.1.1. Propriétés structurales du ZnO.....	41
II.1.2. Les propriétés physico-chimiques.....	44
II.1.3. Structure électronique de bandes	44

Sommaire

II.1.4. Propriétés électriques	45
II.1.5. Propriétés optiques et luminescence	47
II.1.6. Propriétés chimiques et catalytiques	47
II.1.7. Applications de l'oxyde de zinc	48
A : Utilisation de poudres de ZnO	48
B : Utilisation de ZnO en couche mince.....	48
II.2. Dioxyde de titane	49
II.2.1. Le choix du TiO ₂	50
II.2.2. Propriété structurales	51
II.2.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines.....	54
II.2.4 : Propriété électronique	54
II.2.5. Propriétés catalytiques	54
II.2.6. Applications du dioxyde de titane	55

Références bibliographiques

Chapitre III : partie expérimentale

Introduction.	61
I.1.Matériau naturel utilisé	61
I.1.1 Analyses chimiques.....	61
I.1.1 Analyses minéralogiques.....	62
I.2.Purification de l'argile	63
1. Extraction de la fraction argileuse	63
2. Traitement physique	63
3. Traitement chimique.....	69
4. Préparation de l'argile échangée au sodium	71
5. Synthèse de l'argile pontée.....	72
5.1. Préparation de l'argile pontée par ZnO	73

Sommaire

5.2. Préparation de l'argile pontée par TiO_2	77
I.3. Etude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur l'argile brute et modifiée	80
I.3.1 Le bleu de méthylène	80
I.3.2. Le protocole expérimental des expériences d'adsorption	82

Références bibliographiques

Chapitre IV : résultats et discussion

I. Techniques de caractérisation	87
I.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)	87
I.2. La diffraction des rayons X(DRX)	93
I.3. Spectroscopie UV visible.....	96
I.3.1. L'adsorption	97
I.3.2. Adsorption du bleu de méthylène	97

Références bibliographiques

Conclusion générale	97
---------------------------	----

Annexe

Résumé

Liste des abréviations

Al (OH)₃ : La gibbsite.

Å : Angstrom.

CaCO₃ : La calcite.

CaMg (CO₃)₂ : La dolomite.

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

Ceq : Concentration du soluté à l'équilibre.

CH₃CHOHCH₃ : Isopropanol

C₄H₆O₄Zn. 2H₂O : Acétate de Zinc.

DRX : Diffraction des rayons X.

Fe₂O₃. : L'hématite.

Fe₃O₄. : La magnétite

H₂C₂O₄ : Acide oxalique

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

K₂CO₃ : décarbonate de potassium.

Na₂CO₃ : décarbonate de sodium.

NH₄OH : solutions d'ammoniaque.

Oc : Octaédrique.

PET : poly éthylène-téréphtalate.

PEEK : le poly éther éther cétone.

PEN : poly éthylène-naphtalène.

PECVD : Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition

SiO₄ : Silicate.

Sol-gel : Solution –Gélification

Te : Tétraédrique.

Tg : La transition sol gel.

Ti (OCH(CH₃)₂)₄ : Isopropoxide de titane.

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Liste des figures

Chapitre I : Les argiles

Figure I .1 :	Structure générale des phyllosilicates	7
Figure I .2 :	Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles	8
Figure I .3 :	Représentation schématique d'un feuillet phyllosilicate 2 :1	8
Figures I .4 et I.5:	Feuillets de kaolinite à deux couches et de la montmorillonite à trois couches	9
Figure I .6 :	Schéma structural de la Montmorillonite	10
Figure I .7 :	Classification des types d'argile par leur structure	11
Figure I .8 :	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 1 :1(DionP, 1998)	13
Figure I .9 :	Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1. (DionP, 1998)	14
Figure I .10 :	Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2 :1 :1. (DionP, 1998)	15
Figure I .11 :	Structures des minéraux interstatifiés	16
Figure I .12 :	Structure d'une kaolinite	17
Figure I .13 :	Structure d'une illite	18
Figure I .14 :	Structure des smectites (Viani et al. 2002)	19
Figure I .15 :	Structure des chlorites	20
Figure I .16 :	Forme poudre de l'argile	23
Figure I .17 :	L'argile en forme de pâte	23
Figure I .18 :	Forme des gélules et comprimés	24
Figure I .19 :	Rôle des argiles dans l'environnement	25

Liste des figures

Figure II .1 :	Protocole de pontage des argiles	26
Figure II .2 :	Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly	28
Figure II .3 :	Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$	29

Chapitre II : Les oxydes

Figure I.1 :	Procède sol-gel	37
Figure I.2 :	Schématisation du processus d'hydrolyse	38
Figure I.3 :	Processus de condensation	39
Figure I.4 :	Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel	39
Figure II.1:	Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c)	40
Figure II.2:	Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal Würtzite. Les sphères grises représentent les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène	42
Figure II.3:	Schéma de la structure cristalline de type Würtzite de l'oxyde de zinc	43
Figure II.4:	Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O^{6+} La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence	45
Figure II.5:	Dioxyde de titane	50
Figure II.6:	Structure de L`anatase	52
Figure II.7:	L`anatase	52
Figure II.8:	Structure du brookite	52
Figure II.9:	La brookite	52

Liste des figures

Figure II.10:	Structure du rutile	52
Figure II.11:	Le rutile	53

Chapitre III : Partie expérimental

Figure I.1 :	Argile brute	61
Figure I.2 :	Mortier en céramique	63
Figure I.3 :	Broyage et tamisage	64
Figure I.4 :	Les étapes de la procédure utilisée pour l'obtention d'une poudre argileuse fine	64
Figure I.5 :	L'étape de la sédimentation	66
Figure I.6 :	Evaporation de l'eau	67
Figure I.7 :	Evaporation de l'eau	67
Figure I.8 :	Protocole de sédimentation	68
Figure I.9 :	Solution tampon d'acide acétique et l'acétate de sodium	69
Figure I.10 :	Mise en suspension de l'argile à traiter	69
Figure I.11 :	Solution de HCl à 1 N	70
Figure I.12 :	Traitement par solution de HCl	70
Figure I.13 :	Argile traitée	70
Figure I.14 :	Les différentes étapes du traitement chimique	71
Figure I.15 :	L'argile traitée dans la solution de NaCl	71
Figure I.16 :	Protocol de l'échange cationique de l'argile	72
Figure I.17 :	Solution1 : dissolution de l'acétate de zinc	74
Figure I.18 :	Solution2 : dissolution l'acide oxalique	74
Figure I.19 :	Solution de ZnO dans l'argile	74
Figure I.20 :	Argile modifiée par ZnO	74
Figure I.21 :	Solution de ZnO dans l'argile	75

Liste des figures

Figure I.22 :	Argile échangée modifiée par ZnO	75
Figure I.23 :	Schéma de la préparation de l'argile traitée non échangée /échangée modifiée par ZnO	76
Figure I.24 :	Solution de TiO ₂	78
Figure I.25 :	Solution TiO ₂ dans l'argile	78
Figure I.26 :	Argile modifiée par TiO ₂ traitée	78
Figure I.27 :	Schéma de la préparation de l'argile traitée modifiée par TiO ₂	79
Figure I.28 :	Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption de colorant par les fibres cellulosiques papetières : cas particulier de bleu méthylène	81
Figure I.29 :	L'adsorption du bleu de méthylène par les différents absorbants	82

Chapitre IV : Résultat et discussion

Figure I.1 :	Appareille de FTIR	88
Figure I.2 :	Schéma d'une pastilleuse	88
Figure I.3 :	Schéma des pastilles de l'échantillon d'argile et KBr	89
Figure I.4 :	Spectre FTIR de l'argile non traitée (A1)	90
Figure I.5 :	Spectre FTIR de l'argile traitée (A2)	90
Figure I.6 :	Spectre FTIR de l'argile traitée dopée par ZnO (AZ1)	91
Figure I.7 :	Spectre FTIR de l'argile traitée échangée dopé par ZnO (AZ2)	91
Figure I.8 :	Spectre FTIR de l'argile traitée dopée par TiO ₂ (ATi)	92
Figure I.9 :	Spectre DRX de l'argile non traitée	94
Figure I.10 :	Spectre DRX de l'argile traitée	94
Figure I.11 :	Spectre DRX de l'argile traitée pontée par ZnO	95
Figure I.12 :	Spectre DRX de l'argile traitée pontée par TiO ₂	95
Figure I.13 :	Appareille de UV-Visible	96

Liste des figures

Figure I.14 :	Décoloration des solutions du BM par les différents matériaux	98
Figure I.15 :	Courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde (10 ml)	98
Figure I.16 :	Courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde (20 ml)	98
Figure I.17 :	Courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde (30 ml)	99

Liste des tableaux

Chapitre I : Les argiles

Tableau I.1 :	Classification des phyllosilicates (d'après Decarreau, 1990)	12
Tableau I.2 :	Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèce minéralogiques	21
Tableau I.3 :	valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses	22

Chapitre II : Les oxydes

Tableau II.1 :	Quelques propriétés générales de ZnO	41
Tableau II.2 :	Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure	43
Tableau II.3 :	Tableau récapitulatif quelque propriété physico-chimique	44
Tableau II.4 :	Caractéristiques des différentes structures de TiO ₂	53

Chapitre III : Partie expérimentale

Tableau I.1 :	Analyse chimique de l'argile brute	62
Tableau I.2 :	Composition minéralogique	62
Tableau I.3 :	Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	80
Tableau I.4 :	Préparation des solutions diluées	82

Chapitre IV : Résultat et discussion

Tableau I.1 :	Les valeurs de l'absorbance maximale des adsorbats	99
----------------------	--	----

Liste des tableaux

Liste des tableaux

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Introduction générale :

L'argile, matériau familier universellement utilisé est resté scientifiquement très mal connu jusqu'à une époque récente, tout simplement parce qu'elle est formée de particules de très petites dimensions [1]. L'apparition, au XX^{ème} siècle, de nouveaux outils d'observation (rayons X et microscopie électronique à balayage en particulier) a permis le développement de travaux méthodiques de caractérisation, de classification et de compréhension des propriétés de ces minéraux, ce qui a développé davantage l'utilisation des argiles, et des matériaux à base d'argiles dans de nombreux secteurs d'activités.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux chercheurs dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [2].

La combinaison d'une matrice minérale et d'une charge organique ou inorganique demeure très intéressante du moment qu'elle consiste à réaliser une synergie entre les propriétés de chacune des phases, soit pour en créer de nouvelles ou tout simplement pour les améliorer. Ces trente dernières années, un très grand nombre de travaux de recherche a été publié sur les méthodes de modification des argiles par l'échange des cations interfoliaires par des molécules organiques [3,4], des métaux [5,6] ou l'intercalation entre les feuillets argileux de gros polycations métalliques dans le but d'obtenir des matériaux microporeux à structures rigides avec un grand espacement interfoliaire [7,8].

Les propriétés minéralogiques, chimiques, 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 [9,10]. Dans le domaine environnemental et en particulier celui du traitement des eaux, les argiles sont des nanoparticules remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offrent une surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou entropique.

Introduction générale

L'objectif principal de ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation de matériaux à base d'argile locale de la région de Tiaret par pontage à l'aide de piliers inorganiques qui sont l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) synthétisés tous les deux in situ par procédé sol-gel. Les matériaux ainsi préparés ont été caractérisés par plusieurs techniques, telles que FTIR, DRX Enfin les capacités d'adsorption des différents matériaux ont été testées par la décoloration d'une solution du Bleu de Méthylène.

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons les argiles avec leurs propriétés générales, c'est-à-dire la structure, la classification et les propriétés de ces matériaux argileux. Pour clore cette partie, une deuxième partie sur les argiles pontées.

Dans le deuxième chapitre, nous passerons en revue sur l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane, consacré à leur définition, leur synthèse, leur propriété structurale, leurs importantes propriétés physico-chimiques et leurs applications.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents protocoles de synthèse utilisée pour l'élaboration de matériaux à base d'argile.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des matériaux étudiés (l'argile naturelle et modifiée).

Enfin nous avons terminé notre étude par une conclusion générale.

- [1] M. Rantureau, N. Liewig, C. Gomez et M. Katouzian-Safadi, Argiles et santé : propriétés et thérapies ; Editions médicales internationales ; Lavoisier, 2010.
- [2] Marou Gourouza; Adamou Zanguina; Ibrahim Natatou, Anne Boos, Characterization of a mixed clay; Rev. CAMES – Sciences Struct. Mat. 1(2013)29-39.
- [3] L.Kovarova, A.Kalendova, J-F.Gerard, J.Malac, J.Simonik, Z.Weiss, Structure analysis PVC nanocomposites, J.Macromol. , (2005) Symp 221,105-114
- [4] A. Okada, M. Kawasumi, A.Usuki, Y.Kojima, T.Kurauchi, T.Kamigaito Nylon 6- clay hybrid. Mater. Res. Soc, (2000). Proc, 171, 45- 50.
- [5] Loic Le Pluart, Epoxy/montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties, J.Polymer, 46 (26), 1226, (2005)7-12278
- [6] L. Aouinti, D. Roizard, G.H. Hu, F. Thomas, M. Belbachir, Investigation of evaporation hybrid polyvinylchloride membranes for the separation of toluene_ n-heptane mixtures - case of clays as filler, Desalination 241 (2009) 174
- [7] L. Aouinti, Synthèse de nouvelles membranes composites pour la pervaporation et l'ultrafiltration, Mémoire de magister, (2000).p62.69.
- [8] k.Sahel,N ,Pero,H.Chermette,C.Bordes,Z.Derriche,C.Guillard,Applied catalysis B: environmetal 77 (2007) 100-109.
- [9] Bergaya. F, Vayer. M, (1997); CEC of clay, Measurement by adsorption of a copper ethylene diamine complexem. Appl. Clay. Sci., 12; 275–280.
- [10] Moore. D, Reynolds Jr R. C. M; (1997), X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford.
- [11] Grim. R. E., (1968), Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York (, R. E, R. E).

CHAPITRE I

LES ARGILES

Introduction

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 les 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].

De nos jours l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaît un nouvel essor dans la construction, dans la céramique industrielle et artisanale, dans l'industrie pharmaceutique et dans la poterie.

Les matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables. Les critères de choix des utilisateurs sont moins liés à la composition chimique globale des matériaux argileux qu'à leurs comportements pendant les différentes étapes de la fabrication des produits céramiques.

Les minéraux argileux et les argiles sont étudiés dans de nombreux domaines tel que : céramique, agriculture.... Pour les géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse ...). Les ingénieurs pétroliers, déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation), les ingénieurs civils, s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matière industrielle (réfractaires, matériaux de construction), tandis que les agronomes, analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants [2].

Quel que soit la discipline, la structure cristalline des argiles est importante, car elle est responsable des propriétés spécifiques du minéral. On accuse souvent le séchage ou la cuisson d'être à l'origine du déchet observé à la sortie du four et beaucoup plus rarement à la préparation. Les causes d'une production médiocre sont pourtant nombreuses au niveau de la préparation :

- Un dosage irrégulier du mélange entraîne une dispersion des caractéristiques des produits finis, accompagnée de séquences de déchets anormaux.
- Une mauvaise homogénéisation du mélange provoque des fissures au séchage et donne des produits hétérogènes.
- Un dosage irrégulier de l'humidité rend impossible l'équilibrage de la filière, favorisant les fentes et déformations au séchage.
- Une mauvaise désaération de l'argile perturbe le séchage, diminue la cohésion des produits et modifie les propriétés des produits.

Donc, il ne faut pas négliger la phase de préparation si on désire avoir des produits de qualité **[3]**.

I. Généralités sur les argiles

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [4].

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais Clay and Clay Minéral) qui ne sont pas synonymes. Le mot argile provient du mot grec <<Argos>> ou de latin <<argilo>> qui veut dire blanc [5].

L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leurs abondances dans la nature ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique...etc.). L'argile en tant que matière première brute, est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

I.1. Composition générale d'argile

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, illite, montmorillonite, etc....) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- * Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- * Minéraux ferri-fères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- * Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- * Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- * Matières organiques [6].

L'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium [7]

I.2. Structure des argiles [8,9]

Les propriétés des argiles sont déterminées par des éléments de nature structurale et cristallographique dont les quatre principaux sont :

- La maille.
- Le feuillet.
- L'empilement et l'alternance des feuillets.
- L'espace inter-foliaire.

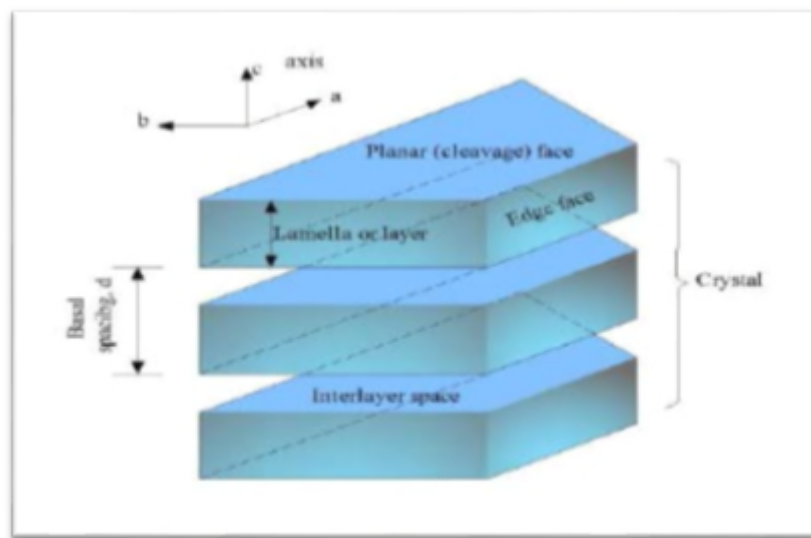


Figure I.1 : Structure générale des phyllosilicates [10].

I.2.1. La maille[11]

On appelle maille, la structure élémentaire du cristal. Si la maille est considérée au stade du feuillet, il est préférable d'utiliser l'expression de motif cristallin. Le motif cristallin des argiles appartient à l'un des deux types d'arrangements : tétraédriques ou octaédriques.

Le type tétraédrique correspond à un groupement SiO_4 ; l'ion silicium (Si^{4+}) occupe le centre d'un tétraèdre, dont les quatre sommets sont occupés par quatre ions d'oxygène (O^{2-}).

Le type octaédrique est constitué par un ion trivalent Al^{3+} ou bivalent Mg^{2+} , situé au centre d'un octaèdre dont les six sommets sont occupés par les ions oxygène et/ou par des hydroxydes (OH^-).

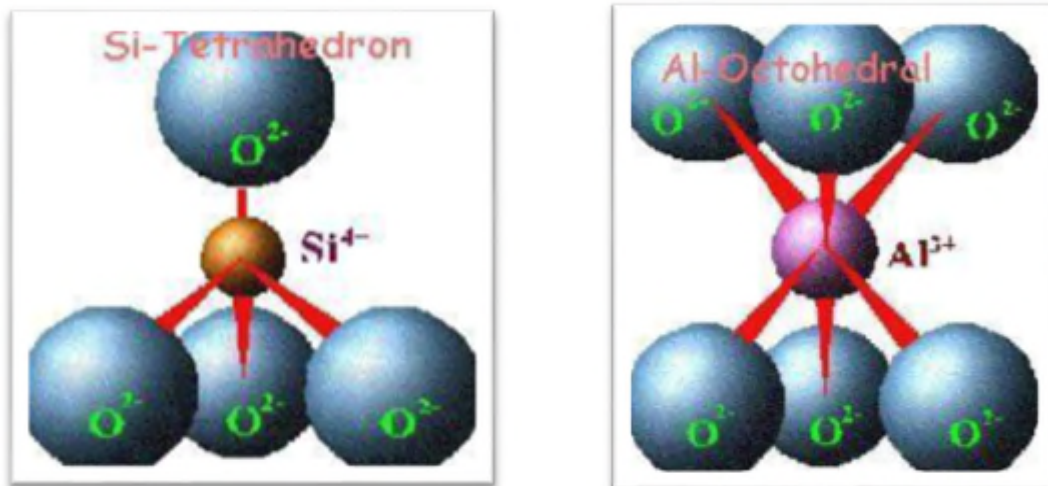


Figure I.2 : Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles [11].

I.2.2. Le feuillet

Le feuillet représente un ensemble de motifs accolés dans un même plan. Les forces responsables de cet assemblage sont de nature ionique, très énergétique, ce qui donne au feuillet une grande stabilité. Chaque feuillet se présente comme une superposition de plans organisés suivant deux types précis de couches : le type tétraédrique (Te) et le type octaédrique (Oc) [12].

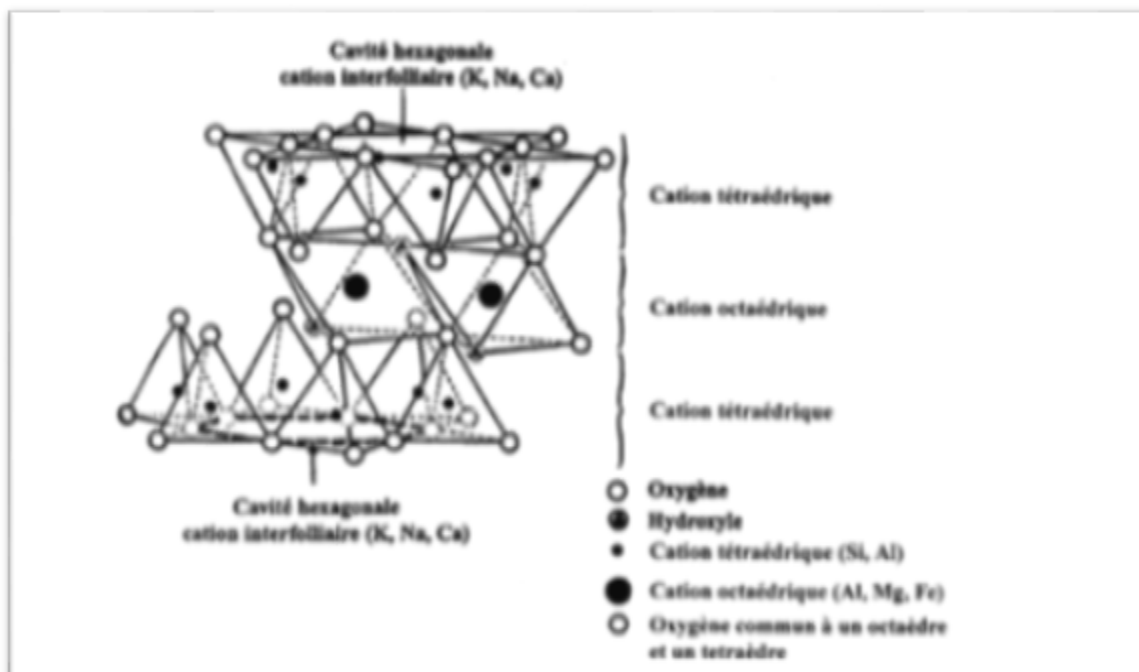


Figure I.3 : Représentation schématique d'un feuillet phyllosilicate 2 :1

I.2.3 .Empilement des feuillets

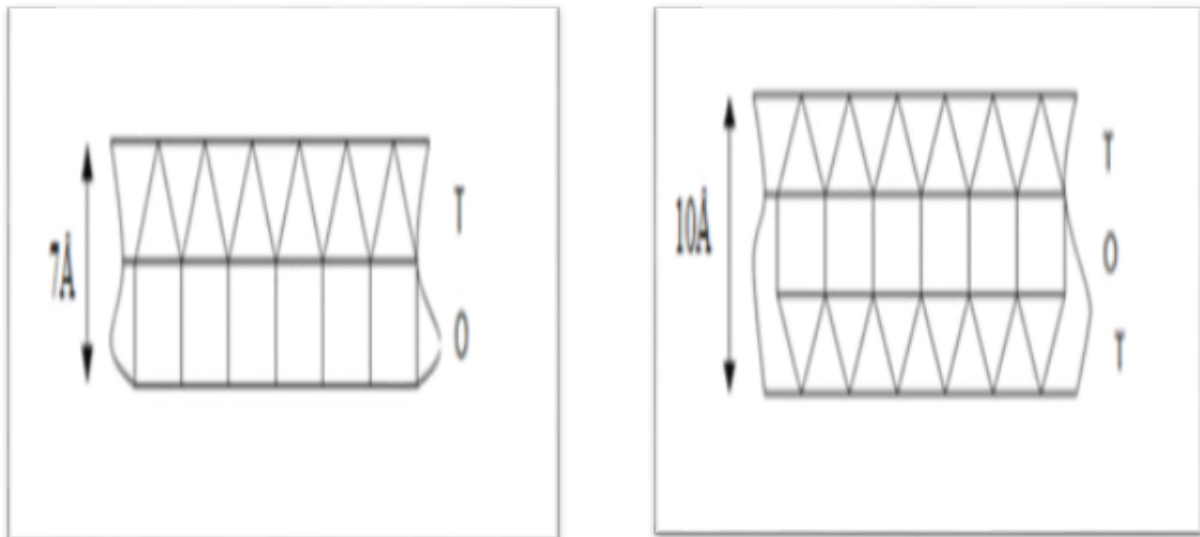
L'empilement et l'alternance des feuillets déterminent la constitution des argiles phylliteuses et leur classification telle qu'elle a été adoptée.

On se base sur la distinction des modèles :

-Le modèle Te-Oc type 1/1 représenté par la kaolinite **Figure I. 4** : les couches octaédrique et tétraédrique sont liées entre elles par l'intermédiaire des plans d'oxygènes ou hydroxyles qui servent à la fois de bases aux tétraèdres et des sommets aux octaèdres.

-Le modèle Te-Oc-Te (tétraédrique – octaédrique – tétraédrique) ou bien type 2/1 représenté par la montmorillonite **Figure I.5**.

-Le modèle Te-Oc-Te-Oc ou bien type 2/1/1 représenté par des chlorites.



Figures I.4 et I.5: Feuillet de kaolinite à deux couches et de la montmorillonite à trois couches.

II.4.2. Espace inter-foliaire

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espaces inter-foliaires.

L'association d'un feuillet et d'un espace inter-foliaire représente l'unité structurale d'un minéral phylliteux **Figure I.6**.

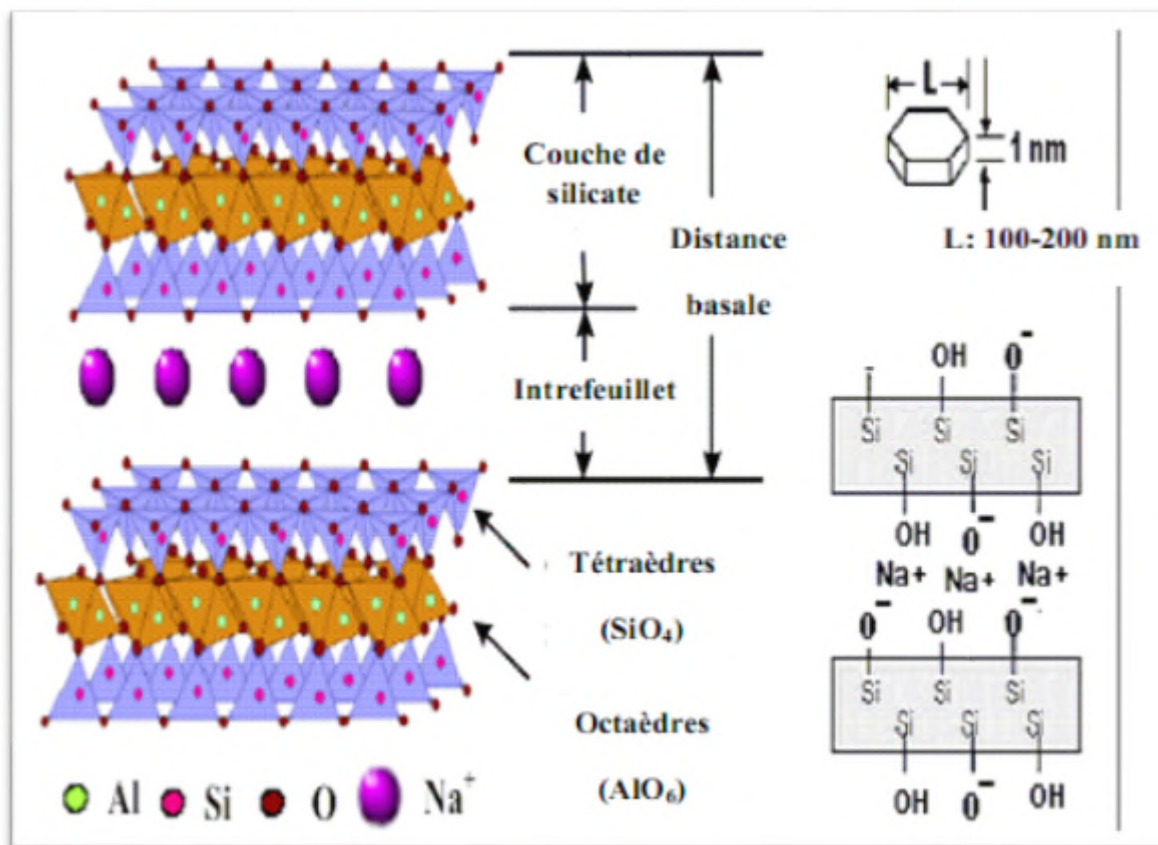


Figure I.6 : Schéma structural de la Montmorillonite.

I.3. Classification des argiles

De ce fait, on peut distinguer plusieurs types d'argiles caractérisées par des propriétés différentes et dont la classification est principalement basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Certaines voient leurs minéraux s'organiser en feuillets, d'autres en fibres.

Le **tableau I.1** présente une synthèse de deux classifications :

La première est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique.

La deuxième prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs [13,14]. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques. Elle met bien en évidence que les smectites se répartissent en plusieurs catégories. Les di octaédriques, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'aluminium.

L'effet du déficit de charges est écarté par la couche tétraédrique, ce qui confère à ces smectites des interactions inter-foliaires plus faible

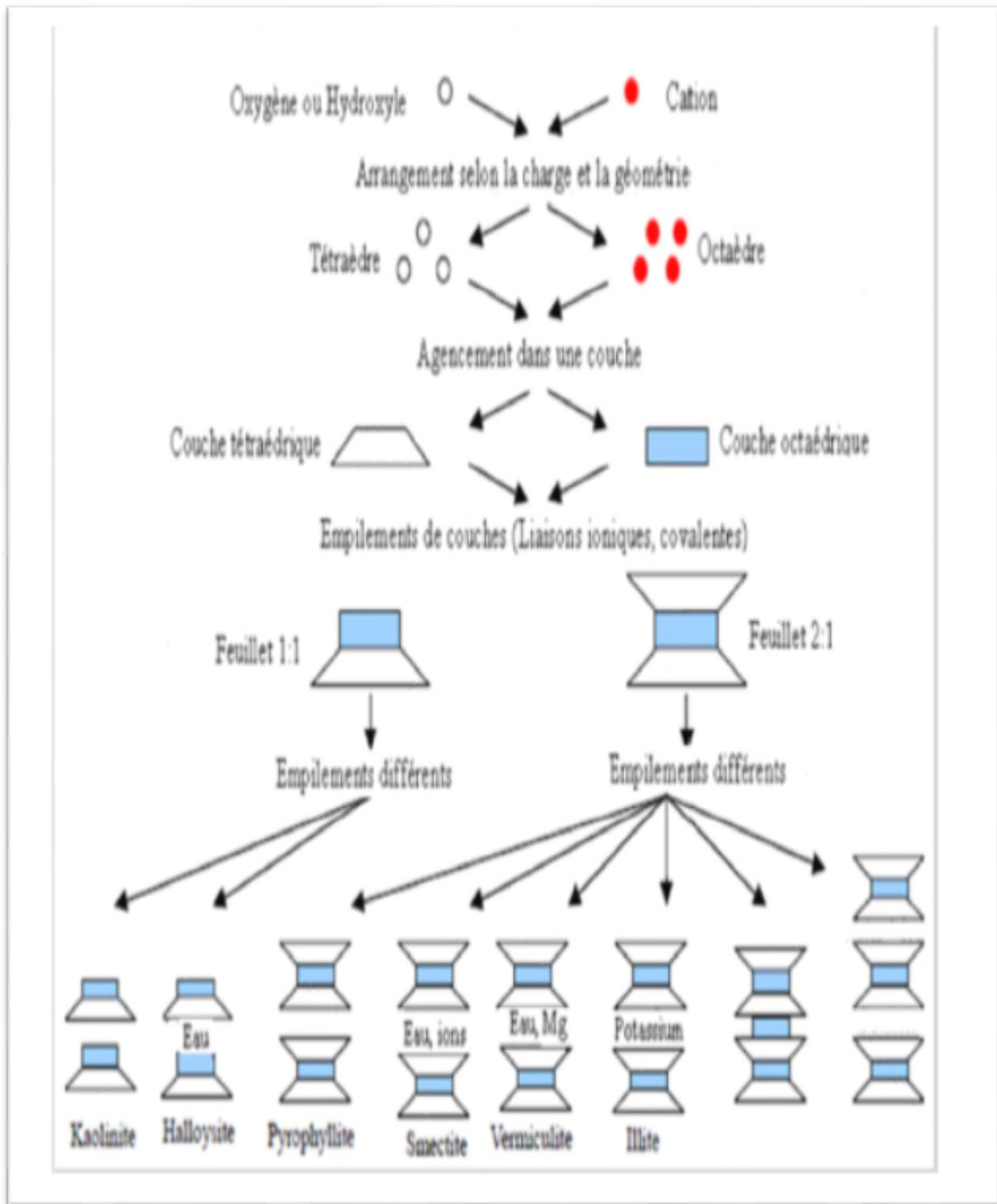


Figure I.7 : Classification des types d'argile par leur structure [15].

Groupe	Nature du feuillet	Nature de la couche octaédrique	Charge du feuillet par $\frac{1}{2}$ maille (c) et localisation	Exemples
1-Kaolin Serpentine	1 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue	$c \approx 0$	Kaolinite, Dickite, Nacrite, Chrysotile, Antigorite,
2-Pyrophyllite Talc	2 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue	$c \approx 0$	Pyrophyllite, Ferripyrophyllite Talc, Willemseite
3-Mica Mica dur	2 : 1 2 : 1	Diocatédrigue Triocatédrigue Diocatédrigue Triocatédrigue	$c \approx 1/IV$ $c \approx 2/IV$	Muscovite, Paragonite Phlogopite, Margarite, Clintonite, Anandite
4- Chlorite	2 : 1 : 1 Feuillet hydroxyde	Diocatédrigue Di-Triocatédrigue Triocatédrigue	C variable/IV et feuillet hydrox	Donbassite, Cookeite, Sudoite, Clinichlore, Chamoisite, Ninite
5- Smectite Vermiculite	2 : 1 2 : 1	Diocatédrigue trioctatédrigue Diocatédrigue trioctatédrigue	$c \approx 0,2-0,6/IV$ ou VI $c \approx 0,2-0,9/IV$ ou VI	Montmorillonite, Beidellite Saponite, Vermiculite dioctatédrigue Vermiculite trioctatédrigue
6- Palygorskite Séiolite	2 : 1 Rubans		c variable	Palygorskite Sépiote

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates (d'après Decarreau, 1990) [16].

Elles sont trioctatédrigues, comme l'hectorite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par des atomes de magnésium. Elles se différencient également par le lieu de leurs substitutions isomorphes. Les atomes de silicium des sites tétraédriques sont remplacés par des atomes d'aluminium dans le cas de la beidellite. Pour l'hectorite et la montmorillonite des atomes de lithium et de magnésium se substituent respectivement au magnésium et à l'aluminium dans les sites octaédriques. Les ions compensateurs des smectites résultant de substitutions isomorphes dans la couche octaédrique sont moins fortement liées aux feuillets et plus facilement hydratables.

Il existe une autre classification qui est plus classique, basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

I.3.1. Les minéraux à 7Å°

Les minéraux 1/1 à une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T) : **T-O**. La maille élémentaire se compose de six sites octaédriques (4 sites orientés cis et deux orientés trans). L'équidistance caractéristique de cette classe est voisine de 7 Å. Les types de minéraux argileux appartenant à cette famille sont : la kaolinite, la dickite et la nacrite. L'espace interfoliaire de cette classe de minéraux argileux est vide, par conséquent la cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène entravant l'insertion de toute espèce chimique. Les argiles riches en ce type de minéraux, en l'occurrence la kaolinite. Leur formule structurale est pratiquement invariable ; elle est de type : $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$. Dans ce type les espaces interfoliaires sont vides **Figure I .8** et les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle [17].

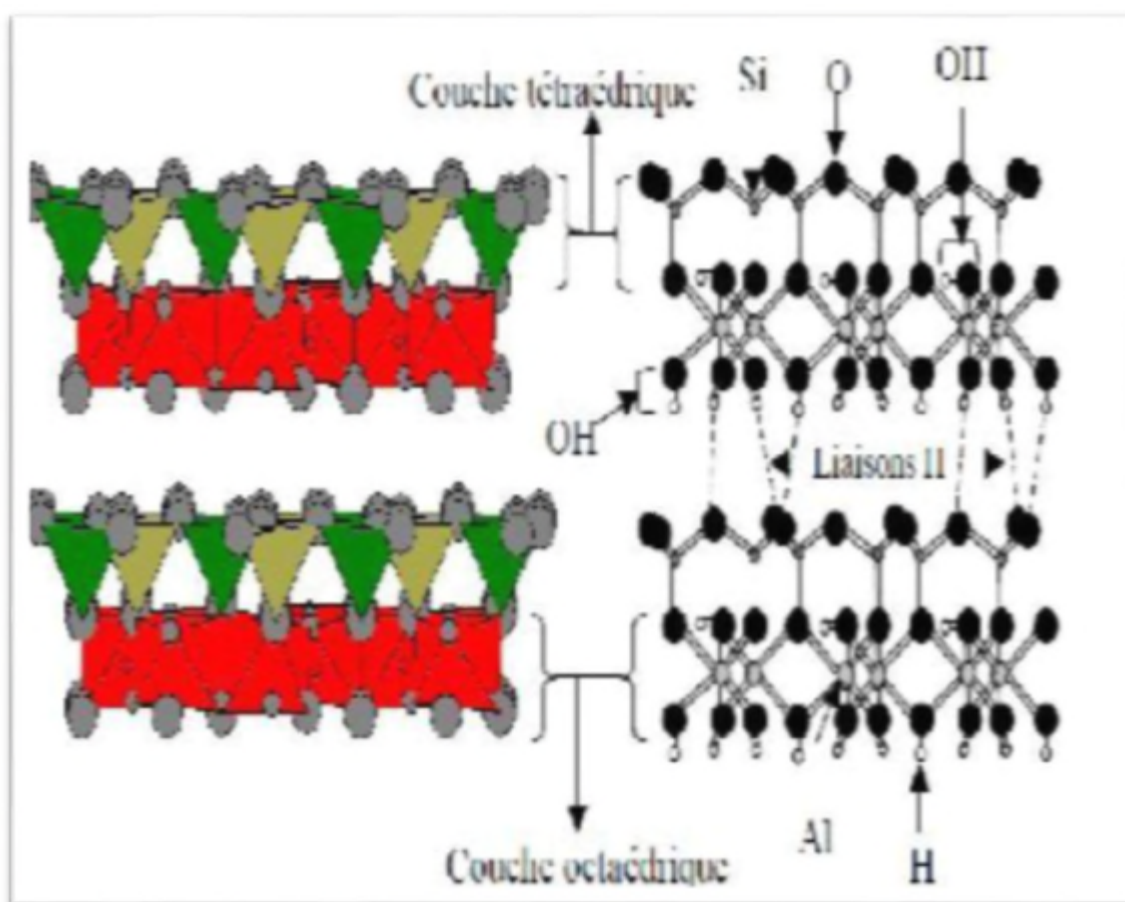


Figure I .8 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 1 :1 (DionP, 1998) [18].

I.3.2. Les minéraux à 10Å°

Les minéraux 2/1 à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques : **T-O-T**. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. La distance basale caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'espace interfoliaire. Il diffère néanmoins du premier groupe car la structure élémentaire est de type **TOT**. Dans ce cas, il existe plusieurs groupes d'argile. Ceux-ci sont différenciés en fonction de la charge du feuillet. Le groupe des smectites est caractérisée par des feuillets **TOT** dans lesquels un cation métallique vient se substituer à un Si ou un Al. Par conséquent, une charge est introduite variant de 0,2 à 0,6 e-/maille environ. On distingue plusieurs sous-groupes des smectiques en fonction de la couche octaédrique **Figure I.9**: la montmorillonite et la beidellite (couche di-octaédrique) ou la saponite (couches tri-octaédrique).

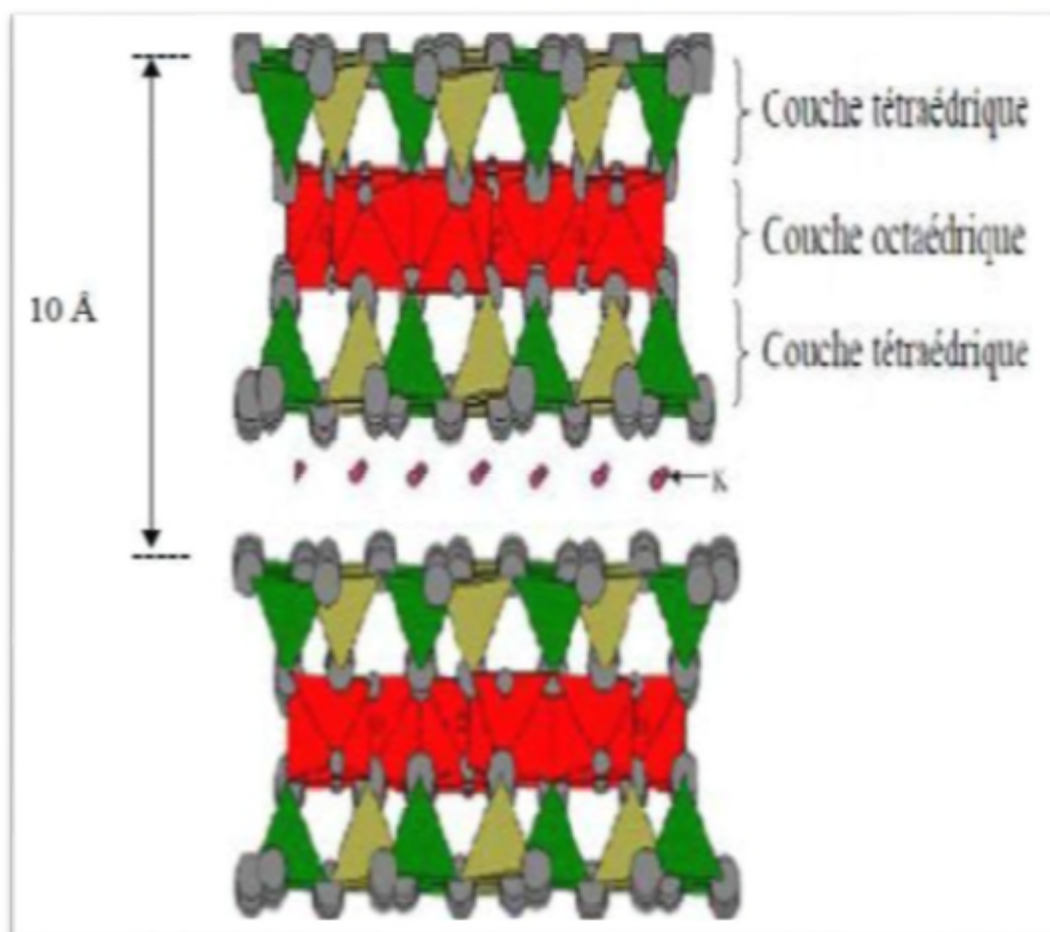


Figure I.9 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1. (DionP, 1998) [18].

I. 3.3. Les minéraux à 14 Å

Les minéraux 2/1/1 (ou **TOTO**) à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et dont l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites **Figure I .10**.

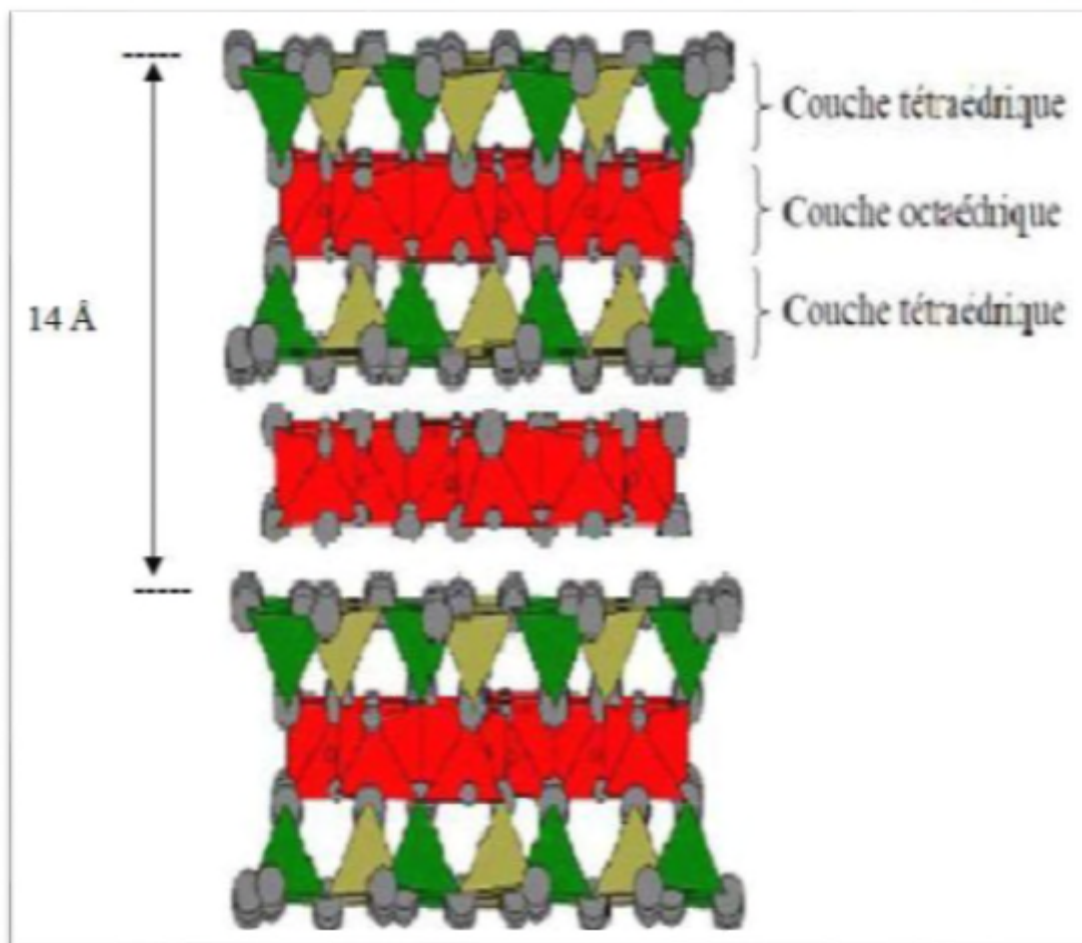


Figure I .10 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2 :1 :1. (DionP, 1998) [18].

I.3.4. Les minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilements réguliers ou irréguliers de feuillets de deux types différents **Figure I .11**. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de types smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la montmorillonite-mica et l'illite-montmorillonite [19].

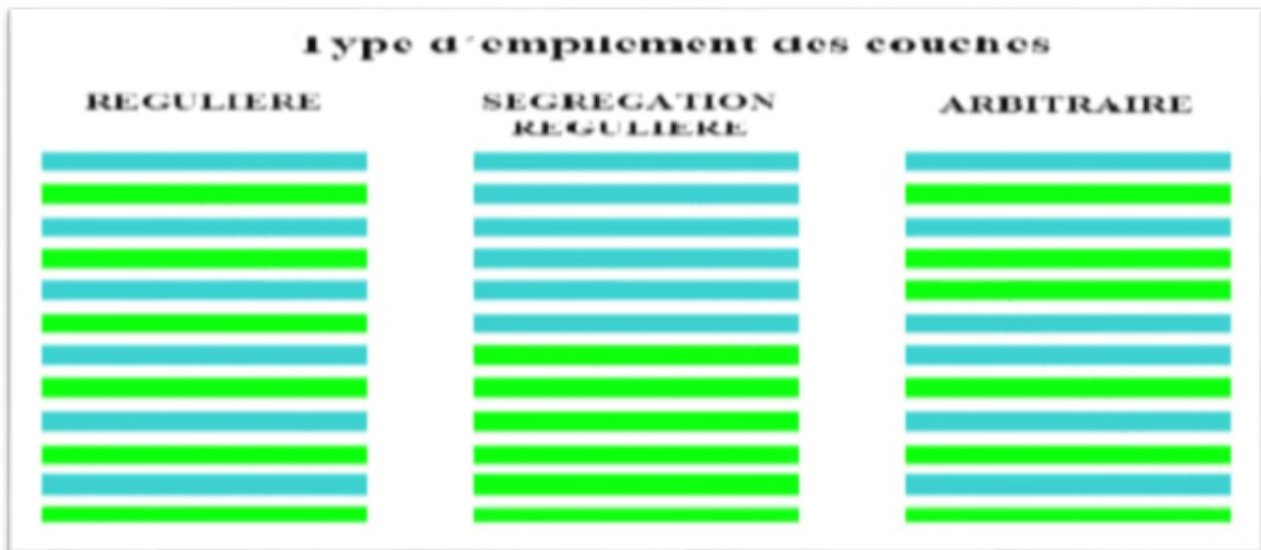


Figure I .11 : Structures des minéraux interstatifiés [20].

I.4. Principaux types d'argile

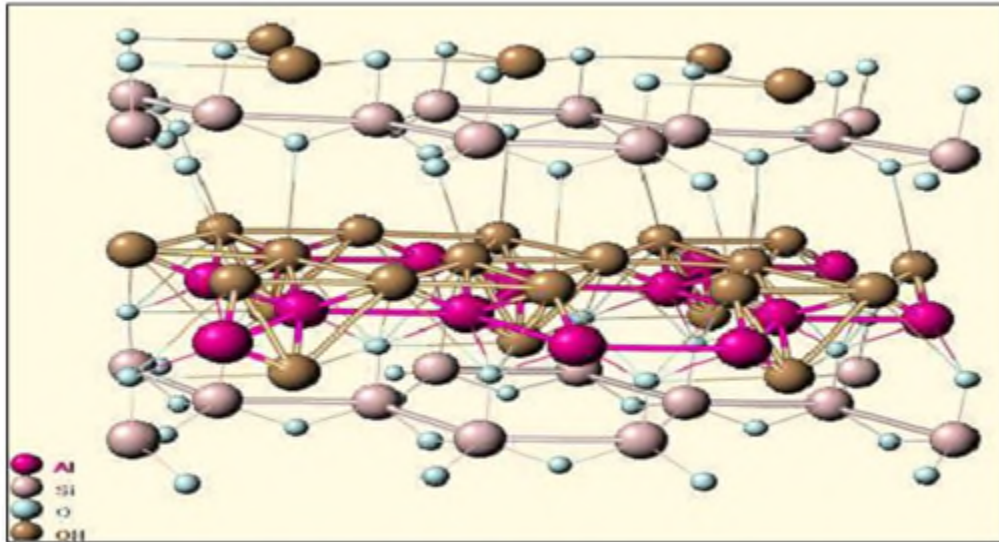
Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et Smectites la Chlorites.

I.1.4. Kaolinite

C'est une phyllite (1 / 1), sans substitution, le feuillet est neutre, la distance de la surface d'un feuillet à celle du feuillet suivant est de 0,7 nm : (7Å), Voir **Figure I .12**.

Kaolinite: $Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O$





. Structure cristalline de la kaolinite d'après Bish and Von Dreele (1989).

Figure I .12: Structure d'une kaolinite [21].

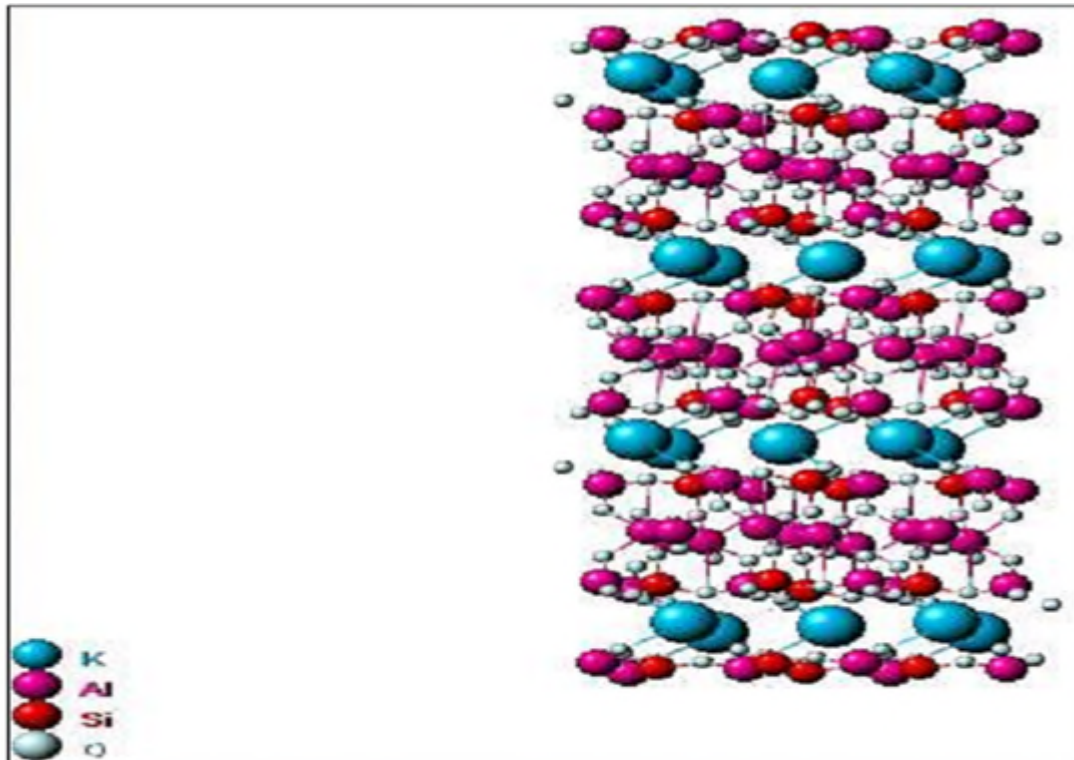
I.4.2.Illite

Sont des phyllites (2 / 1) avec une substitution foliaire compensée électriquement par des ions (K^+) en position inter foliaire, l'équidistance moléculaire est de 1 nm.

Il est à noter que la glauconite est le pôle ferrique de l'illite, Voir **Figure I .13**.



- **Illite** : $KAl_2(OH)_2 (AlSi_3(O, OH)_{10})$



. Structure cristalline de l'illite (Gualtieri 2000).

Figure I .13 : Structure d'une illite [21].

I.4.3.Smectites :(anciennement montmorillonites).

Le modèle est le même que celui des illites, mais avec une moindre organisation dans l'empilement des feuillets. Chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Ce désordre et aussi la faible charge des feuillets facilitent leur écartement d'où une équidistance réticulaire variant de 1 à 1,8 nm. Il existe une grande variété des minéraux de cette famille, Voir **Figure I .14**.

Smectites: $2\text{Al}_2\text{O}_3, 8\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}, n\text{H}_2\text{O}$

(Montmorillonite) (Mg, Ca) $\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$



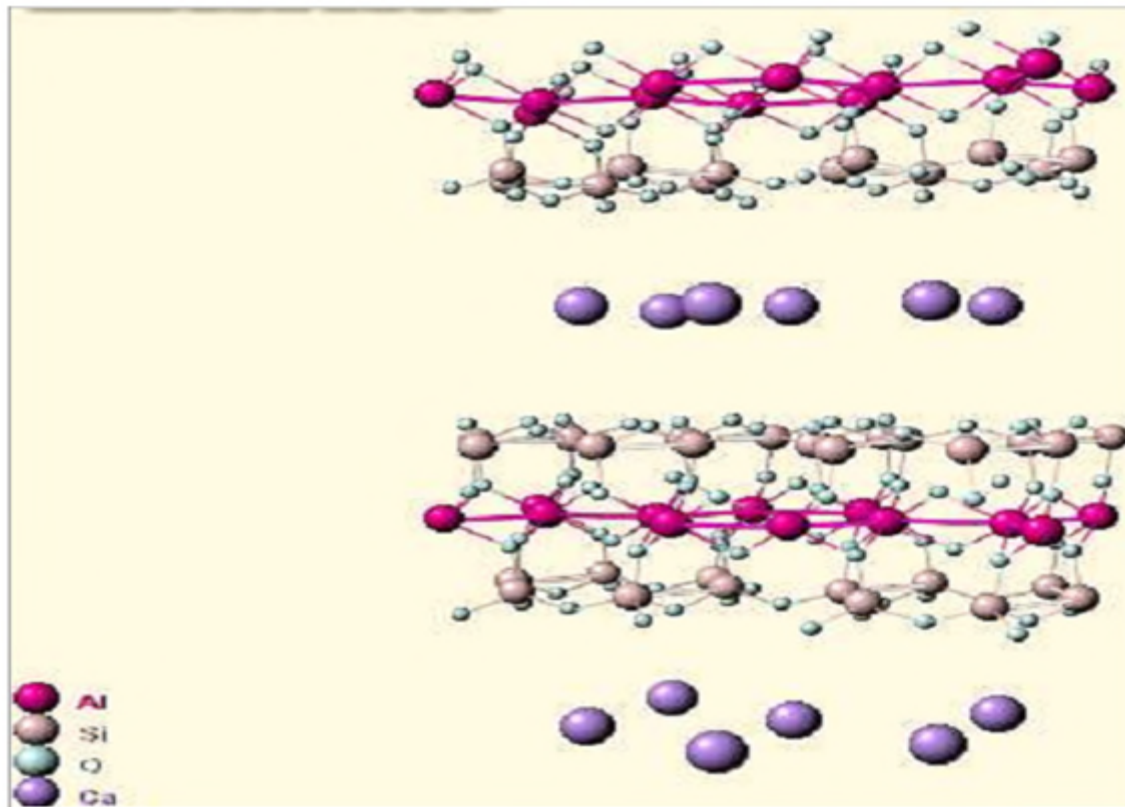


Figure I .14 : Structure des smectites (Viani et al. 2002).

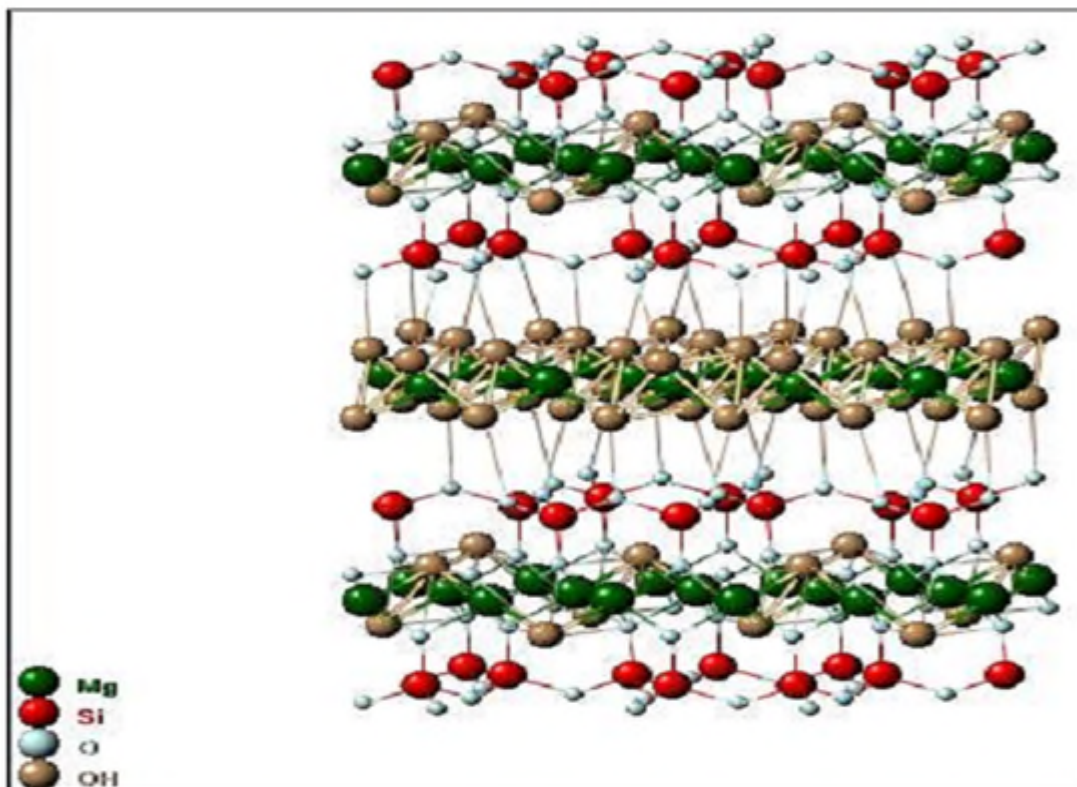
I.4.4.Chlorites

La structure des chlorites est aussi semblable à celle des illites et des smectites mais l'espace inter-foliaire est occupé par une couche d'hydroxyles de natures variées.

Cette couche octaédrique supplémentaire est stable avec une équidistance réticulaire fixe et égale à 1,4 nm, Voir Figure I .15.



Chlorites : $Mg (Al, Fe) (OH)_8 (Al, Si)_4 O_{10}$



: 4. Structure cristalline de la chlorite (Brown and Bailey, 1963).

Figure I .15 : Structure des chlorites [21].

I.5. Propriétés physico-chimiques des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable.

I.5.1. Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace inter-foliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

I.5.2. Capacité d'échange cationique

Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique (Si^{4+} par Al^{3+}) ou octaédrique (Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou bien Mg^{2+} par Li^{+}), créant un déficit de charges positives au sein du cristal.

Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations inter-foliaires (exp : Na^+ , Ca^{2+} , ...) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface. Ces faibles liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile.

Tableau I .2 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques [22].

Echantillon	CEC (meq/100g)
<i>Kaolinite</i>	1-3
<i>Halloysite 2H₂O</i>	5-10
<i>Halloyste 4</i>	10-40
<i>Illite</i>	10-40
<i>Chlorite</i>	10-40
<i>Montmorillonite</i>	80-150
<i>Vermiculite</i>	100-150
<i>Sépiolite -Attapulgit</i>	20-30

I.5.3.Charge des surfaces argileuses

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindleyet Bailey. Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet. Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals. Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible [23 ,24].

I.5.4. Surface spécifique des argiles

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.

- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité, lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

Pour Caillère et coll [25], il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de méthylène). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de méthylène peut au contraire solvates les cations échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide ; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale [26].

Tableau I.3: valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses.

Argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	Interne	Externe	Totale
Semctite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Illite	5	25	30
Kaolinite	0	15	15
Chlorite	0	15	15

I.6. Domain d'utilisation des argiles

Les argiles sont principalement d'utilisation des argiles dans le domaine médical, environnement, industrie, ...etc.

I.6.1. Dans le domaine médical les argiles sont utilisées sur les formes suivantes

A/ La poudre : il existe quantité d'argile différente, mais aussi différentes sortes de poudre d'argile :

- Argile « ultra-ventilée » : composée de grains extrêmement fins. C'est l'argile utilisée pour la voie interne.
- Argile ventilée ou surfine : a un grain un peu plus épais que la précédente, utilisée pour les soins d'hygiène corporelle et de beauté (composition de shampoing faits maison, masque de beauté, soins capillaires...), on peut également en servir pour préparer de l'eau argileuse.
- Argile fine : grains plus épais utilisés pour la confection de compresses ou cataplasmes.



Figure I.16 : Forme poudre de l'argile.

B/ La pâte : composée simplement d'argile déjà humidifiée. Elle est prête à l'emploi. Plus simple et pratique à utiliser donc plus chère !



Figure I.17 : l'argile en forme de pâte.

C/ Morceaux d'argile : fragmentables en plus petits morceaux, ils sont principalement utilisés pour les cataplasmes plus étendus, exigeant plus de matière. Dans certaines pharmacies ou certains magasins spécialisés, on peut trouver des **comprimés ou gélules** à base d'argile. Plus confortable à avaler pour ceux que l'eau argileuse rebute un peu. Néanmoins, ces spécialités sont souvent des mélanges de différents compléments alimentaires.



Figure I.18 : forme des gélules et comprimés.

I.6.2. Dans le domaine de l'environnement

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de l'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [27,28]

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl).
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

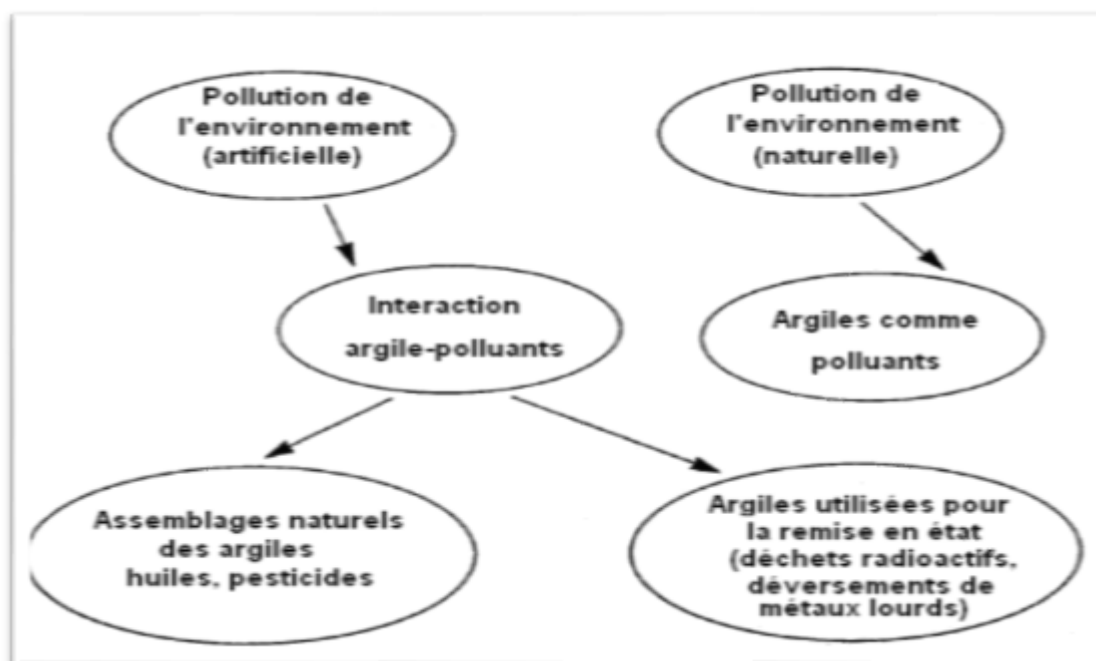


Figure I .19 : Rôle des argiles dans l'environnement.

I.6.3. Dans le domaine industriel

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélange à l'eau. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...).

Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civile s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants.

II. Argiles pontées

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes, par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basique et redox particulièrement dépendant du type et des conditions du pontage. Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets. Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment la catalyse hétérogène [29-30].

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que de sa méthode de synthèse [31]. Après calcination, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [32]. Ce solide ressemble à une zéolithe car il possède une porosité bien définie qui peut engendrer une sélectivité de forme, mais toutefois d'après certains travaux [33,34], la taille des pores pour ces argiles intercalées est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles. Le protocole général de pontage est décrit dans la Figure II.1[35].

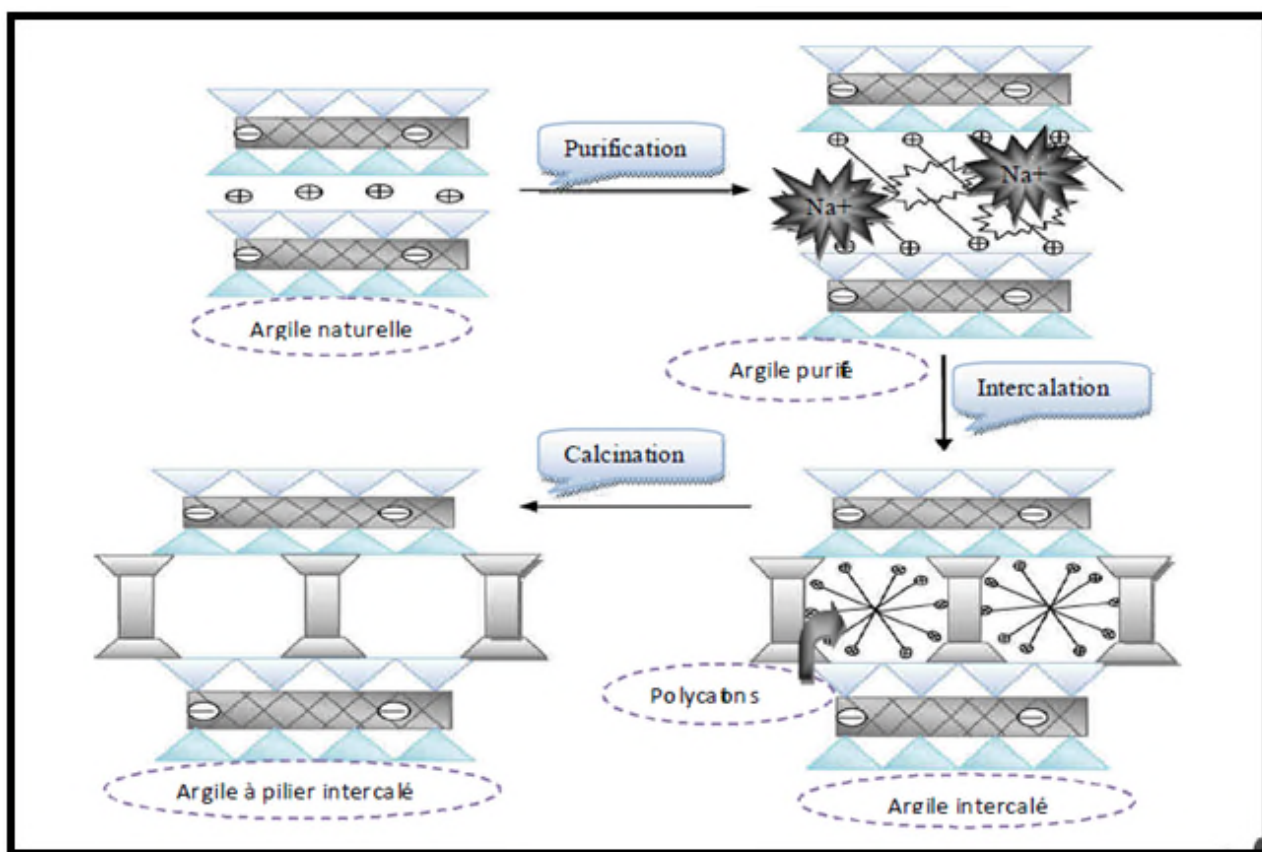


Figure II .1 : Protocole de pontage des argiles [35].

Les potentialités d'utilisation des minéraux argileux à l'état naturel sont en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés. Les minéraux argileux peuvent acquérir des fonctionnalités intéressantes via la modification chimique de leurs structures.

II.1. Pontage par réaction d'échange cationique

En raison de leur état d'hydratation et de leur faible liaison aux feuillets, les cations interfoliaires dans les argiles peuvent être facilement échangés contre des espèces cationiques organiques ou inorganiques permettant l'obtention de différents matériaux hybrides organo-inorganiques ou inorgano-inorganiques respectivement.

Cette méthode de pontage sur la surface de l'argile par échange cationique consiste à remplacer les cations compensateurs (généralement des Na^+) situés entre les feuillets de l'argile par des cations organiques porteurs d'un ou de plusieurs chaînes alkyles hydrophobes afin d'augmenter la distance interfoliaire et ainsi initier l'exfoliation. C'est à base de ces aluminosilicates organiquement modifiés que les nanocomposites sont habituellement élaborés.

Les cations les plus couramment utilisés sont les ions alkylammonium [36,37] qui, par leur insertion entre les feuillets, confèrent à l'argile un caractère organophile. Les ions alkylphosphonium [38] remplissent également la même fonction, mais ils sont peu utilisés.

L'échange s'effectue dans un milieu aqueux pour aider davantage, grâce au gonflement des feuillets de silicates, l'insertion des ions alkylammonium.

II.1.1. Les argiles organophiles

Les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles en échangeant leurs cations interfoliaires avec des surfactants cationiques tels que des ammoniums, des phosphoniums, ... [39, 40]. Cette modification permet l'obtention de matériau susceptible d'être utilisé dans différentes applications telles que, parmi d'autres, l'adsorption des polluants organiques [41] et le développement des nanocomposites polymères [42]. Les sels d'alkylammoniums sont les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles. Dans ce contexte, les travaux pionniers de Lagaly [43] ont démontré qu'en fonction de la charge, de la géométrie de surface et de la capacité d'échange cationique du feuillet du minéral argileux ainsi que de la longueur de la chaîne carbonée du surfactant cationique, l'intercalation des cations organiques peut être sous forme de monocouche, bicouche ou pseudotrimoléculaire accompagnée d'expansion de la distance basale, mise en évidence par la diffraction des rayons X ou de neutrons, du minéral argileux de 13.6 Å, 17.6 Å et 22 Å respectivement ou sous forme paraffinique dont la distance basale est fonction du nombre de carbone composant le surfactant cationique (Figure II.2). D'ailleurs, la transition entre les états de monocouche et bicouche peut être mise à profit pour déterminer la distribution de charges des feuillets de l'argile ainsi que leurs charges moyennes [44]. Néanmoins, en raison de l'hétérogénéité de distribution des charges des feuillets de l'argile, des caractérisations plus localisées et approfondies par MET ont montré que l'expansion de certains feuillets de l'argile intercalés par

des ions alkylammoniums peut atteindre des valeurs de 39 Å, 72Å... [45,46] voire s'exfolier complètement [47].

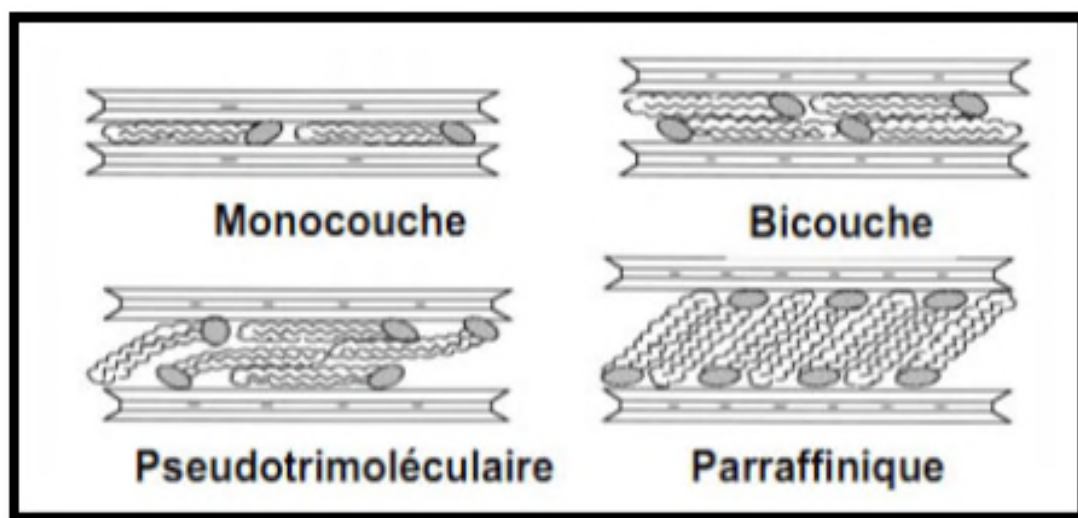


Figure II.2 : Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly [43].

Bien que les minéraux fibreux, en l'occurrence la palygorskite, présentent des capacités d'échange cationiques plus faibles que celles des smectites, leur traitement avec des sels d'alkylammoniums produit également des matériaux organophiles [48]. Comme dans le cas des smectites, additionnelles quantités de paires d'ions de surfactant (cation + contre ion) peuvent être adsorbées sur les surfaces du minéral fibreux en engendrant un environnement organophile propice à la dispersion des matériaux de faible polarité.

II.1.2. Les argiles pontées ou à piliers

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme en anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenus par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais) [49, 50]. Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à température élevée (300 – 500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métallique [51] (Figure III.3). La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mises en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux [52].

Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes.

A cet égard, plusieurs travaux [53,54] ont montré la possibilité d'introduire des piliers d'oxyde de Ti au sein des espaces interfoliaires de montmorillonite engendrant le plus grand espacement stable observé ($\approx 28 \text{ \AA}$ à 700°C) et d'utiliser le matériau dérivé dans le domaine de la photocatalyse.

II.2. Pontage par réaction de greffage

Cette méthode est plus utilisée dans la fonctionnalisation des minéraux argileux fibreux, en l'occurrence la palygorskite, en raison de la proportion importante des groupes silanols (SiOH) de bords qu'ils contiennent engendrées par la discontinuité de leurs couches silicatées [55, 56]. Ces groupes silanols, localisés sur les surfaces externes et sur les bords des canaux structuraux du minéral fibreux, peuvent réagir avec des agents de couplage à base de silane ($\equiv\text{Si-X}$ avec $\text{X} = \text{OR}$, Cl) en engendrant des ponts siloxanes stables [57,58] :

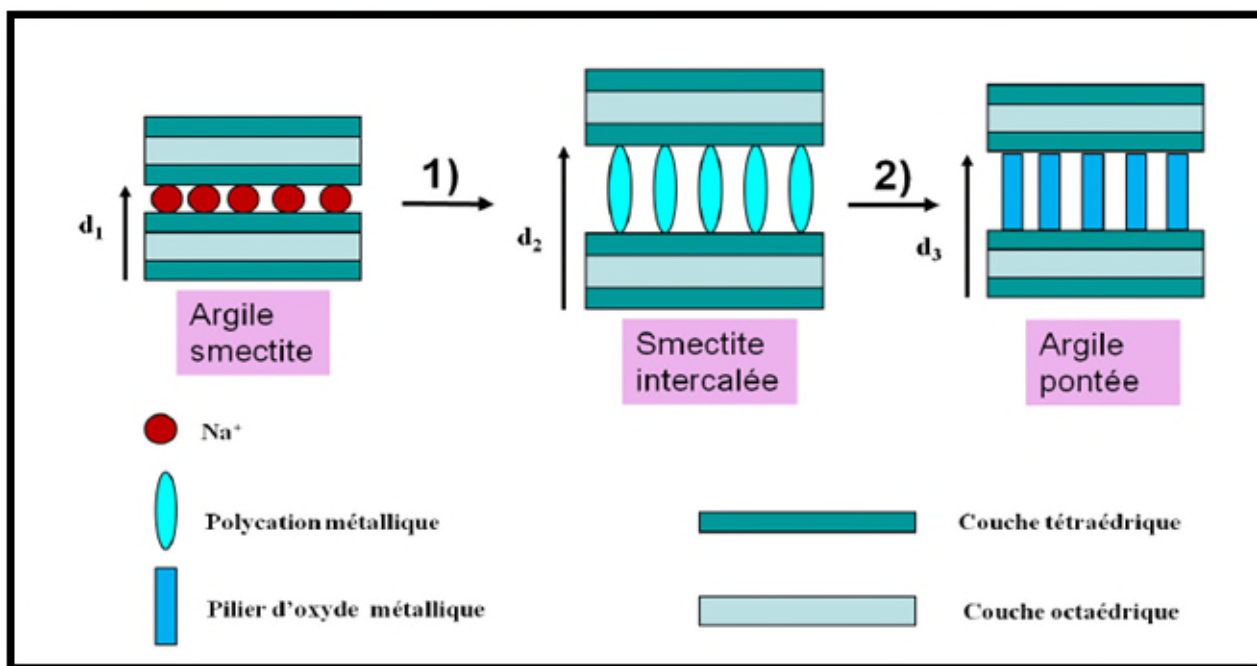


Figure II.3 : Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal

Etape 2 : calcination

II.3. Les facteurs influençant sur le pontage des argiles

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit [59] :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles ($< 0,1\%$), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorures, sulfates...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la modification des argiles.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport OH^-/Al .
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère.
- Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace interlamellaire.
- Le mode de séchage. La lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques [60].

- [1] Pedro. « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson ». 1994
- [2] Michel D « Annuaire des minéraux du Canada » .2003.
- [3] Harrat Mohamed, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt.
- [4] Bendou Samira ; Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, thèse de magistère ».
- [5] Boulekrah Hafida ; Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, thèse de magistère.
- [6] Benguella B. « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en ». 2009.
- [7] BOUGDAH.NAB « étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite www.univ-skikda.dz/doc».
- [8] G. Didier, Gonflement cristallin et macroscopiques de bentonite, Thèse de doctorat, France, (1972).
- [9] A. Bentouhami, B. Kara Mostafa, Défécation de sirops du sucre roux par des bentonites actives, Mémoire d'ingénieur, Centre Universitaire de Mostaganem, Algérie (1994).
- [10] Scrano LAURA, "Transformation photochimique des diphenylethers en phase liquide et sur support solide," Université de Lyon 1, 1997.
- [11] Caillère S. Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Edition Masson. 1982.
- [12] J. mering. bull. gr. fr. argile, 14, 115-123, 1963.
- [13] G. pedro., ann. agrom. hors série 1, 16. 1-108, 1965.
- [14] C.edmund marshall, the physical chemistry and mineralogy of soils. volume 1: soil materials, soil science. 1964.
- [15] kharoubi mohamed ; étude par l'analyse thermogravimétrique et spectroscopique d'impédance complexe du système montmorillonite-eau, thèse de doctorat de l'université des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf ,2009.
- [16] khaled charradi, contribution des argiles ferrières à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de grenoble (2010).
- [17] « UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU - Université [...www.ummtto.dz/.../pdf/Memoire_Magister_de_FERHAT_MOURAD](http://www.ummtto.dz/.../pdf/Memoire_Magister_de_FERHAT_MOURAD)» . .

- [18] Ferhat mourad, co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique. Université mouloud mammeri. tizi-ouzou .2012
- [19] Ferhat Mourad ; Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et bio.
- [20] R. MOREL " les sols cultivés " Ed. Lavoisier, Paris (1996).
- [21] Mariem Ghayaza ; Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stoc ».
- [22] Brindley G.W. Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay and related phyl, (1966).
- [23] Bailey S.W., Brindley G.W., Johns W.D., Martin R. T and Ross M. (1971). Summary of national and international recom.
- [24] Sing K.S and Gregg J. Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York, (1982).
- [25] Caillère S., Hénin S and Rautureau M. Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I. Edi, (1982).
- [26] Benguella B. Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en s, (2009).
- [27] Didier G. Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de magister.
- [28] Besq A. (2000). Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique – Edit, (1972).
- [29] M.F. Brigatti, E.Galau and B.K.G. Theng, éditeurs F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals, in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, (2006),19- 86.
- [30] A.Dhakshinamoorthy, K.Kanagaraj, K.Pitchumani, Tetrahedron Letters, 52 (2011) 69.
- [31] A. Bernier, L.F. Admaiai, P. Grange, Appl. Catal., 77 (1991) 269.
- [32] O.Bouras, Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, (2003).
- [33] R.A.S.choonheydt, T.Pinnavaia, G.Lagaly,N. Gangas., Pure Appl. Chem, 71(1999) 2367.
- [34] T. Pinnavaia, Intercalated Clay Catalysis, 220 (1983) 365.
- [35] A.Vaccari, Appl. Clay Sci. 14(1999) 161.
- [36] H.Mao, B.Li, X.Li, L.Yue, J.Xu , B.Ding, X.Gao, Z.Zhou, Microporous and Mesoporous Materials 130 (2010) 314.

- [37] T. Lan et T. J. Pinnavaia, "Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites", *Chem.Mater*, 6, 2216- 2219, (1994).
- [38] W-B. Xu, S-P. Bao et P-S. He, "Intercalation and Exfoliation Behavior of EpoxyResin/Curing Agent/Montmorillonite Nanocomposite", *J. Appl. Polym. Sri.*, 84,842-849,(2002).
- [39] J. M. Yeh, S. J. Liou, C. Y. Lin, C. Y. Cheng, Y. W. Chang et K. R. Lee,"Anticorrosively Enhanced PMMA-Clay Nanocomposite Materials with QuaternaryAlkyphosphonium Sait as an Intercating Agent", *Chem. Mater.*, 14, 154-161, (2002).
- [40] W. Jordan. Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. *Journal of Physical Chemistry* (1949 a), 53, 294-306.
- [41] J. W. Jordan. Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. *Mineralogical Magazine* (1949 a) 28, 598-605.
- [42] L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. Valenzuela Diaz. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* (2008), 42, 8-24.
- [43] P. C LeBaron, Z. Wang, T. J Pinnavaia. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* (1999), 15, 11-29.
- [44] G. Lagaly. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State onics* (1986), 22, 43-51.
- [45] A.R. Mermut and G. Lagaly. Baselinestudiesofthe clay minerals society source clays: layercharge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers., *Clays and Clay Minerals* (2001), 49, 393-397.
- [46] H. He, Y. Ma, J. Zhu, P. Yuan, Y. Qing. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science* (2010), 48, 67-72.
- [47] S.Y. Lee, S.J. Kim. Expansion characteristics of organoclays as a precursor to nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2002), 211, 19-26.
- [48] S. Letaïef, M. A. Martin-Luengo, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky. A colloidal route for delamination of layered solids: novel porous-clay nanocomposites. *Advanced Functional Materials* (2006), 16, 401-409.
- [49] A. Alvarez, J. Santaren, R. Perez-Castell, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, P. Levitz, J. J. Fripiat. In *Proceedings of the International Clay Conference, Denver*, (1985). L.G Schultz, H. van Olphen., F.A. Mumpton., Eds.; The Clay Minerals Society: Bloomington, (1987). p 370.

- [50] F. Bergaya, A. Aouad and T. Mandalia. Pillared Clays and Clay Minerals., in Handbook of Clay Science, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Ed Elsevier, (2006), 393- 422.
- [51] E.M. Farfan-Torres and P. Grange, J Chem. Phys (1990), 87, 1547-1560.
- [52] F. Figueras. Pillared Clay as Catalysts. Catal. Rev. Sci. Eng (1988), 30, 457.
- [53] F. Bergaya. Matériaux argileux ; structure, propriétés et applications, Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, (1990), 511-537.
- [54] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites, Microporous materials (1994), 2, 525–535.
- [55] Z. Ding, H. Zhu, G.Q. LU and P.F. Greenfield. Photocatalytic properties of titania pillared clays by different drying methods. Journal of Colloid and Interface Science (1999), 209, 193-199.
- [56] J. L. Valverde, A. de Lucas, P. Sanchez, F. Dorado, A. Romero. Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO_x by propylene. Applied catalysis B: Environmental (2003), 43, 43-56.
- [57] K. Shimizu, H. Murayama, A. Nagai, A. Shimada, T. Hatamachi, T. Kodama, Y. Kitayama. Degradation of hydrophobic organic pollutants by titania pillared fluorine mica as a substrate specific photocatalyst. Applied Catalysis B: Environmental (2005), 55, 141-148.
- [58] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat et H. Khalaf. The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst., American Journal of Applied Science (2005), 2, 1136-1140.
- [59] J.L. Ahlrichs, J.C. Serna, J.M. Serratosa. Structural hydroxyls in sepiolites. Clays and Clay Minerals (1975), 23, 119-124.
- [60] E. Ruiz-Hitzky. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. Journal of Materials Chemistry (2001), 11, 86-91.

CHAPITRE II

LES OXYDES

Introduction

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et amplifiant. A l'aide de méthodes de synthèse variées, il est possible, actuellement, de réaliser diverses architectures présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules, etc.) et sous différentes formes (Couches minces, poudres, monolithe, etc....) [1].

Il est devenu alors important de maîtriser les processus d'élaborations des matériaux, ainsi que l'influence des différents paramètres donnant au matériau fini ses propriétés sous différentes formes. En effet, les limites d'utilisation d'un matériau donné sont souvent les limites de ses propriétés [2].

Les nanomatériaux présentent des propriétés physiques nouvelles qui ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'application, que ce soit dans le domaine du magnétisme, de la mécanique, de la catalyse ou de l'optique.

De nombreuses études se sont intéressées à la fabrication de matériaux métalliques massifs nanostructurés. Deux approches existent pour leur élaboration, qui consiste à synthétiser des poudres nanométriques qui sont ensuite consolidées et densifiées pour obtenir un matériau massif, la deuxième approche qui consiste à affiner la taille de grains d'un matériau massif microcristallin par déformation sévère. Ces différentes voies de synthèse offrent un large panel de microstructures, ce qui s'avère intéressant pour l'étude des propriétés [2].

I. Les méthodes de synthèse des oxydes

Déférentes voies de synthèses sont possibles pour fabriquer les oxydes. Parmi les techniques de préparation, nous citons la méthode de **co-précipitation** des précurseurs de métaux (nitrates, carbonates, chlorures ou sulfates) en présence d'un agent précipitant (généralement, des solutions d'ammoniaque NH_4OH , ou décarbonate de sodium Na_2CO_3 ou de potassium (K_2CO_3) ; la **co-hydrolyse** des alcoolates de métaux $\text{M}(\text{OR})_x$ (propylates, butanolates...) par un excès d'eau distillée ; l'**imprégnation** ; la **synthèse hydrothermale** et la méthode **sol-gel**.

Dans ce travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel pour la préparation d'oxyde de zinc (ZnO), dioxyde de titane (TiO_2).

I.1. La méthode de sol-gel

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques [3].

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [3] :

- ✓ **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse.

Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- ✓ **Voie métalo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M . les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure I.1.

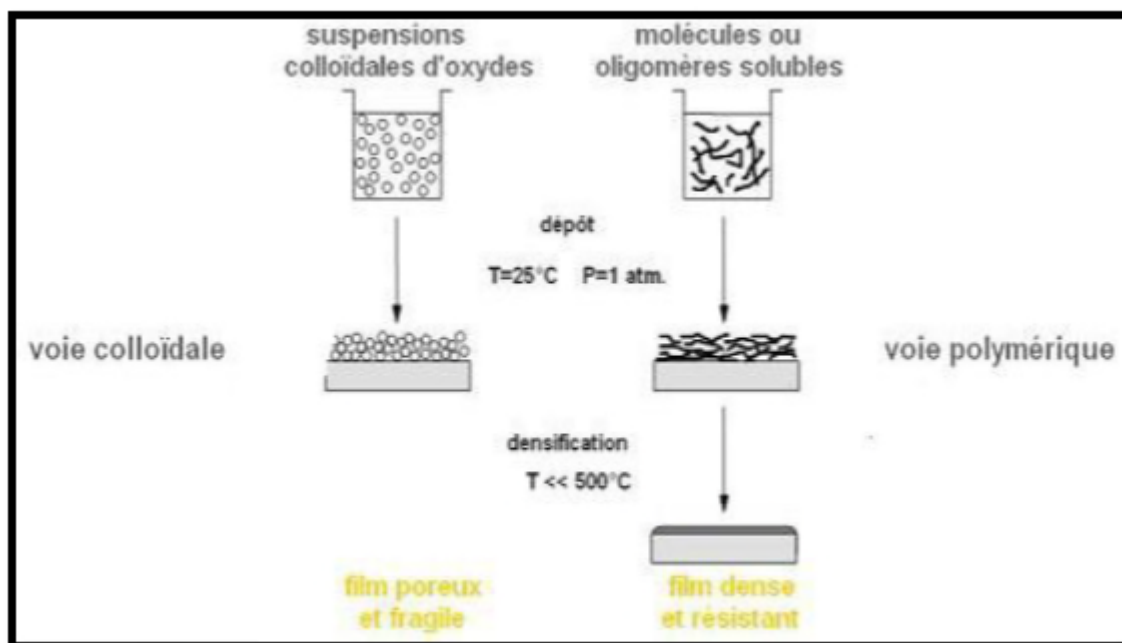


Figure I.1 : Procède sol-gel [3].

I.1.1. Réactions chimiques prédominantes

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(OR)_n$ ou M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat [4].

Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories [5] :

I.1.1.1. Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et $-OH$ provenant de la dissolution de l'eau (figure I.2). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ par un ligand $-OR$. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool c'est les groupements hydroxyles ($R-OH$) comme le montre la réaction chimique suivante :



La solution ainsi obtenue et appelée sol.

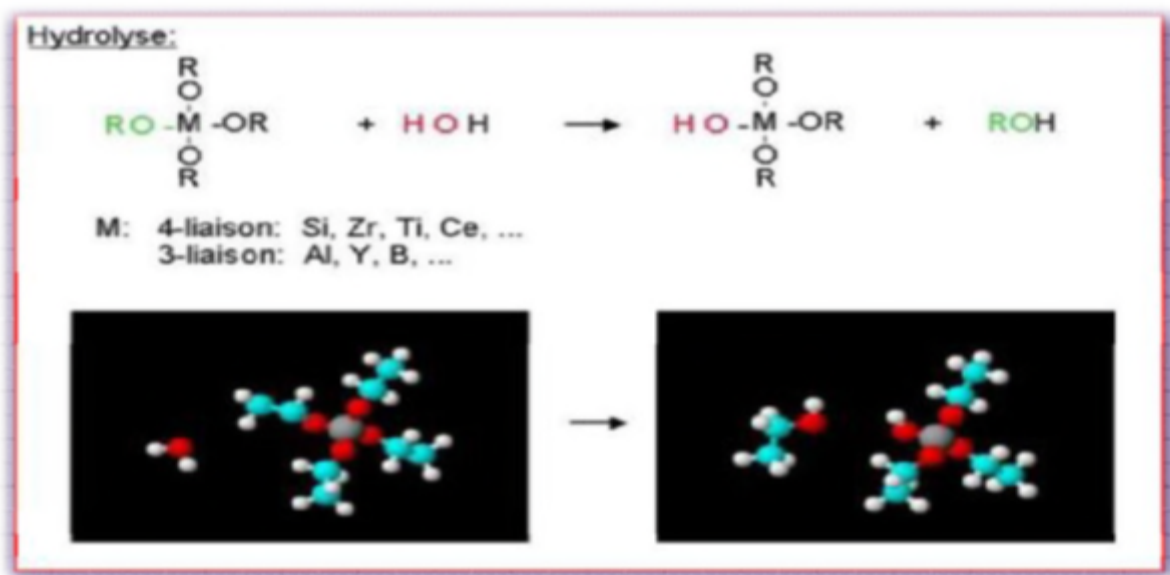


Figure I.2 : Schématisation du processus d'hydrolyse.

I.1.1.2. Réaction de condensation

Les groupements $(\text{HO-M}(-\text{OR})_{n-1})$ générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde $\text{M}(-\text{OR})$ en donnant une molécule d'alcool (réaction 1) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M . Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagit [5].

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit :

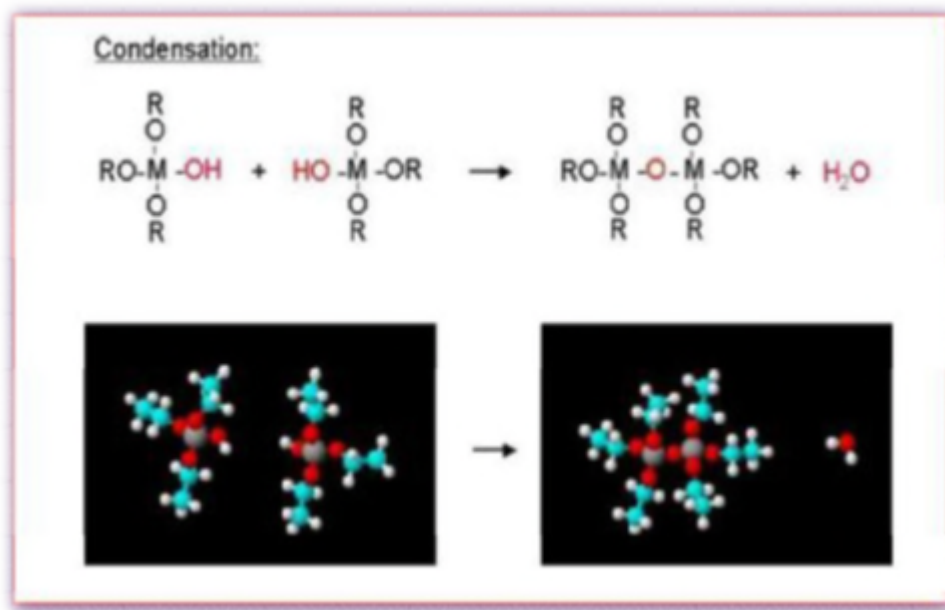


Figure I.3 : Processus de condensation.

I.1.1.3. La transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustre sur la figure I.4 [5].

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [5].

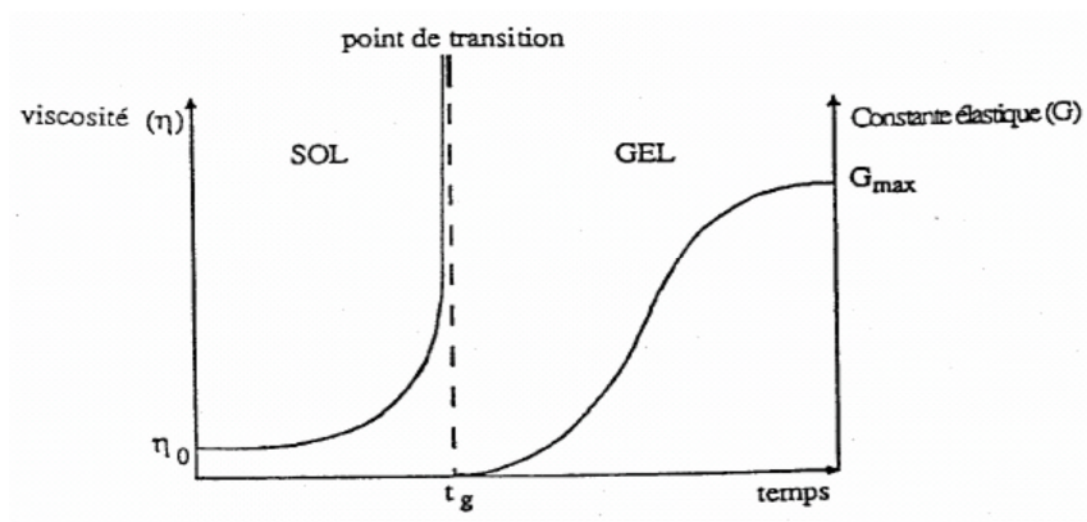


Figure I.4 : Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel.

Le point tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte [6].

La figure I.4 traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale.

I.1.2. Les avantages de la méthode sol-gel [7]

Cette voie de synthèse est de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines, et ce pour les avantages qu'elle offre par rapport aux voies traditionnelles :

- 1) Faible coût énergétique.
- 2) Simplicité des équipements et facilité de mise en œuvre du matériau.
- 3) Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques.

II.1. L'oxyde de Zinc

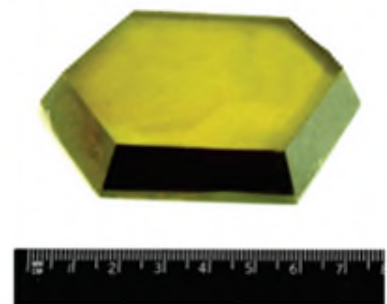
Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (Figure II.1 (a, b)). Il peut également être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure II.1 (c)). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent.



(a)



(c)



(b)

Figure II.1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).

L'oxyde de zinc est un matériau polyvalent occupant une place de choix dans des domaines très différents. Par exemple, sa capacité à absorber les rayons UV fait de lui un composé très présent dans l'industrie pharmaceutique (crèmes solaires). De plus, grâce aux progrès des techniques d'élaboration des semi-conducteurs il est devenu possible de réaliser des structures de très bonne qualité en couches minces ou sous forme de nanostructures. Quant à ses propriétés physiques, sa large bande interdite directe (3,3 eV à température ambiante) et sa forte liaison excitonique (60 meV), permettent d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émissions améliorée sa température ambiante. L'oxyde de zinc (et ses alliages), est donc un matériau très prometteur dans le domaine de l'optoélectronique.

II.1.1. Propriétés structurales du ZnO

La majorité des semi-conducteurs binaires du groupe **II-VI** cristallisent dans la structure cubique zinc blende ou hexagonale du type Würtzite où chaque anion est entouré de quatre cation qui se situent aux sommets d'un tétraèdre est vice-versa. Cette coordination tétraédrique est de type de la liaison sp^3 . ces matériaux ont aussi un caractère ionique appréciable.

L'oxyde de zinc fait partie de ces composés binaires, il se situe entre les cristaux ioniques et les cristaux covalents. Il se présente sous forme de minéral [8]. Le tableau (II.1) illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Densité (g/cm ³)	5.6
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (k cal/mole)	83.17
Solubilité dans H ₂ O à 29°C (g/100ml)	0.00016

Tableau II.1: Quelques propriétés générales de ZnO

Du point de vue cristallographique l'oxyde de zinc peut cristalliser suivant trois formes selon les conditions d'élaboration ; la structure Würtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalte cubique (NaCl) (figure II.2).

La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées [8], la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées c'est pour ces raisons que nous allons nous intéresser aux deux premières structures seulement, car elles possèdent des énergies de formation très voisines.

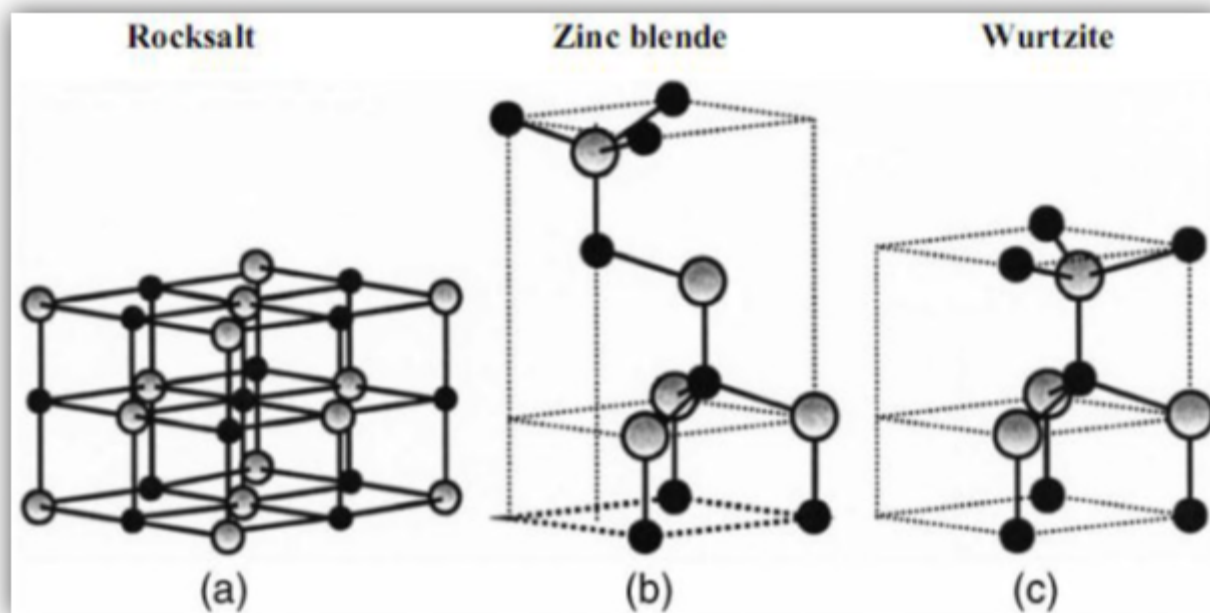


Figure II.2: Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal Würtzite. Les sphères grises représentent les atomes de Zn et les noires ceux d'oxygène [9].

ZnO cristallise selon la structure la plus stable ; c'est-à-dire la structure Würtzite, dans laquelle, les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [10,11], et où le zinc occupe la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure II.3) en fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

Au lieu de cela, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petit que pour les autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO.

Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille $a = b = 3.24982 \text{ \AA}$ etc $= 5.20661 \text{ \AA}$ dans la structure de type Würtzite de groupe d'espace **P63mc** [12,13], numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais.

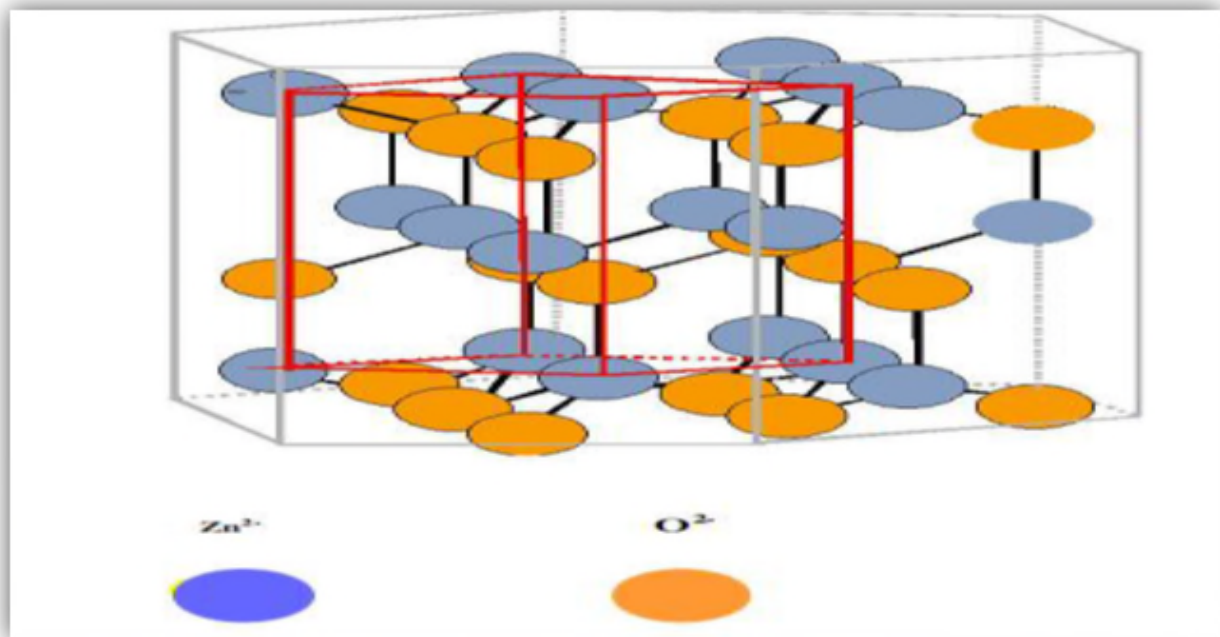


Figure II.3 : Schéma de la structure cristalline de type Wurtzite de l'oxyde de zinc [14].

Un résumé des caractéristiques importantes du ZnO est présenté sur le Tableau II.2 Suivant :

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille (Å)		$a = 3,2499$, $c = 5,2060$ et $c/a = 1,6019$	
Distance d entre O^{2-} et Zn^{2+} (plus proches voisins) (Å)		Suivant l'axe c	$d = 1,96$
		Pour les autres	$d = 1,98$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente (Å)	Zn neutre = 1,31	O neutre = 0,66
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,60$	$O^{2-} = 1,38$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique (Å)		$Zn^{2+} = 0,74$ $O^{2-} = 1,24$	

Tableau II.2: Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure.

II.1.2. Les propriétés physico-chimiques

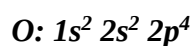
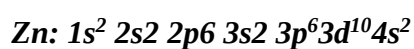
L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche dont les caractéristiques physico-chimiques de ZnO sont les suivantes [15,16] :

<i>La masse molaire</i>	<i>M=81.37g</i>
<i>La température de fusion très élevée</i>	<i>1975°C</i>
<i>Mode de réseau</i>	<i>hexagonale</i>
<i>Paramètre de maille</i>	<i>a=3.249Å°, c=5.205Å°</i>
<i>la densité</i>	<i>d=5.06g/cm³</i>
<i>La force de la liaison chimique O-Zn</i>	<i>66 kcal/mol</i>
<i>Une résistivité électrique</i>	<i>à 1073°K ρ=67 Ωm</i> <i>à 1623°K ρ=1.210⁻² Ωm</i>
<i>Il se volatilise entre 1073°C et 1400°C et se dissocie à 1950°C</i>	
<i>La pression de la vapeur de ZnO à 1300°C est de 200 N/m² à 1400°C est de 400N/m² et à 150°C est de 1387 N/m²</i>	
<i>L'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'eau</i>	
<i>Il réagit avec l'oxyde de baryum suivant la réaction :</i>	
$\text{ZnO}_{(s)} + \text{BaO}_{(s)} \longrightarrow \text{BaZnO}_{2(s)} \text{ à } 1100^\circ\text{C}$	
<i>Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et forme ZnCl₂.</i>	
<i>Il est soluble dans l'acide acétique et forme l'acétate de zinc de formule Zn(C₂H₃O₂)₂</i>	

Tableau II.3: Tableau récapitulatif quelque propriété physico-chimique.

II.1.3. Structure électronique de bandes

On rappelle que les structures électroniques de l'oxygène et de zinc sont :



Les états **2p** de l'oxygène forment la bande de valence, les états **4s** de zinc constituent la zone de conduction.

La Figure II.4. Montrel'allure de la structure de bande de ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn.

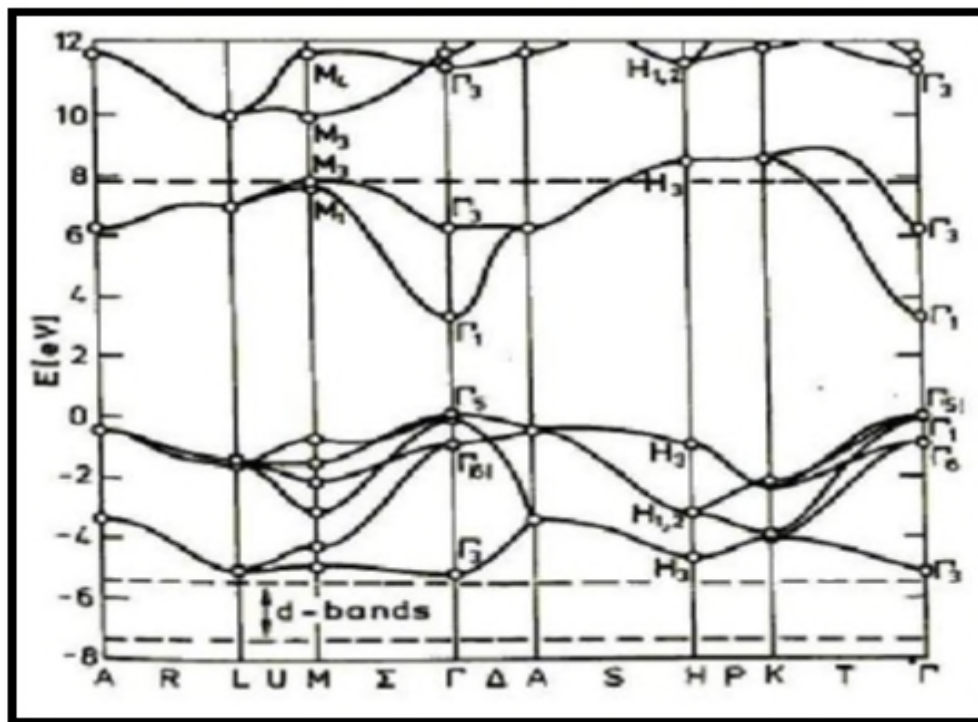


Figure II.4: Structure de bande de ZnO en utilisant le pseudo potentiel de O^{6+}

La référence de zéro correspond au maximum de bande de valence [17].

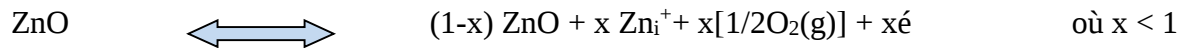
La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [18,19], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV [20].

II.1.4. Propriétés électriques

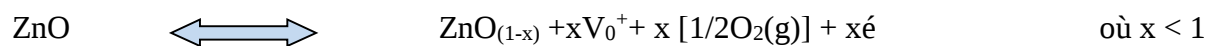
La structure de bande de l'oxyde de zinc, qui est un semi-conducteur du groupe **II-VI**, a été calculée par de nombreux auteurs [21,22]. ZnO possède une bande interdite directe de largeur de 3.3 eV environ, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3.30 et 3.39 eV, les propriétés électriques peuvent être modifiées largement.

Deux défauts structuraux peuvent créer des bandes permises dans la bande interdite et assurer la conduction électrique au sein du matériau :

. Soit s'écartent de la stœchiométrie, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle (Zn_i) :



. Ou par la création des lacunes anioniques d'oxygène (V_o) :



. Soit par substitution cationique, en substitution des atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes étrangers de valence différente :

* éléments du groupe III (Al, Ga, In et B) [23] ou du groupe IV (Si, Ge et Zr) [24], en substituant les sites Zn.

* élément de groupe VII (F, Cl) en substituant les sites d'oxygène [25,26].

En substituant les atomes de zinc ou d'oxygène par des atomes de l'un de ces groupes (III, IV ou VII) on obtient du ZnO de type n.

En pratique, on trouve uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettra d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot cm$) [27].

Il est intéressant de noter que les semi-conducteurs à large gap tels que : ZnO, GaN, ZnS et ZnSe sont facilement dopés n et difficilement p, (sauf pour le ZnTe qui a un comportement opposé, facilement p et difficilement n). La cause principale de cette difficulté de dopage de type p est due à la compensation des dopants par les défauts natifs existant dans le matériau tels que (Zn_i et V_o) [28].

On obtient le ZnO de type p soit :

1-Par la réaction des lacunes de zinc.

2-Par la substitution des atomes de groupe I (Li, Na et K) dans les sites de zinc [29].

3-Par la substitution des atomes du groupe V (N, P et As) dans les sites d'oxygène [30,31].

II.1.5. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [32]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [33,34].

L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [35,36].

L'oxyde de zinc très peu dopé peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4\text{eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence.

En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [37]. Fons et al [38] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [39] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

II.1.6. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels...) [40].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [41,42]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [43], ou encore l'oxydation des phénols [44]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [45].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH}_2)$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH}_2)$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [46].

II.1.7. Applications de l'oxyde de zinc

A : Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [47]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [48]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

B : Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [49], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [50], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [51]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [52]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés où réduits [53]. Nanto *et al.* [54] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [55,56].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [57] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [58] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [59].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) [60] ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) [61] contre la photo dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [62]. D'autres polymères, comme le polyester [63] et le poly(éthylène-naphtalène) (PEN) [64], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

II.2. Dioxyde de titane

Le titane est un métal, donc par définition est un corps simple réduit, son oxyde habituel est chimiquement parlant de TiO_2 qui est l'un des matériaux les plus usité dans notre vie de tous les jours [65].

L'oxyde de titane, de par leur faible cout et leur faible toxicité, sont omniprésents dans notre quotidien, soit comme pigment dans les peintures, les papiers et les plastiques, soit comme excipients dans les médicaments, etc. Au cours de la dernière décennie, les oxydes de titane ont fait l'objet d'un engouement particulier après de la communauté scientifique [66]. Ceci s'explique par le développement de plusieurs applications pour l'essentiel dans le domaine de la photoactivité : photocatalyse hétérogène [67,68] photohydrophilicité [69 ,70] et celles photovoltaïques à colorant (ou cellule de Gratzl) [71,72]. En marge de ces applications, le dioxyde de titane peut également être utilise comme électrode négative pour batterie lithium ion.



Figure II.5 : Dioxyde de titane.

II.2.1. Le choix du TiO_2

L'oxyde de titane est un matériau bon marché, largement utilisé dans différentes industries (Cosmétique, peinture...) car il possède de nombreuses propriétés intéressantes, tant du point de vue scientifique que technique et industriel. Il a déjà été largement étudié et convient bien à de nombreuses techniques expérimentales. Il peut être facilement réduit, de sorte à augmenter sa conductivité.

Il s'agit d'un matériau fortement hydrophile qui a la particularité de dissocier l'eau qu'il adsorbe. Ce phénomène est photoactivé par le rayonnement ultraviolet. Cette propriété est exploitée sur des pare-brise de véhicules ou des vitres de bâtiments. Il est aussi capable de décomposer des molécules organiques, ce qui peut être utilisé à des fins de purification de l'eau, de l'air ou de nettoyage de surfaces.

Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stœchiométrique, le TiO_2 se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur. Il est préparé en couches minces, son insensibilité à la lumière du visible et du proche infrarouge, en raison de la large bande interdite (de l'ordre de 3,2 eV) [73, 74, 75], ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet.

En effet il présente :

- des propriétés physicochimiques et électriques intéressantes ;
- une excellente dureté mécanique
- une bonne stabilité chimique
- un fort indice de réfraction
- une bonne transparence dans le domaine du visible et proche infrarouge.

Ce matériau a fait l'objet de nombreux travaux de recherche, ses propriétés cristallographiques, électroniques et optiques ont été explorées par différentes techniques d'analyse.

II.2.2. Propriété structurales

Le TiO_2 existe sous différentes formes cristallines : **le rutile, l'anatase, la brookite**, plus rarement la variété bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$) et des phases obtenues sous haute-pression. Seuls les phases rutile et anatase jouent un rôle dans les applications de TiO_2 . Leurs structures sont présentées sur les figures (II.7, 9, 11). Dans le rutile, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé, alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets.

La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile [76] et 1,93 Å dans l'anatase [77]. La brookite [78] a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes. La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO_2 dans les trois structures (Tableau I.4) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois [79].

A- L'anatase : est de groupe de symétrie C_{4h} [80, 81], il comprend huit molécules par maille chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène particulièrement équidistants et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titane.

Utilisée comme peinture : le blanc de titane, mais aussi comme agent opacifiant pour toutes les teintures, papier, plastiques, céramiques, dentifrices.

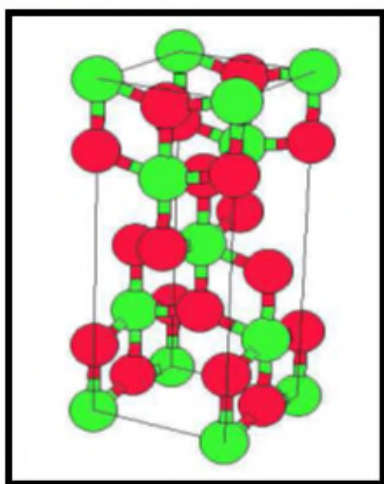


Figure II.6 : Structure de l'anatase



Figure II.7 : L'anatase.

B- La brookite : a un groupe de symétrie D_{2h} [82, 83], il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction [001], et celles-ci en couches parallèles [100]. Généralement cette substance n'est pas utilisée comme photocatalyseur dans le processus de photodégradation.

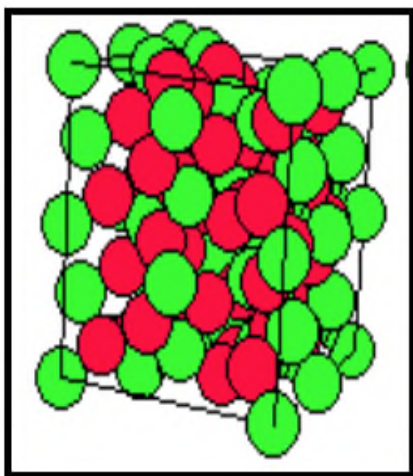


Figure II.8 : Structure du brookite.



Figure II.9 : La brookite.

C- Le rutile : à un groupe de symétrie D_{4h} [84, 85], il comprend deux molécules par maille. Il réfracte fortement la lumière, avec un indice de réfraction élevé de valeur comprise entre (2.7-3.1), n'est pas très dur, il est connu aussi sous les noms suivants : Cajuelite, Rutilite, Crispite, Edisonite.

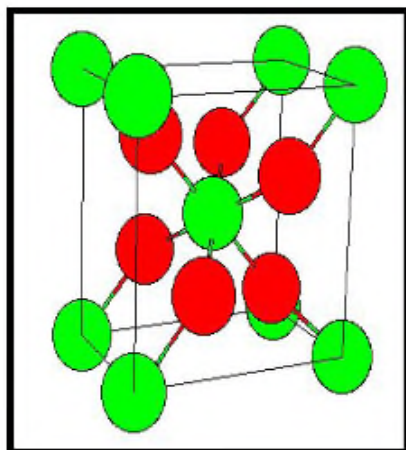


Figure II.10 : Structure du rutile



Figure II.11 : Le rutile.

Tableau II.4 : Caractéristiques des différentes structures de TiO_2 [86, 87, 88].

Nom	dioxyde de titane		
Formule chimique	TiO_2		
Masse molaire g.mol^{-1}	79,890		
Apparence	solide blanc		
Phase cristalline	rutile	anatase	brookite
Système cristallin	Quadratique P	Quadratique I	orthorhombique $Pbca$
Symétrie	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{15}	D_{2h}^{15}
Groupe	$P42/mnm$	$141/mmd$	$Pbca$
Paramètre de maille	$a = b = 4.59$	$a = b = 3.785$	$a = 9.184$
A°	$c = 2.958$	$c = 9.514$	$b = 5.447$ $c = 5.145$
Rayonne atomique	$R(\text{Ti}^{+4}) = 0.605$ $R(\text{O}^{2-}) = 1.36$		
$d(\text{Ti}^{+4}-\text{O}^{2-}) (A^\circ)$	1.95-1.99	1.93-1.98	1.86-2.04
Coordinnence	$[\text{Ti}^{+4}] = 6$ $[\text{O}^{2-}] = 3$		
Compacité	0.705	0.645	0.655
Masse volumique (g.cm^{-3})	4.24	3.89	4.12
Dureté (Mohs)	6-6.5	5.5-6.0	5.5-6.0
Indice de réfraction	2.57	2.75	2.856

II.2.3. Stabilité thermodynamique des phases cristallines

De point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standard. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhang *et al* [89] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm.

Les analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des calculs basés sur la structure confirment, que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande que celle de l'anatase.

Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques.

II.2.4 : Propriété électronique

Le dioxyde de titane sous la forme anatase possède une bande interdite (gap) de 3,23eV (384nm) et sous sa forme rutile un gap de 3,02eV (411nm) [90]. Le TiO₂ est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique [91,92] mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [93,94].

II.2.5. Propriétés catalytiques

Le dioxyde de titane possède une activité photocatalytique. Elle est fortement déterminée par sa cristallinité et dimension particulière (Pecchi et al, 2001). La forme anatase est seulement active dans la photocatalyse ayant une énergie de gap de 3,2 eV. Hombikat UV-100 TiO₂ se compose de la forme anatase pure et ses particules ont une superficie de PARI d'environ 186 m² g⁻¹ (en appliquant la théorie de Brunauer-Emmett-Teller de l'adsorption des gaz pour la détermination de l'isotherme d'adsorption. Cependant, la majorité des investigations a été effectuée en utilisant Degussa P-25 TiO₂. Ce matériau se compose de 80% d'anatase et 20% de rutile et a une surface spécifique de BET d'environ 55 m²/g. Le diamètre de ses particules se situe habituellement entre 25 nm et 35 nm.

II.2.6. Applications du dioxyde de titane

On compte de nombreuses utilisations de l'oxyde de titane et notamment dans les secteurs industriels suivants : cosmétiques, abrasifs, pates, peintures, papeterie, traitements de surfaces, électricité.

Les applications scientifiques, industrielles et high-tech du dioxyde de titane sont nombreuses, ainsi les films minces de TiO_2 sont largement utilisés dans diverses applications.

A titre d'exemple, nous pouvons citer : les revêtements optiques, les cellules photovoltaïques, les capteurs de gaz, les systèmes électrochromes, l'auto-nettoyage des surfaces et la catalyse. Le dioxyde de titane est aussi utilisé comme pigment blanc ou en tant que revêtement de protection anticorrosion de la céramique et des dispositifs électrochromes [95, 96].

Le dioxyde de titane est capable de décomposer des molécules organiques, ce qui lui permet d'être utilisé pour la purification de l'eau, de l'air ou le nettoyage de surfaces [97, 98].

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau [99], la photoréduction de l'azote [100] et la purification d'effluent liquides et gazeux.

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terres rares ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [101]. Etant aisément supporté par le corps humain, il recouvre certaines prothèses osseuses, permettant aux tissus fibreux de s'attacher facilement à sa structure granuleuse. Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stœchiométrique, le TiO_2 se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur [102].

- [1] S. Pons, thèse de thèse de doctorat d'état, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2002).
- [2] D.Bonnefont-Rousselot; Annales de Biologie chimique,1999,p409.
- [3] D.C.Bradley, R.C.Mehrotra and .D.P.Gaur, "Metal alkoxides", Academic press, London, 1978.
- [4] R.C.Mehrotra :J.of Non crystalline solids 100,1988,p1.
- [5] D.C.Bradley: Nature 182,1958,p1211.
- [6] R.Mtthews,photocatalysis en water purification, 1993.
- [7] J. L. Vossen, Physics of Thin Films 9 (1977), p.1.
- [8] J.D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2,3^{eme} edition JCPOS (1973).
- [9] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [10] N. Ho kim and H. Woo kim, Materials Letters, 58 (2004) 938.
- [11] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [12] I. Pentair, N.Tatsuo, Jpn. J. of Appl. Phys, Vol 50(5), L245 (1985).
- [13] AMRANI Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [14] G.V. Samsonov. the oxide Handbook Edited ,1973.
- [15] Handbook of chemistry and physics Editor Robert C. weast, Ph.D. 58th Edition 1977-1978.
- [16] W.H. HIRSCHWALD et al,Current Topics in Materials Science, Vol(7), pp. 143-48 (1981).
- [17] V. Srikant, D. R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [18] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [19] Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V.Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, Journal of applied physics 98, 041301(2005).
- [20] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [21] T. Minami, H.Sato, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Lett.24(1985) p. L781.

- [21] J. Hu and R.G. Gordon, *Sol. Cells* 30 (1991) p.437.
- [22] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [23] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [24] N. R. Aghamalyan, E. Kh. Goulanina, R. K. Hovsepyan, E. S. Vardanyan, and A. F. Zerrouk, *Phys. Stat. Sol. (a)* 199, No. 3, 425-430 (2003)/DOI 10.1002/pssa. (2003) 06678.
- [25] Yoshitaka Nakano, Takeshi Morikawa, Takeshi Ohwaki, and Yasunori Taga, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 232104.
- [26] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A. M. Botelho do Rego, Elangovan. E. R. Martins, E. Fortunato, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8785-8788.
- [27] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [28] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [29] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [30] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) L71.
- [31] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [32] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.
- [33] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.
- [34] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) (2002).
- [35] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2981–2985.
- [36] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.* 70 (1997) 2230–2234.
- [37] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.* 57 (1953) 2850–2854.
- [38] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 820–823.
- [39] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 428–432.
- [40] Y. Iida, *AIST Today* 3 (2003) 14–17.
- [40] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73 (1994) 140.
- [41] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66 (1987) 1329.
- [42] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, *Phys.Rev.*, B 50

- [43] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. D
- [44] D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin, pp. 15–18, Aug. 2000.
- [45] G. D. Mahan, J. Appl. Phys., vol. 54, pp. 3825–3832, July 1983.
- [46] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., **349** (1994) 380.
- [47] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, J. Mater. Sc., **29** (1994) 6529.
- [48] E. G. Bylander, J. Appl. Phys., vol. 49, pp. 1188–1195, Mar. 1978.
- [49] T. Yamamoto, Thin Solid Films, **451-452** (2004) 165.
- [50] H. Nanto, T. Minami, and S. Takata, Phys. Stat. Sol. (a), vol. 65, pp. K131–K134, 1981.
- [51] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys., vol. 84, pp. 2287–2294, Aug. 1998.
- [52] J. Cryst, Growth, **247** (2003) m, Z.A. Sechrist, S.M. George, Thin Solid Films, **414** (2002) 43. **3** (2000) 223.
- [53] Solar Energy 295. Phys. Lett., **70** (1997) 3516.
- [54] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, J. App. Phys., **95** (2004) 1444. Koinuma, and M. Kawasaki. J. App. Phys., **94** (2003) 7768.
- [55] J.F. Guillemoles, A. Lusso Material, **6** (1994) 379.
- [56] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Elect
- [57] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., **B75** (2000) 190.
- [58] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and 212.
- [59] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, Mat. Sci. Eng., **B79** (2001)
- [60] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Ga Polymer, **43** (2002) 6397.
- [61] H. Ann (2001) 6099.
- [62] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, Vacuum, **64** (2002) 233.
- [63] <http://fr.ekopedia.org/photocatalyse>.
- [64] T.L.Thomposon et J.T.Yates, chem.,106(2006) 4428.
- [65] A. Fujishima,T. N. Rao et D.A.Tryk, photochem . Phtobiol., 1 (2000) 1.
- [66] J.M.Heemmann, catalysis today, 53(1999)115.
- [67] A.Fujihima, K.Hashimoto, H.Watanabe,Bkc Inc.,(1997).

- [68] R.wang, K.Hashimoto, A.Fujishima,M.chikumi,E.Kojima,A.kitamura, M.Shimoligoshi, T.Watanabe, *Nature*, 388(1997) 431.
- [69] M.Gratzel, *Nature*, 414(2001) 338.
- [70] B.O'Regan et M.Gratzel; *Nature* 335 (1991) 737.
- [71] R. Mechiakh et al, « Analysis of Optical and Structural Properties of Sol–Gel TiO₂ Thin Films», *M. J. Condensed Mater*, Vol. 7, pp. 54-57, 2006.
- [72] G. Francisco et al, «Silicon solar cells using low cost TiO₂ thin layers prepared by Chemical
- [73] G. Zhao et al, « Photoelectrochemical properties of sol–gel-derived anatase and rutile TiO₂ films», *Journal of Materials Science*, Vol. 33, pp. 3655- 3659, 1998.Spray Pyrolysis», pp. 444-446, 2005.
- [74] G. Li Puma, P. L. Yue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5594.
- [75] F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, J.-M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, *Catalysis Today*, 122 (2007) 186.
- [76] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B : Environmental* 39, (2002), 75.
- [77] C. Sarantopoulos, thèse de doctorat, Polytechnique De Toulouse (2007).
- [78] J.A. Dumesic, N.Y. Topso, Y. Chen, T.Slabiak, Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania, *Journal –of-catalysis*, vol. 163 (1996) no.2, p. 409-417.
- [79] Z. Pintier, these de doctorat, Lyon (2002).
- [80] M.P. Dradham, J.B. Joshi, absorption of NO_x Gases in Aqueous NaOH solutions: selectivity and optimization, *AIChE Journal*, vol.45, (1999), no1, p. 38-50.
- [81] Lozovskii-VA, Novoselvo-SS, Svetlichny-VA, Ryzhkov-VA, Simachev-VYU, The role of ozone in oxidizing reactifs when it interacts with the gases from thermal power stations: thermal-engineering, vol. 35, (1988), no. 8, p.442-444.
- [82] H. Ohta, K.-I.Kawamura, M.Orita,M.Hirano.N.Sarukura, and H.Hosono Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-Sr Cu₂O₂/n-ZnO. *Applied physics Letters*, 2000,77(4), p475-477.

- [83] H. Zhang, J. F. Banfield, J. Mat. Chem. 8 (1998) 2073.
- [84] J. F. B. Amy A. Gribb, Am. Mineral, 82 (1997) 717.
- [85] K.Rajeshwar, Journal of Applied Electrochemistry, 25(1995) 1067.
- [86] M.R.Hoffmann, S.T.Martin, W.Choi et D.W.Bahmemann, Chem,Rev., 95(1995)69.
- [87] M.Gratzel, CRC press: Boca.Raton, Fl., (1989).
- [88] U. Bach, D. Lupo, P. comte et J.E.Moser, Nature, 395 (1998) 583.
- [89] J. Gambogi, US Geological Survey (2003).
- [90] J-M. Herrmann, Catalysis Today, 53 (1999) 115.
- [91] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Chem. Rev., 95 (1995) 49.
- [92] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737.
- [93] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, J. Solid State Chem., 81 (1989) 78.
- [94] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux; Mat. Res. Bull.; 15 (1980) 1129.
- [95] T. P. Feist, O. K. Davies; J. Solid State Chem.; 101 (1992) 275.
- [96] J. Akimoto, Y. Gotoh, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Akei; J. Solid State Chem.; 113 (1994) 27.
- [97] JCPDS ref. 21-1272; Nat. Bur. Stand. (US) Monogr; 25 (1969).
- [98] E. P. Maegher, G. A. Lager; Canadian Mineralogist; 17 (1979) 77.
- [99] R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson; American Mineralogist; 80 (1995) p.448.
- [100] Bendeliani; Geochem. Int.; 3 (1966) 387.
- [101] P. Y. Simons, F. Dachille; Acta Crystal. ; 23 (1967) 334.
- [102] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, Science 277 (1997) 788.

CHAPITRE III
PARTIE
EXPÉRIMENTALE

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude, nous présentons en premier lieu, les techniques de préparation des matériaux argileux en l'occurrence le protocole de purification de l'argile et la synthèse des oxydes (ZnO , TiO_2) par voie sol-gel, nous donnons également la procédure pour la préparation de l'argile intercalée.

I.1. Matériau naturel utilisé

L'argile utilisée au cours de notre travail a été prélevée d'un gisement qui se situe à 2,5 km à l'est de la localité de la commune de Rahouia ($35^{\circ}32'N$, $1^{\circ}1'E$) et à 38 Km au nord-ouest de la ville de Tiaret dans l'ouest algérien ($35^{\circ}15'N$; $001^{\circ}264E$) à une altitude de 1127m.



Figure I.1 : Argile brute.

I.1.1 Analyses chimiques

Les analyses chimiques présentées dans le tableau I-1 montrent le caractère argileux de notre matériau dont les constituants prédominants sont la Silice, le Calcium et l'Aluminium avec une teneur en silice (SiO_2) variant de 43,25% à 45,83% et celle de Al_2O_3 variant de 8,95% à 11,28%. Le pourcentage en perte au feu est en moyenne de 18,08%, il représente la masse d'eau et de substances organiques contenues dans le gisement.

Eléments	Minimum (%)	Maximum (%)	Moyenne (%)
SiO ₂	43,25	45,83	44,23
Al ₂ O ₃	8,95	11,28	10,75
Fe ₂ O ₃	3,76	4,62	4,31
CaO	14,75	18,57	16,58
MgO	2,14	2,99	2,68
SO ₃	0,01	0,58	0,24
K ₂ O	1,28	2,36	1,75
Na ₂ O	0,07	0,68	0,46
PF	17,03	18,82	18,08

Tableau I.1 : Analyse chimique de l'argile brute.

I.1.1 Analyses minéralogiques

Le tableau I-2 donne une estimation semi quantitative des compositions minéralogiques de notre matériau. La partie phylliteuse est constituée de la kaolinite (7,13 Å) et de l'illite (10 Å) avec une faible quantité de chlorite (14,1 Å). L'argile en question est de type kaolinite-illite riche en quartz et en calcite.

Minéraux	Minimums(%)	Maximums(%)	Moyennes(%)
Quartz	24,0	29,0	26,33
Calcite	27,0	29,0	28,00
Dolomite	04,0	10,5	06,75
Feldspath	01,5	02,0	01,66
Sederite	04,0	04,5	04,17
Kaolinite	16,0	18,0	16,92
Illite	10,0	13,5	11,76
Chlorite	02,0	07,5	04,42

Tableau I.2 : Composition minéralogique.

I.2.Purification de l'argile

1. Extraction de la fraction argileuse

L'échantillon brute, qui provient du milieu naturel contient de par sa formation des impuretés auxquels s'ajoute une quantité de minéraux de nature non argileuse qu'il est préférable d'éliminer. Parmi lesquels nous pouvons citer ; la silice libre, du quartz, de la cristobalite et une certaine quantité d'oxydes comme ceux du fer. Donc le traitement préliminaire de l'argile naturelle consiste à la faire débarrasser de toutes ces phases cristallines.

-La purification et la séparation des impuretés ont été réalisées selon les étapes suivantes :

- **Concassage** des roches de l'argile en morceaux par un mortier.
- **Broyage** : Le broyage de petites parties concassées jusqu'à obtention de poudre blanche très fine.



Figure I.2 : Mortier en verre.

•Tamisage :

Les échantillons bruts d'argile ont été d'abord broyés à l'aide d'un mortier spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de leurs compositions chimiques. Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 20 μm . Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, carbonate...) en éliminant les grosses particules correspondantes ; ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de purification.

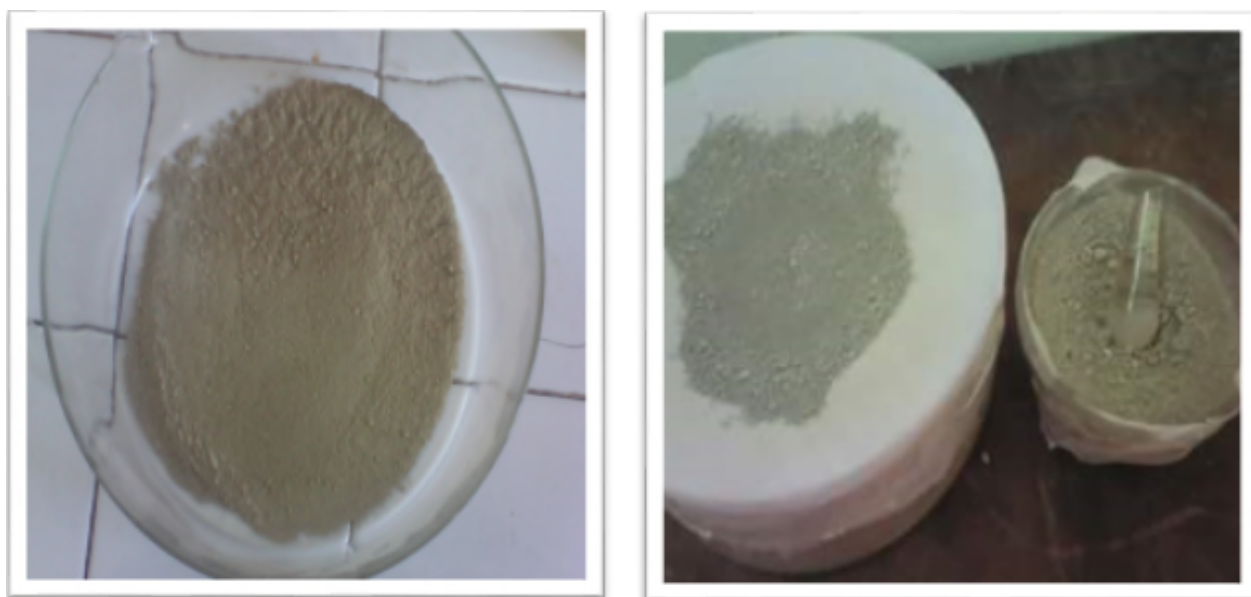


Figure I.3 : Broyage et tamisage.

Ces étapes ont été illustrées sur le diagramme que présente la figure I.4 :

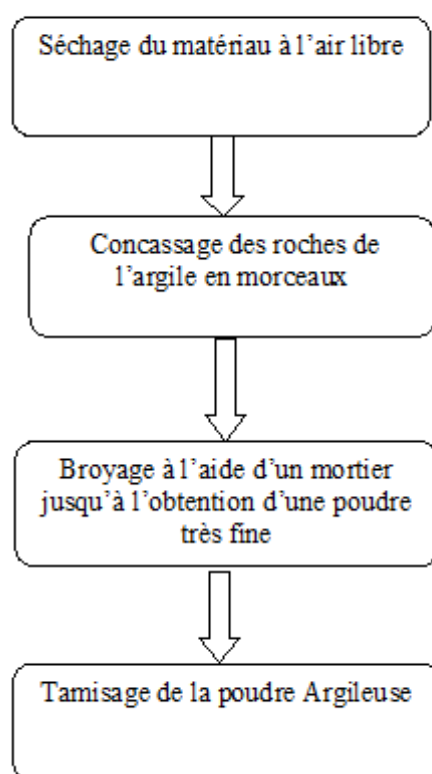


Figure I.4: La procédure utilisée pour l'obtention d'une poudre argileuse fine.

2. Traitement physique

Les argiles naturelles sont habituellement mélangées à des minéraux non argileux tel que le quartz, les carbonates et autres. Afin de débarrasser l'argile de ces impuretés.

Sédimentation [1]

D'après la convention internationale de 1929, l'argile est constituée par l'ensemble des particules d'une formation géologique meuble dont la taille est inférieure à 2 μm .

Les espèces minérales qui présentent un comportement argileux sont caractérisées par les éléments suivants :

- Les minéraux doivent exister naturellement à l'état divisé, sous forme de particules dont la plus grande dimension reste inférieure à 2 μm .

- Ils doivent pouvoir glisser les uns sur les autres au contact de l'eau.

Ce phénomène appelé plasticité est une conséquence de la structure lamellaire de ces matériaux.

- Ce sont des silicates. Cette composition chimique est commune à toutes les argiles.

- Les espèces doivent posséder la propriété de constituer dans l'eau des suspensions colloïdales plus ou moins stables.

Ce comportement peut être relié aux propriétés inter-faciales, caractéristiques des particules argileuses au sein du système argile – eau. Ce dernier critère a été retenu pour purifier les argiles par une simple sédimentation.

-La méthode utilisée est donc fondée sur la loi de STOKES qui établit une relation entre la taille des particules et leur vitesse de sédimentation V .

$$V = \frac{2}{9} \frac{g r^2 (\rho - \sigma)}{\eta}$$

Avec :

r : rayon de la particule supposée sphérique (en Cm).

ρ : masse volumique de la particule.

σ : masse volumique de l'eau (à 20 c°, $\sigma=1\text{g. Cm}^{-1}$).

η : viscosité de l'eau (à 20c°, $\eta=10^{-2}$ poises).

On peut donc écrire $V = K. r^2 \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$, ce qui conduit à la formule pratique donnant la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre des particules :

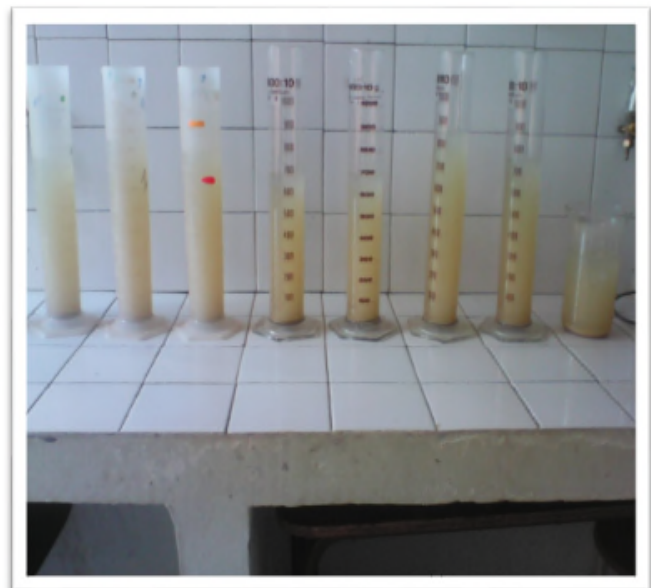
$$d = 10^2 \cdot \sqrt{V} \quad \text{ou} \quad V = 10^{-4} \cdot d^2.$$

Pour réaliser cette sédimentation, il faut d'abord disperser le matériau dans l'eau distillée, brassée continuellement pendant deux heures, pour éviter la formation des agrégats.

En pratique, cela consiste à verser doucement 10g de minéral dans un litre d'eau distillée, en agitant en permanence. Le pH est de 9.2, ensuite, la suspension est versée dans une éprouvette à pied d'un litre où elle est laissée au repos pendant 24 heures. Les 400 cm³ de la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille inférieure à 2µm, ils sont prélevés par siphonage. Il est à noter que les conditions de sédimentation sont meilleures lorsque la suspension est laissée au repos plus longtemps.



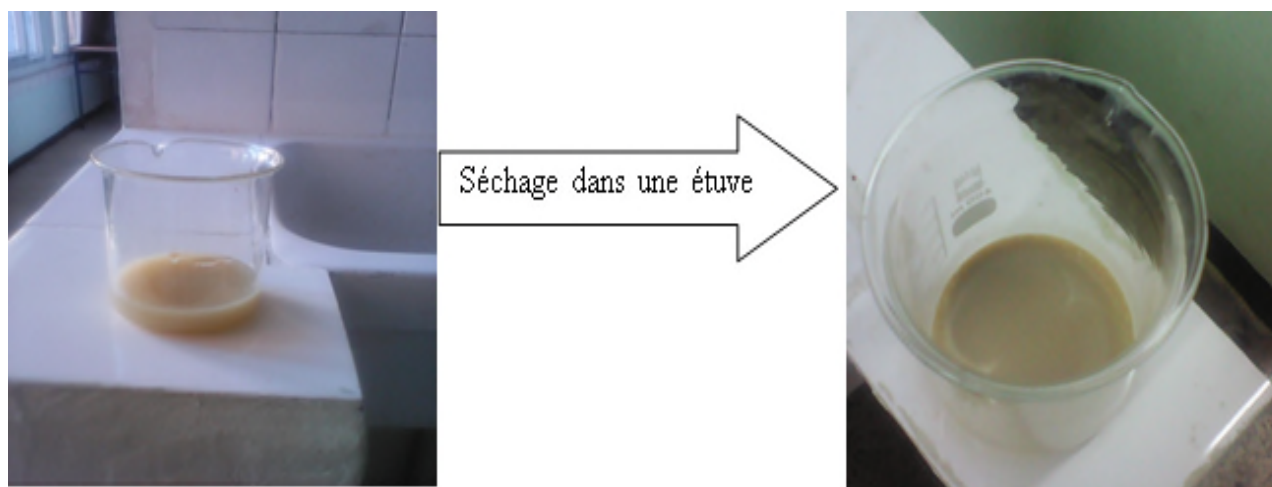
Agitation de la suspension argileuse
pendant 2heures



Les suspensions argileuses au
repos pendant 24 heures

Figure I.5 : Etape de sédimentation.

-Séchage dans l'étuve à 80°C jusqu'à l'évaporation de l'eau. L'argile est ensuite broyée dans un mortier en porcelaine.



(a) avant séchage

(b) après séchage

Figure I.6 : Evaporation de l'eau.

-Conservation de la poudre argileuse à température ambiante dans des bocaux en verre fermés.



Figure I.7 : Conservation de la poudre argileuse.

Ces étapes de sédimentation ont été illustrées sur le diagramme que présente la figure I.8 :

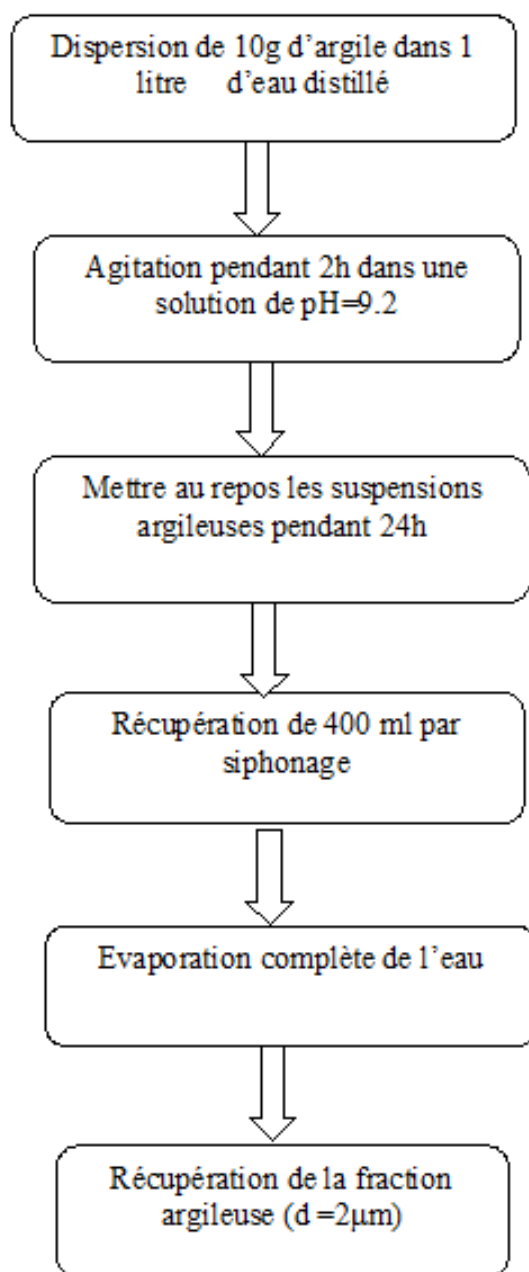


Figure I.8: Protocole de sédimentation.

3. Traitement chimique

L'argile est traitée chimiquement afin d'éliminer les carbonates (la calcite et la dolomite) et les matières organiques.

-Décarbonatation

La décarbonatation a été réalisée en attaquant les échantillons par des solutions acides dont l'action sur la décomposition des carbonates s'accompagne de dégagement de bulles de CO_2 .

Nous avons opté premièrement à l'utilisation d'une solution tampon acide acétique / acétate de sodium. Dans ce cas, une quantité de 10g d'argile, préalablement broyée et tamisée (obtenue après le traitement précédent) a été placée dans un bicher (figure I.10) contenant 100 ml de solution tampon (16,4 g d'acétate de sodium + 200 ml d'eau distillé et 11 ml d'acide acétique). Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure, puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide.



Figure I.9 : Solution tampon d'acide acétique et l'acétate de sodium



Figure I.10 : Mise en suspension de l'argile à traiter

-Traitement par HCl :

Le traitement par HCl élimine les carbonates ainsi que les oxydes de fer qui cimentent les particules [2].

-10 g d'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), sont dispersés dans 100ml de la solution d'acide chlorhydrique (1N). Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 heure. Après filtration, l'argile a été lavée 3 fois à l'eau distillée jusqu'à la disparition des chlorures (test de nitrates d'argent).



Figure I.11 : Solution de HCl à 1 N.

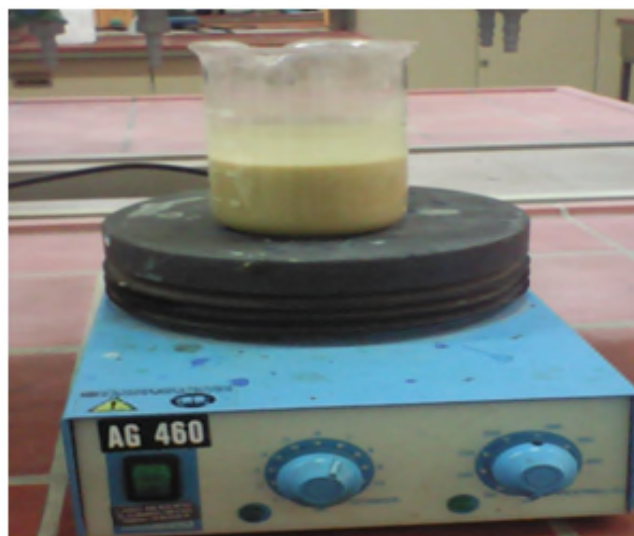


Figure I.12 : Traitement par solution de HCl.

-Traitement par l'eau oxygénée

Ce traitement consiste à l'élimination des matières organiques ; Nous avons procédé de la façon suivante :

L'argile récupérée est dispersée dans un bicher de 100ml et on ajoute H_2O_2 .

On laisse le mélange sous agitation pendant 2 heures, et on suite lavée plusieurs fois à l'eau distillée.

L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

A la fin de ces divers traitements notre argile est purifiée.



Figure I.13 : Argile traitée.



Figure I.14 : Les différentes étapes du traitement chimique.

4. Préparation de l'argile échangée au sodium

Pour effectuer l'échange on procède de la façon suivante [3] : nous avons ajouté 0.2g de NaCl dissoutes dans 100 ml d'eau distillé, on prend 10 g de l'argile traitée que l'on disperse pendant 2heures à la température ambiante dans la solution de chlorure de sodium, La solution est ensuite précipitée puis lavée à l'eau distillée. Ce lavage est conduit jusqu'à élimination totale, des ions chlorures. L'échange est répété 3 à 4 fois jusqu'à saturation, et ce dans le but d'échanger les cations interfoliaires par des ions de Na^+ . La saturation des espaces interfoliaires des minéraux argileux par des cations monovalents, en particulier les ions Na^+ , permet en fait d'améliorer la dispersion aqueuse de l'argile après l'élimination de l'excès du sel. En effet, selon la règle de Hardy [4].



Figure I.15 : L'argile traitée dans la solution de NaCl.

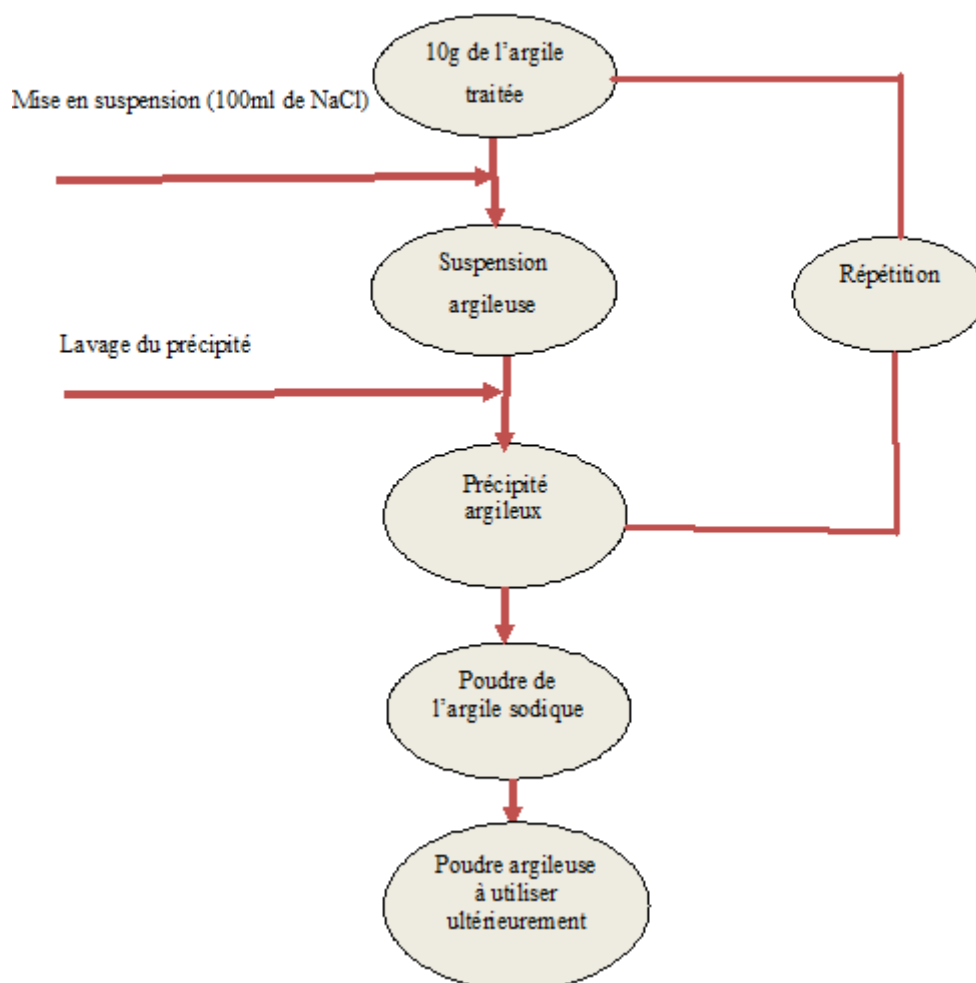


Figure I.16 : *Protocol de l'échange cationique de l'argile.*

5. Synthèse de l'argile pontée

Comme décrit dans le chapitre I, le pontage des argiles est une modification chimique de la structure du minéral argileux dont le principe général consiste à former au sein de ses espaces interfoliaires des piliers d'oxydes métalliques [5]. En raison de leur robustesse, ces piliers confèrent au minéral argileux une stabilité thermique remarquable et une ouverture importante de leurs feuillets en engendrant une augmentation de sa surface spécifique et de son volume poreux [6].

Dans le cas de l'oxyde métallique serait réactif, son intercalation sous forme de pilier dote de plus le minéral argileux de fonctionnalité. Le principe de pontage des minéraux argileux repose sur les propriétés d'échange cationique de ceux-ci.

5.1. Préparation de l'argile pontée par ZnO

L'oxyde de zinc sont synthétisé par la méthode sol-gel, nous avons utilisée : l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn : 2H_2O$), éthanol, acide oxalique ($H_2C_2O_4$) selon les étapes suivant :

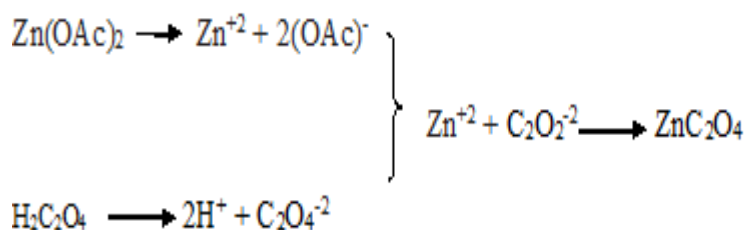
Dans une fiole de 100 ml, on verse 2.7 g de l'acétate de zinc est dissoute dans 80 ml d'éthanol, la solution résultante est agitée pendant 30 min à température $60^\circ C$.

Dans une fiole de 100 ml, on verse 3g d'acide oxalique est dissoute dans 50 ml d'éthanol est ajoute la solution sous une agitation magnétique pendant 30 min à température $60^\circ C$.

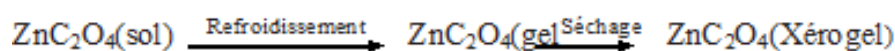
Le mécanisme réactionnel envisagé au cours de cette synthèse est le suivant [7] :

Synthèse de ZnO :

Préparation du sol



Formation du gel



Le traitement thermique du xérogel conduit à la formation de la poudre de l'oxyde de zinc

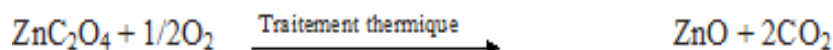




Figure I.17 Solution1 : dissolution de l'acétate de zinc



Figure I.18 :Solution2 : dissolution l'acide oxalique

Puis on mélange les deux solutions et on les laisse sous agitation pendant 1heure et 30 min à température 50°C dans les 10g d'argile traitée non échangée.



calcination
→



Figure I.19 : Solution de ZnO dans l'argile.

Figure I. 20 : Argile modifiée par ZnO.

Les mêmes étapes pour préparer l'argile traitée échangée modifiée par ZnO.



calcination
→



Figure I.21 : Solution de ZnO dans l'argile.

Figure I.22: Argile échangée modifiée par ZnO.

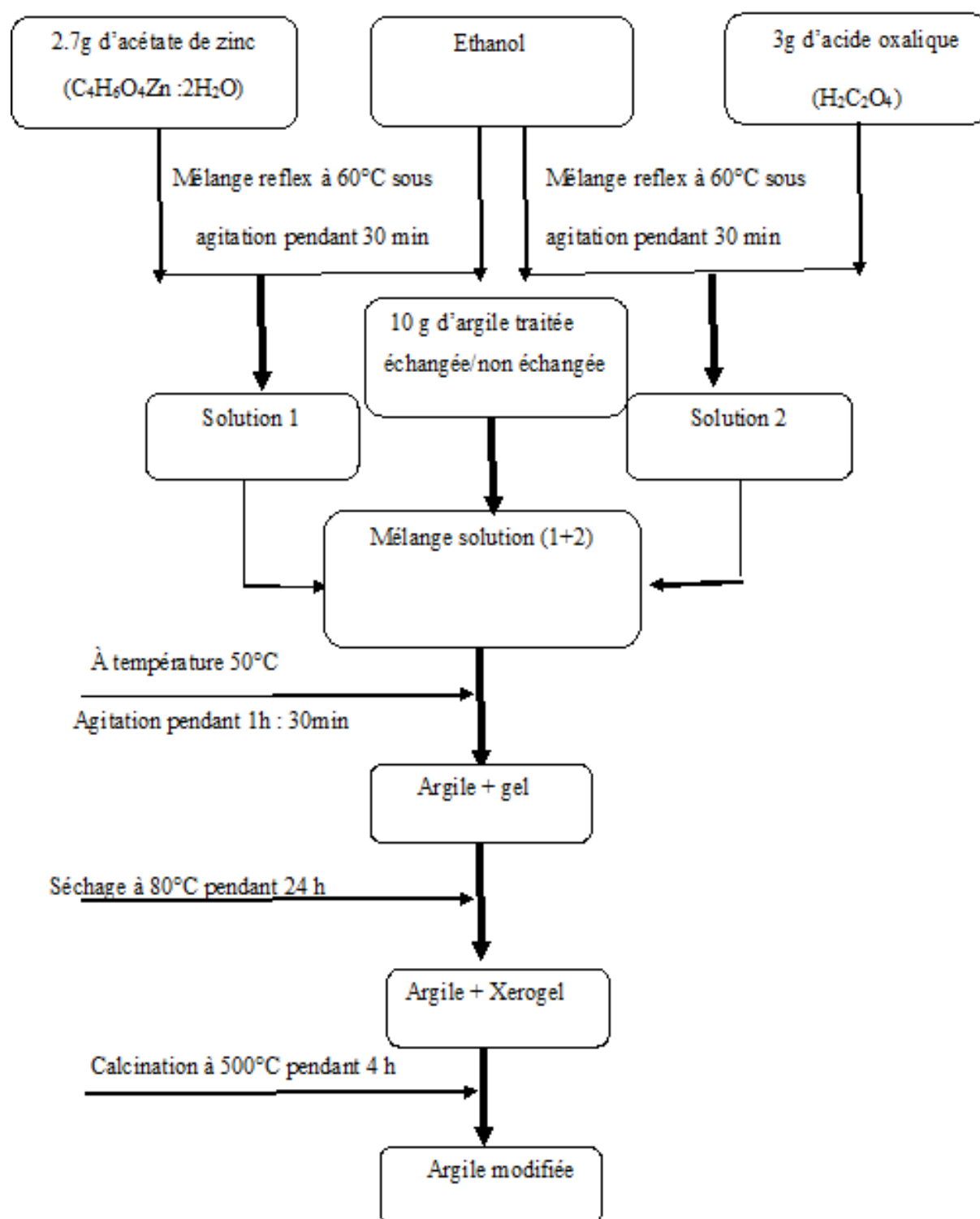


Figure I.23 : Protocole de la préparation de l'argile traitée non échangée /échangée modifiée par ZnO

5.2. Préparation de l'argile pontée par TiO_2

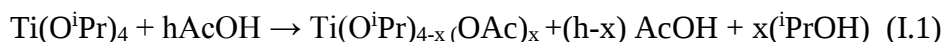
L'ensemble des préparations s'effectue sous hotte aspirante en raison de la toxicité du précurseur et du solvant. Le sol de TiO_2 est élaboré à partir du précurseur d'isopropoxide de titane. Le processus chimique de sol-gel s'effectue en plusieurs étapes :

1. On verse dans un bécher, sous agitation, 3.7 ml d'isopropoxide de titane : $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$.

2. on n'ajoute goutte à goutte 10.75 ml d'isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) afin de diluer le composé précédent.

3. Mixage pendant dix minutes.

4. Additionner 11.90 ml d'acide acétique (CH_3COOH) goutte à goutte afin de stabiliser l'isopropoxide de titane en le complexant. L'isopropoxide de titane ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) est alors hydrolysé par l'acide acétique (AcOH) de la façon suivante avec un rapport 1/h :



L'acide acétique permet la libération de la molécule d'eau par une réaction d'estérification avec l'isopropanol ($^i\text{PrOH}$) de manière progressive et homogène :



Les molécules d'eau sont nécessaires pour l'étape d'hydrolyse des molécules d'isopropoxide de titane.

5. On mélange durant dix minutes.

6. On verse 27.75 ml de méthanol (CH_3OH) afin d'obtenir un sol moins visqueux. Le méthanol offre plusieurs avantages. Le précurseur isopropoxyde de titane est bien soluble dans ce solvant. En plus, il est très volatile et s'élimine rapidement par évaporation.

7. la solution agitée pendant deux heures.

L'acide acétique joue un rôle important au niveau de la stabilité du sol. La valeur du rapport molaire 1/h est directement liée au changement de la durée de conservation. Ajouté en faible quantité, il permet d'obtenir un sol sa conservation pendant plusieurs mois. En excès, une trop grande quantité d'eau est générée (équation I.2). Or, l'isopropoxyde de titane est sensible à l'eau et une précipitation instantanée peut avoir lieu, aboutissant à l'instabilité du sol.

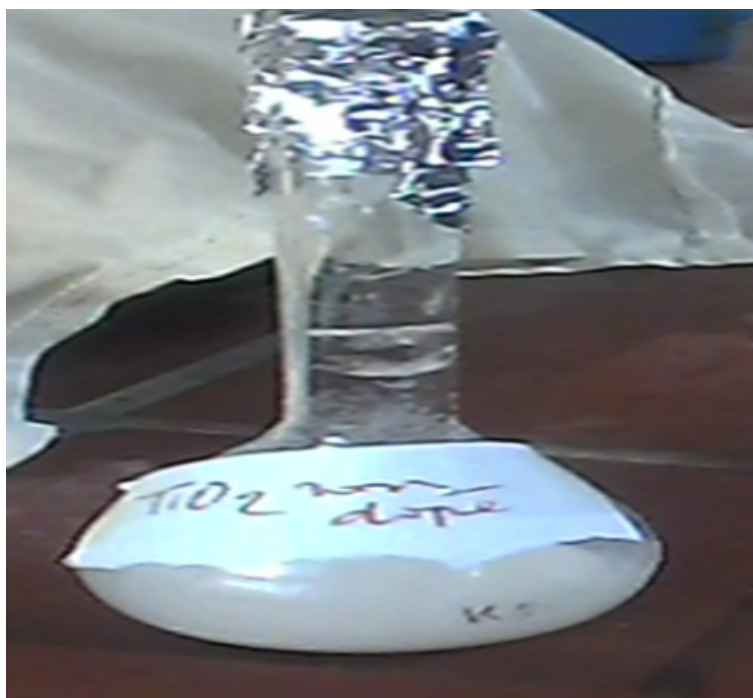


Figure I.24 : Solution de TiO_2 .

8. On verse les 10g d'argile traitée non échangé dans la solution de TiO_2 et laisse le mélange réactionnel à l'agitation pendant deux heures.



calcination
→



Figure I.25 : Solution TiO_2 dans l'argile.

Figure I.26 : Argile modifiée par TiO_2 traitée.

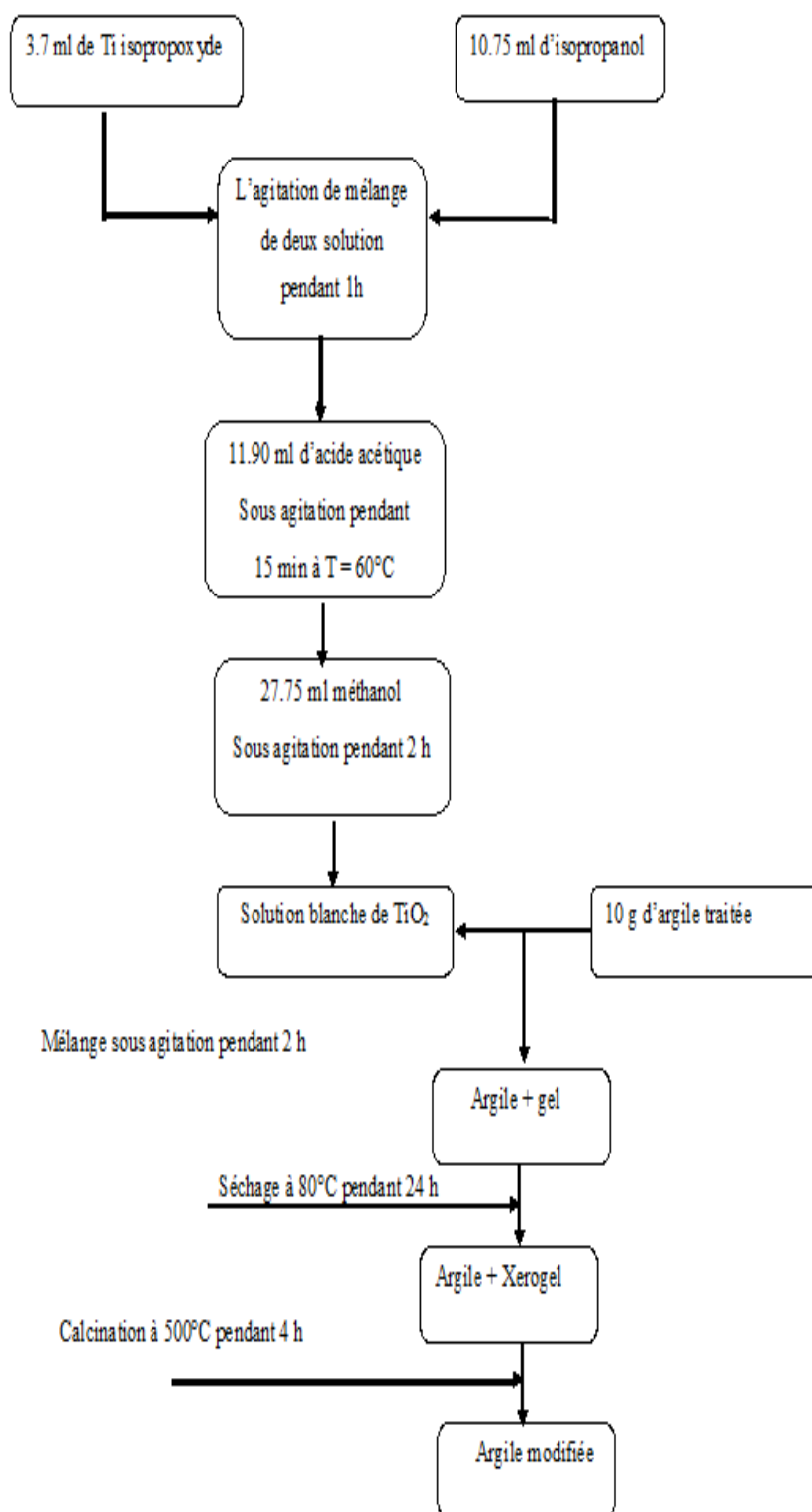


Figure I.27 : Schéma de la préparation de l'argile traitée modifiée par TiO_2 .

I.3. Etude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur l'argile brute et modifiée

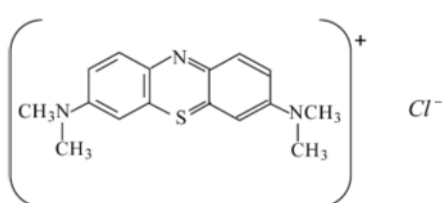
Cette partie portera sur l'étude de l'élimination de colorant cationique à savoir le bleu de méthylène sur des matériaux argileux modifiés.

I.3.1 Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant cationique [8] le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et du papier [9], il existe comme une poudre verte foncé sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [9]. Le plus courant c'est le trihydraté[10].

Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [11]. Le tableau résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau I.3. Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène [12].

Dénomination	Bleu de méthylène chlorure de tétraméthylthionine. Bleu basic 9 52015 (I.C)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
Pureté(%)	≥ 85
pH	5,9
pKa	3,8
λ_{max} (nm)	664

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citons quelques usages de ce composé [13] :

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- il accélère la réduction des méthémoglobines.
- un antiseptique, un antirhumatismal.
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.

Le bleu de méthylène peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux, son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes.

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Son spectre visible est donné par la figure I.25 [14].

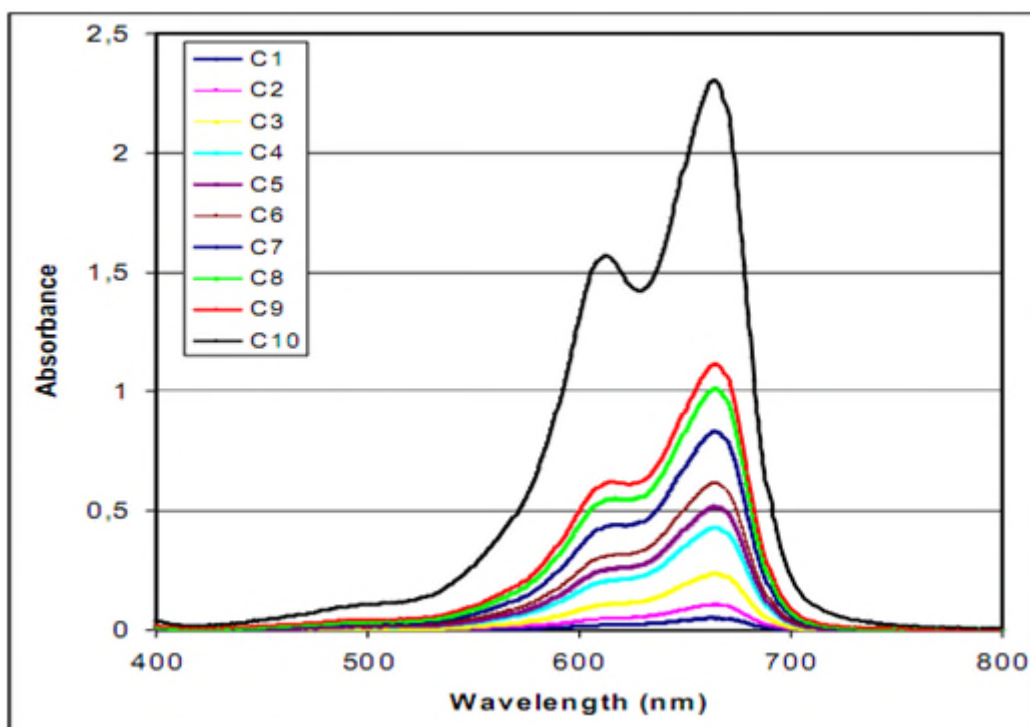


Figure I.28 : Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption de colorant par les fibres cellulosiques papetières : cas particulier de bleu méthylène [15].

I.3.2. Le protocole expérimental des expériences d'adsorption

La solution aqueuse de colorant étudiée a été préparée en tenant compte de leur solubilité par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée.

Préparation de la solution mère à ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) : (solution 1)

Dans une fiole de 500 ml on met 0.05g de bleu de méthylène et on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillé, sous l'agitation pendant 24 heures.

Solutions	Concentrations (mol/l)	Solutions diluées
Solution 2	$7,5 \cdot 10^{-5}$	50 ml de solution 1 + 50 ml de l'eau distillé
Solution 3	$7,5 \cdot 10^{-4}$	10 ml de solution 2
Solution 4	$3,7 \cdot 10^{-4}$	20 ml de solution 2
Solution 5	$2,5 \cdot 10^{-4}$	30 ml de solution 2

Tableau I.4 : Préparation des solutions diluées.

Dans une biche de 100 ml, on verse 20 mg d'adsorbant (argile traitée, argile échangée/non échangé dopé par ZnO, argile dopé par TiO₂) avec la solution diluée (à chaque fois une solution diluée sol 3, 4, 5). Le biche est mis sous agitation pendant 1 heure sous obscurité totale.



Figure I.29 : L'adsorption du bleu de méthylène par les différents adsorbants.

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane Millipore de type 0.2 µm Polypropylène. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (SERIAL NO SHIMADZU CORP, A107744 302160) spectrophotomètre UV/Visible. La longueur d'onde maximum d'absorption du BM est 662 nm. La quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_{eq}) / R$$

Avec :

C₀ : Concentration initial à t=0 en (mmol/L)

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en (mmol/L)

R : Masse de la poudre par unité de volume de solution en (g/L).

- [1] M. SASSI "Contribution à la rétention des micro-polluants minéraux contenus dans l'eau par la bentonite de M'ZILA". Thèse de magister. Université ibn khaldoun. Tiaret (2002).
- [2] J. Briant. Les phénomènes électriques aux interfaces. Pp.153-207 in : Phénomènes d'interface. Agents de surface. Principes et modes d'action. Editions Technip, Paris et l'Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison (1989), 340 pages.
- [3] F. Bergaya. Matériaux argileux ; structure, propriétés et applications. Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, (1990), 511-537.
- [4] J. Cenens, R. A. Schoonheydt. 1988 « Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36, 214-224 ».
- [5] Mohd. Rafatullah, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad. 2010 « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177, 70-80 ».
- [6] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman. 2009 « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164, 53-60 ».
- [7] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfiker, John M. D. Storey. 2012 « The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 8074-8082 ».
- [8] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa. 2006 « Pocket Atlas of Endodontics: staining the cavity with methylene blue. Thieme ».
- [9] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan. 2010 « Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162, 250-256 ».
- [10] T. M. Wilson. 1907 « On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19, 647-670 ».
- [11] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri. 2001 « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials* B84, 57-71 ».
- [12] Boualla N., Saad F. H., Hadj Hassan B., Derrich Z. et Benzian 2012. « Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. ScienceLib Editions Mersenne: V. 4, N° 120305, ISSN 2111-4706 ».
- [13] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam. 2011 « Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1, 69-72. 647-670 ».

- [14] Ghosh D. K.G. Bhattach aryya. 2002 « Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300. ».
- [15] T H E S E, _Sudarath VERA VONG ; Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption de colorant par les fibres cellulosiques papetières : cas particulier de bleu méthylène, 2008.

CHAPITRE IV
RÉSULTATS ET
DISCUSSION

I. Techniques de caractérisation

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont, la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier ***FTIR***, la diffraction des rayons X ***DRX***, la Spectroscopie UV-Visible. Nous allons discuter les résultats de la ***FTIR***, ***DRX***, ***UV-Visible*** par les différents adsorbants étudiés.

I.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux. [1] C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation (γ) avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire (δ) avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique.

Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance.

Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental [2].



Figure I.1 : Appareille de FTIR.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque Alpha Bruker piloté par un microordinateur, Au laboratoire de physique Science et technologie de l'université IBN KHALDOUN (Tiaret). Les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Préparation des échantillons :

-on mélange 90% de bromure de potassium (KBr) et 10% de notre poudre de l'argile étudiée, on le broie et sèche à température de 80°C pendant 20 min pour évaporation de l'eau.

-on fixe ce mélange sur une cellule qui sera pressée hydrauliquement sous une pression de deux fois 40 KN et la dernière une pression de 80 KN.



Figure I.2 : Schéma d'une pastilleuse.

-On obtient une pastille à faible épaisseur (0.5 à 2 nm)



Figure I.3 : Schéma des pastilles de l'échantillon d'argile et KBr.

On rappelle que la spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées [3].

Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux. Un certain nombre de travaux ont été effectués sur l'analyse minérale quantitative des argiles par spectroscopie infrarouge. Les investigations spectroscopiques vibrationnelles fournissent des informations utiles sur les caractéristiques d'hydratation, les cations inter couches et la teneur en humidité dans les argiles [4].

Les spectres FTIR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Alpha Bruker (I. Rouge) dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les figures I.4, I.5, I.7, I.6, I.7, I.8 représentent respectivement, les spectres des argiles non traitée, traitée, traitée pontée par ZnO, traitée échangée pontée par ZnO et traitée pontée par TiO_2

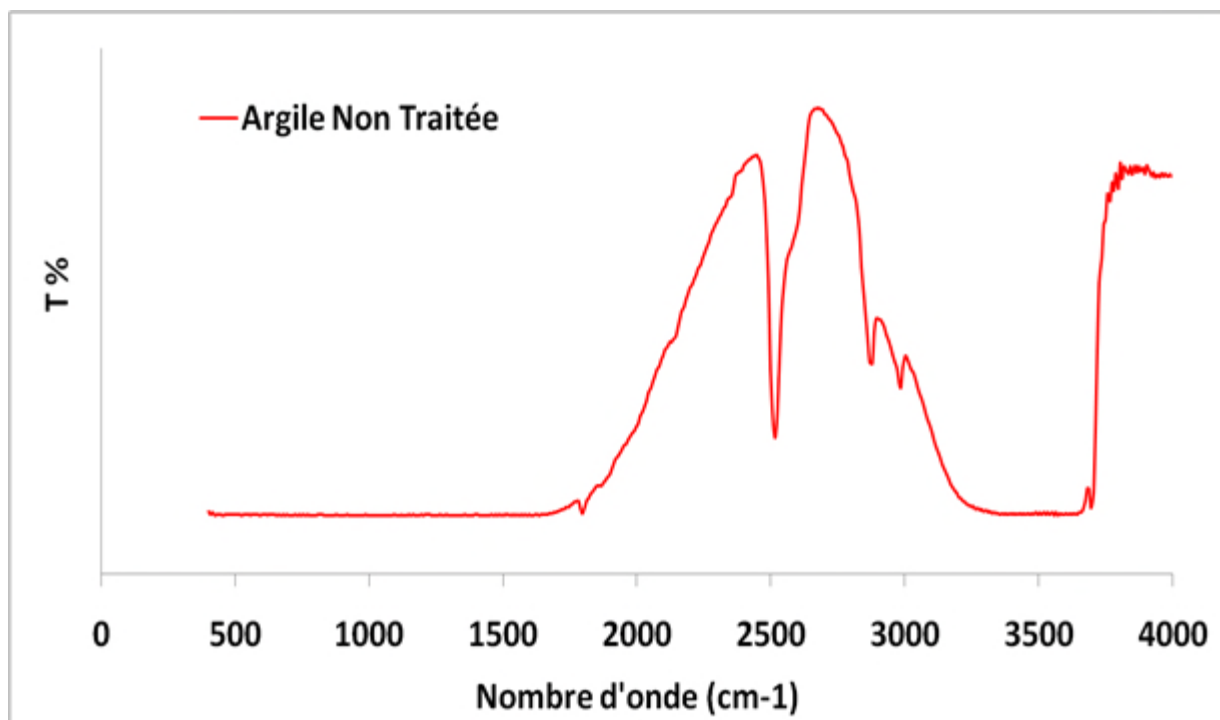


Figure I.4 : Spectre FTIR de l'argile non traitée (A1).

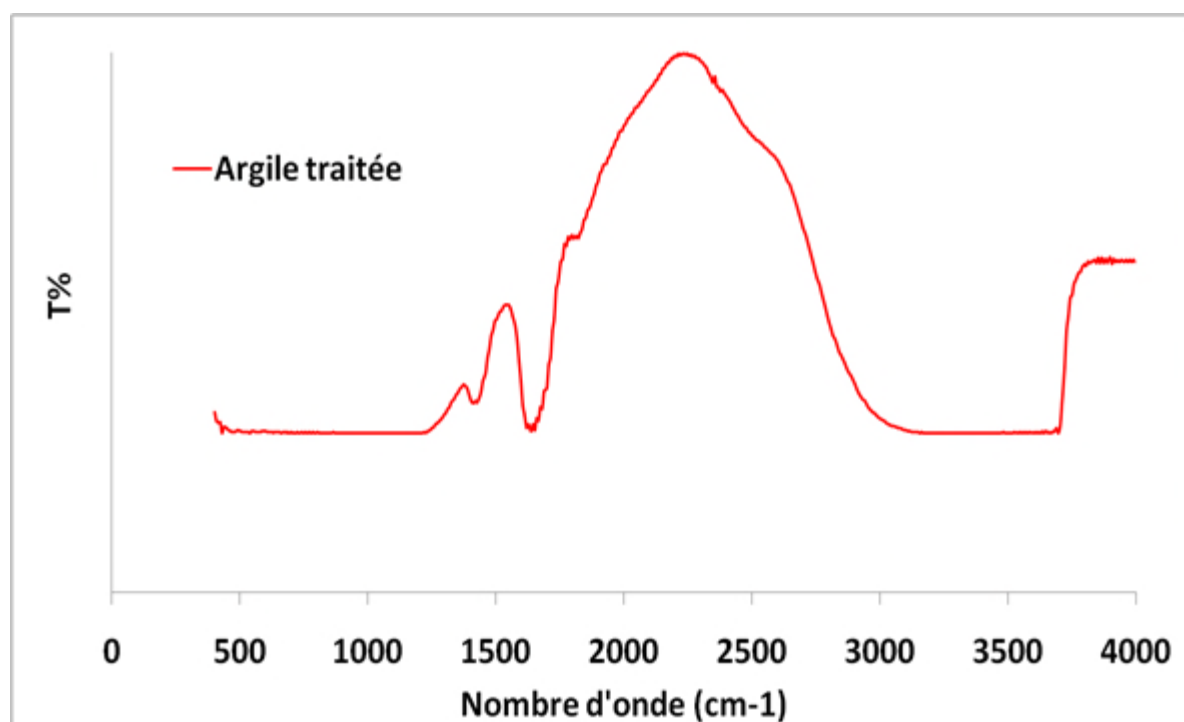


Figure I.5 : Spectre FTIR de l'argile traitée (A2).

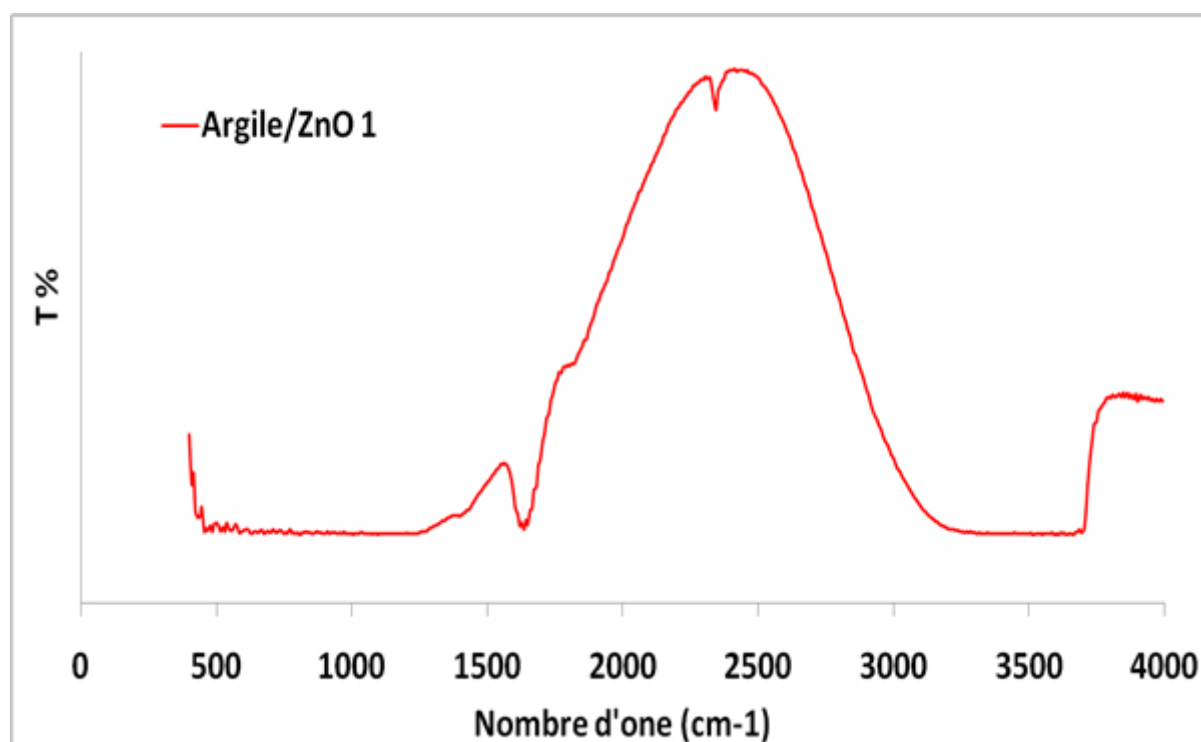


Figure I.6 : Spectre FTIR de l'argile traitée pontée par ZnO (AZ1).

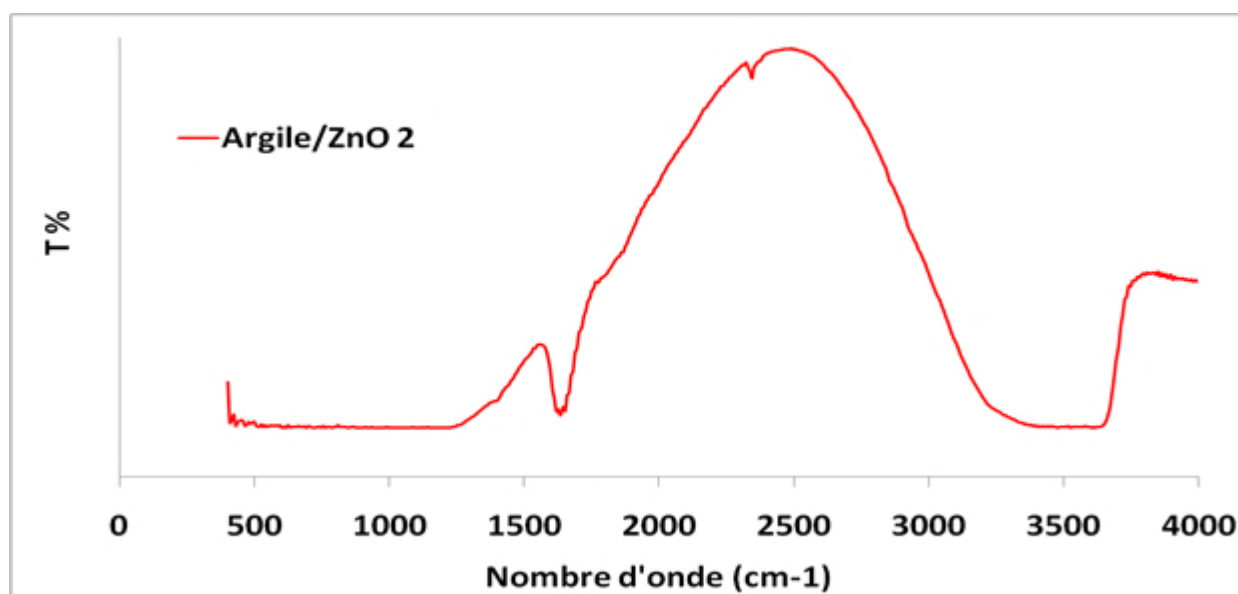


Figure I.7 : Spectre FTIR de l'argile traitée échangée pontée par ZnO (AZ2).

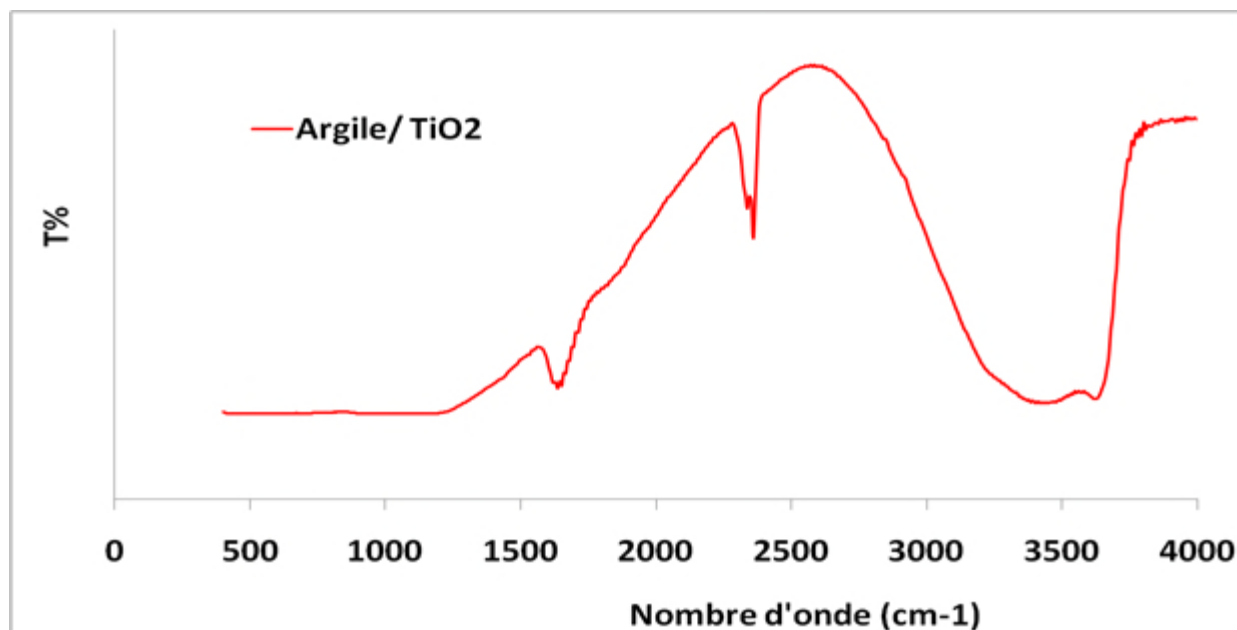


Figure I.8 : Spectre FTIR de l'argile traitée pontée par TiO_2 (ATi).

L'ensemble des spectres sont caractérisés par deux bandes très larges :

La première de 3226 à 3688 cm^{-1} représente une bande de vibration des OH liés à l'aluminium octaédrique, groupements hydroxyles de la kaolinite [5].

La deuxième bande est située entre 1000 et 400 cm^{-1} correspond aux modes d'élongation et de déformation des liaisons Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al, Al-OH [6].

A noter la présence d'un pic à 1622 cm^{-1} est attribué à la vibration de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets, alors que le pic localisé à 1400 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-O, du groupement CO_3^{2-} , bande caractéristique de la calcite dont les harmoniques sont observées à 2980 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} et 2510 cm^{-1} sur le spectre de l'argile non traitée (figure I.5) et qui disparaissent sur le reste des spectres, cette absence peut être justifiée par la décomposition totale de ces groupements après le traitement subi par les matériaux [7.8].

La présence de certains minéraux argileux à structure cristalline dans les échantillons des argiles pontées est confirmée par la bande du domaine $\nu = 2320 - 2340 \text{ cm}^{-1}$, cette bande devient plus intense dans le cas de l'argile pontée par TiO_2 . Cette situation est due au traitement thermique du matériau lors de la synthèse des oxydes [9].

I.2. La diffraction des rayons X (DRX)

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 [10,11] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots I-1$$

Avec

λ : la longueur d'onde du faisceau incident .

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans {hkl} qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires d_{001} et les plans hkl correspondants. L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à poudre, Les enregistrements sont sur un intervalle de valeurs d'angle 2θ variant de 5 à 90 degrés.

Afin d'identifier la nature des phases minérales cristallisées présentes dans notre argile et confirmer son intercalation, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées au laboratoire de synthèse et catalyse à l'université de Tiaret à l'aide d'un diffractomètre Riga Ku MINIFLEX 600.

Les échantillons élaborés sont préalablement séchés, broyés, est placés sur un porte échantillon dans l'appareil de diffraction, puis ils sont soumis à un faisceau de rayons X. le faisceau est diffracté suivant un angle de réflexion θ . Les résultats de diffraction des rayons X traduits par le diffractogramme de l'argile non traitée présenté (figure I.9) montrent que les minéraux argileux dans les échantillons sont kaolinite ($d(001) = 7,16 \text{ \AA}$), illite ($10 \text{ \AA}$), et chlorite ($14 \text{ \AA}$). Aucune phase smectite discrète n'est présente dans l'échantillon. Le diffractogramme marque aussi la présence d'une quantité importante de quartz (SiO_2) et de la calcite (CaCO_3) [12].

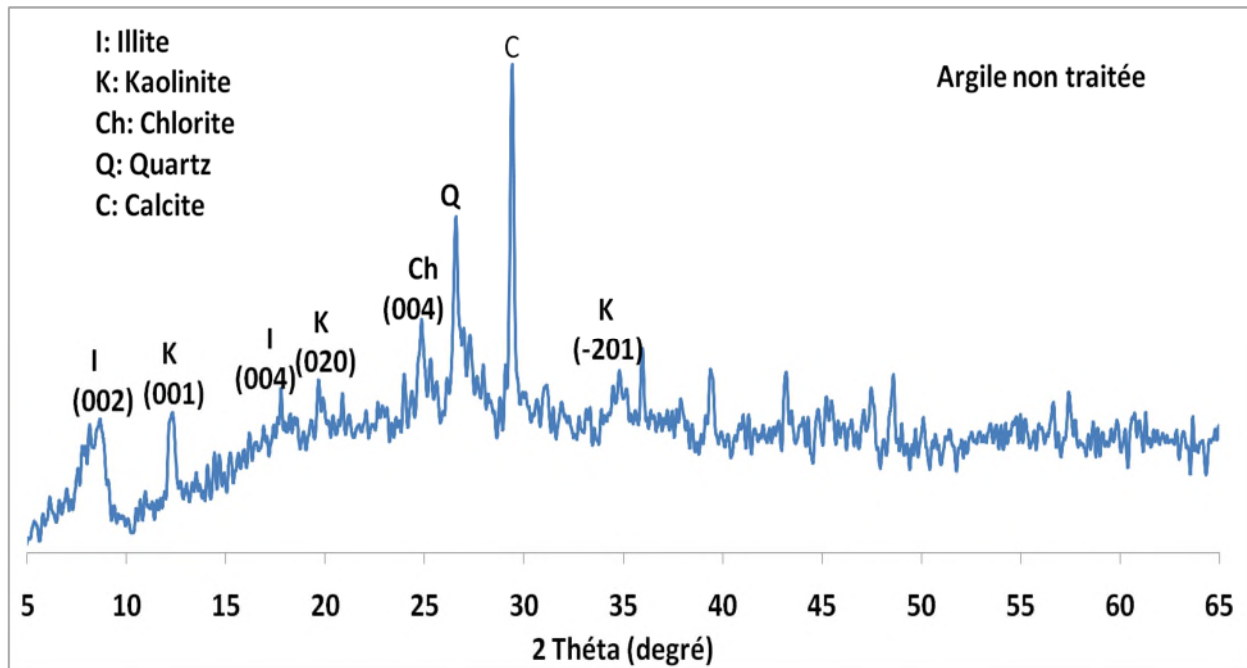


Figure I.9 : Spectre DRX de l'argile non traitée.

Le spectre de l'argile traitée (figure I.10) révèle la disparition des raies caractéristiques des carbonates. Ceci est dû à l'élimination de la calcite par les différents traitements chimiques que nous avons effectués sur notre argile avant sa modification.

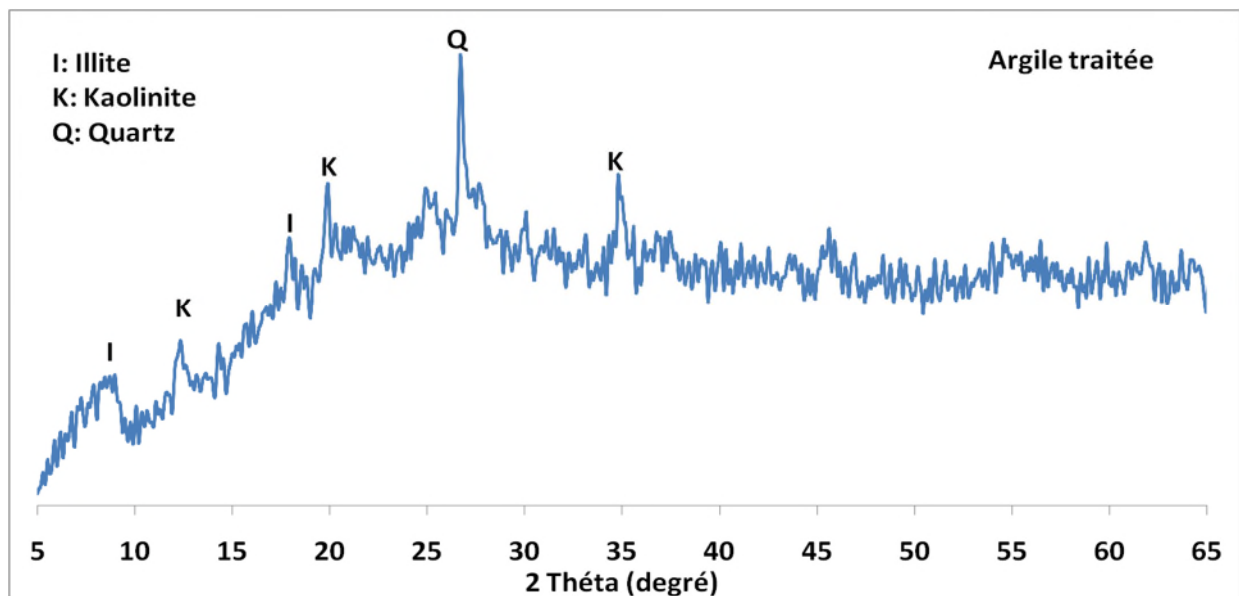


Figure I.10 : Spectre DRX de l'argile traitée.

La disparition des réflexions caractéristiques de la kaolinite (d_{001}) dans les spectres des argiles intercalées (figures I.11-12) est due au traitement thermique de ces matériaux lors de la synthèse des oxydes (ZnO et TiO₂) car la kaolinite est en phase de réorganisation constituant la métakaolinite [13.14] avec diffusion des ions de calcium et de magnésium dans celle-ci [15], L'identification des minéraux argileux est obtenue grâce au déplacement de la raie principale d_{001} sous l'action de certains traitements particuliers [16.17]. Nous avons remarqué aussi des réflexions caractéristiques des phases d'oxyde de zinc et de dioxyde de titane (anatase).

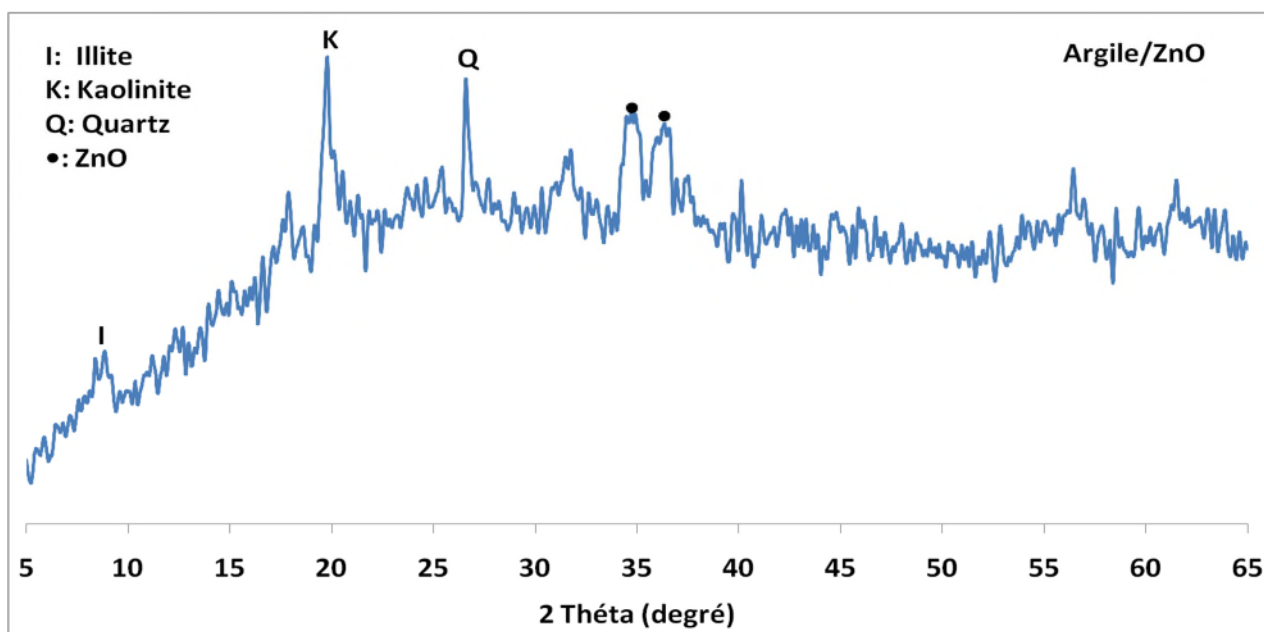


Figure I.11 : Spectre DRX de l'argile traitée pontée par ZnO.

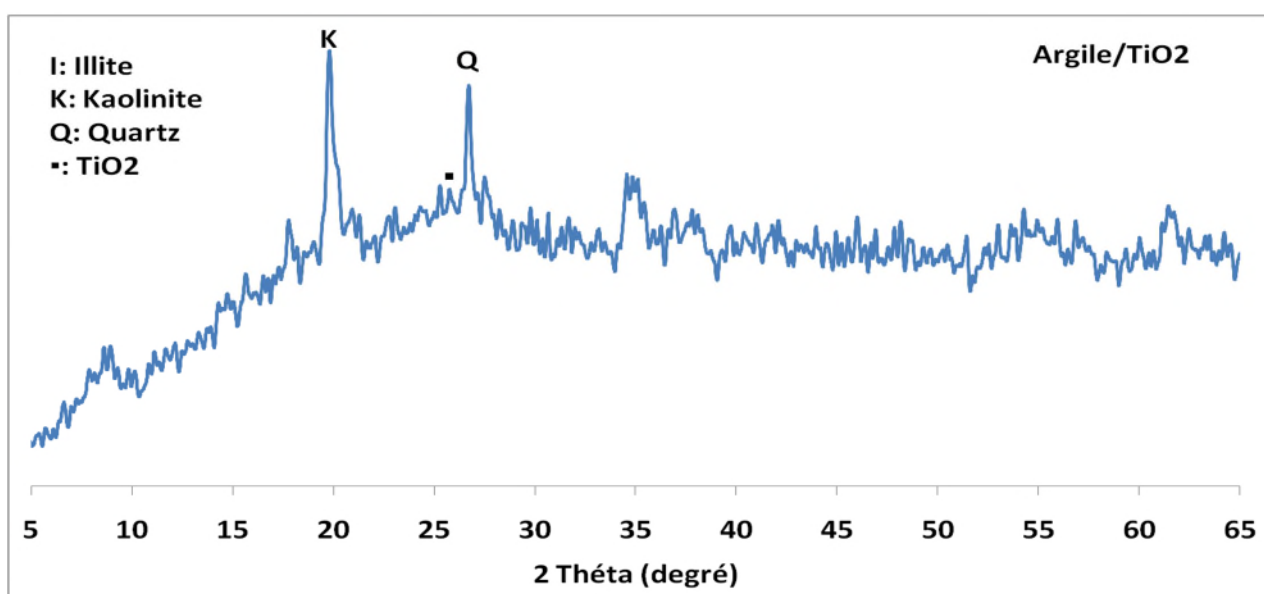


Figure I.12: Spectre DRX de l'argile traitée pontée par TiO₂.

I.3. Spectroscopie UV visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante. Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation, elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [18].



Figure I. 13 : Appareille de UV-Visible.

Le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident. Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration), l'expression de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$A = \ln I / I_0 = \epsilon \cdot C \cdot L$$

Avec:

A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

L : Longueur de la cuve, dans notre cas $L = 1\text{cm}$;

C : Concentration de l'espèce à doser.

I.3.1. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé adsorbant et le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption ».

I.3.2. Adsorption du bleu de méthylène

Nous avons étudié l'adsorption du bleu de méthylène par les différents matériaux préparés à base d'argile locale, le choix a été porté sur le bleu de méthylène, d'une part pour son caractère polluant et nocif sur l'environnement et d'autre part, le bleu de méthylène constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance de matériaux adsorbants préparés au laboratoire.

Le colorant étudié est utilisé en produit commercial non purifié afin que les résultats soient les plus proches que l'on pourrait obtenir sur un effluent industriel.

Tous les essais ont été réalisés en régime statique suivant un même protocole expérimental. Une quantité définie des matériaux adsorbants préalablement séché, est agitée (agitation magnétique) dans 10,20 et 30 ml de solutions aqueuses de colorant de concentration $7,5 \cdot 10^{-5}$ en absence de la lumière sur une durée de 1 heure. Au bout de 60 min, Les solutions ont été filtrées et analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible (SHIMADZU CORP, A107744) par un balayage spectral, entre 400 et 800 nm. Les résultats obtenus sont donnés par les spectres représentés sur les figures : I.15- 16-17.

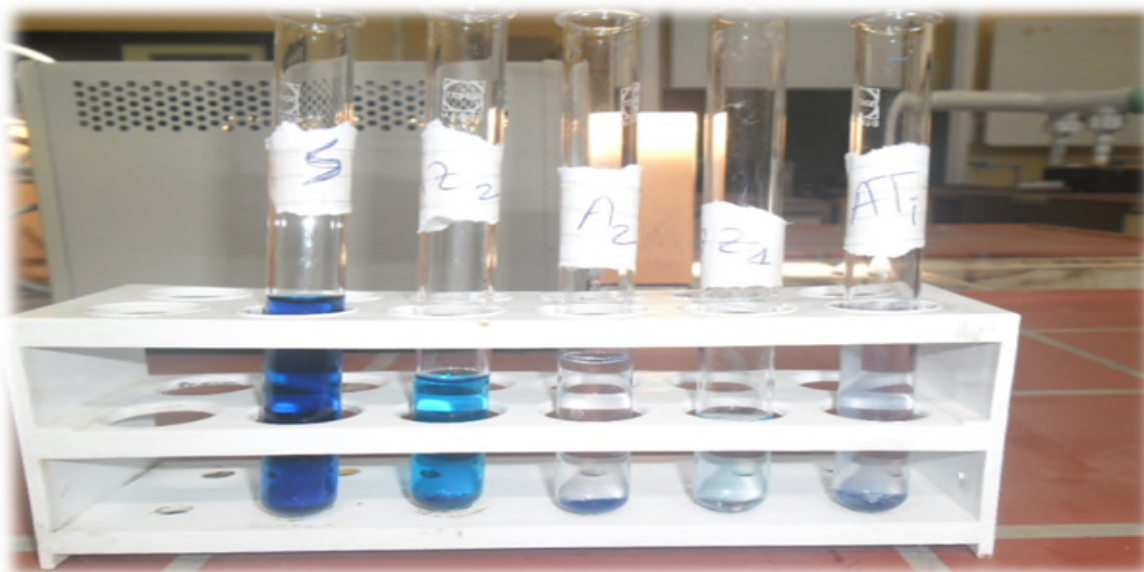


Figure I. 14 : Décoloration des solutions du BM par les différents matériaux.

Les spectres d'absorption de la solution du bleu de méthylène (concentration initiale : $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, 10 ml, 20 ml et 30 ml) avec L'argile traitée (A2), Argile traitée modifiée par ZnO (AZ1), Argile traitée échangée et modifiée par ZnO (AZ2) et l'argile traitée modifiée par TiO_2 (Ati) (0,005 g) sous agitation sont représentés sur les figures suivants :

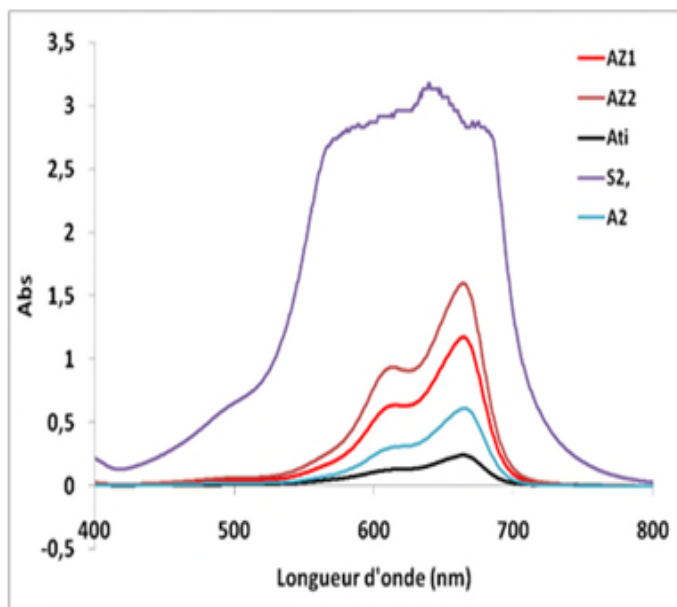


Figure I.15 : Courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde (10 ml).

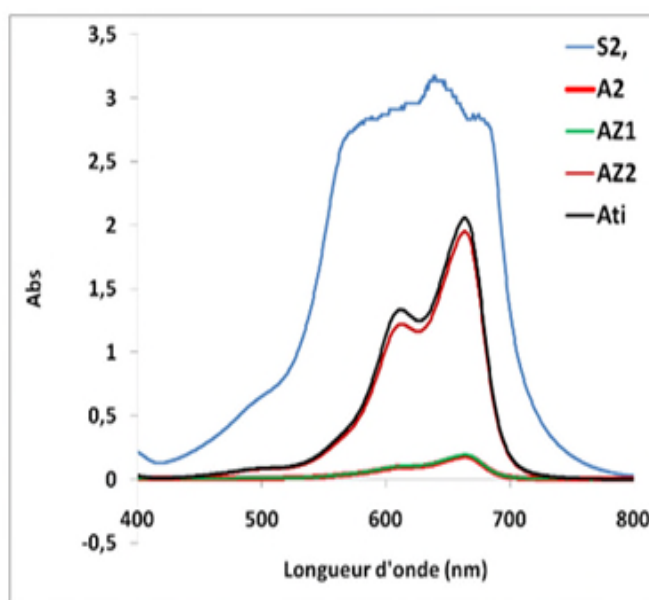


Figure I.16 : Courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde (20 ml).

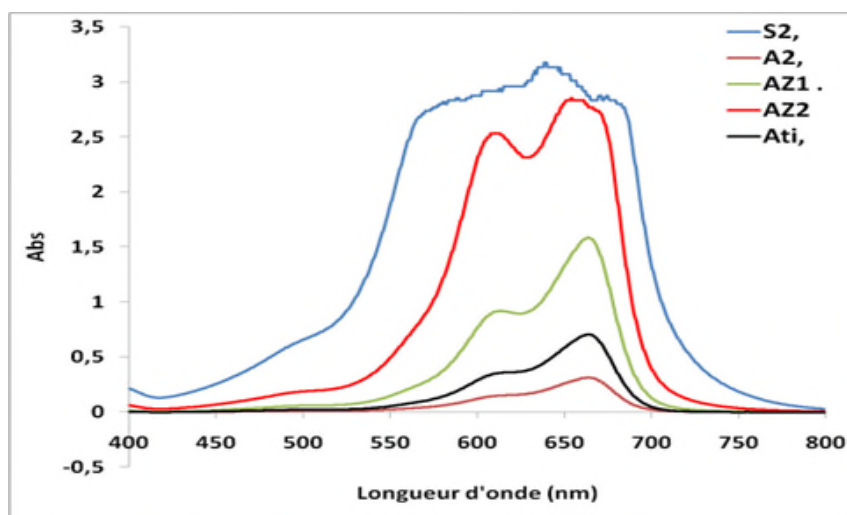


Figure I.17 : Courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde (30 ml).

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (200–800 nm) nous a permis de déduire Abs max du colorant.

Le tableau ci-dessous résume les valeurs des Abs max du colorant.

adsorbant	S2	A2	AZ1	AZ2	ATi
Abs max de 10 ml	3,01	0,612	1,462	1,597	0,302
Abs max de 20 ml	3,01	0,384	2,301	2,767	1,326
Abs max de 30 ml	3,01	0,195	0,195	2,197	2,06

Tableau I.1 : Les valeurs de l'absorbance maximale des adsorbats.

L'ensemble des spectres montrent que l'argile traitée en générale est très efficace du moment que la quantité du colorant a été presque éliminée. Nous avons aussi enregistré une baisse de la capacité d'adsorption de l'argile après modification.

RÉFÉRENCE
BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis.2006 « Polymer Degradation and Stability, 91, p.1064-1070 ».
- [2] Thomas. N. W.2008 « The Physics of selecting ball clays. Ceramic Forum International/Ber. DKG, vol. 85, n°3, p. 29-40 ».
- [3] Omar Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse (2003).
- [4] Bhaskar J. Saikia, Gopalakrishnarao Parthasarathy, Fourier Transform Infrared Spectroscopic haracterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India; J. Mod. Phys., 2010, 1, 206-210
- [5] Mohammad A. Qtaitat , Ibrahim Naji Al-Trawneh, Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy ; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy ; 61 (2005) 1519–1523.206-210
- [6] Soukaina Haffane, Ouafae Achak, Tarik Chafik, Etude de l'effet de purification et de modification d'une argile locale sur les propriétés structurales et texturales, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2) (2016) 525-530
- [7] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, H. Amrib, F. Figueras., C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC. Chimie : Chem, 4 (2001) 67.
- [8] Floarea Manea, Michel Troquet, Lazar Avram; Analyse de certains minéraux argileux utilisés à la préparation des fluides de forages écologiques. Scientific study and research, Vol 3 (2006).
- [9] Brindley,G.W.and G.Brown.1980 « Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5.Mineralogical Society, London».
- [10] Guinier. A.1964 « Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunned, Paris, 740p ».
- [11] Farmer.V.C.1974 « The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4, London ».
- [12] H. Ouasif, S. Yousfi, M. L. Bouamrani, M. Talbi T. Ainane, M. El Kouali, COMPARATIVE Study of adsorption of méthylène blue in two natural materials; Phys. Chem. News 58 (2011) 01-05
- [13] K. Sumi, Y. Kobayachi, & E. Kato, "Synthesis and sintering of cordierite from kaolinite and basic magnesium carbonate". J. Ceram. Soc. Jp, 1998, 106, 89–93.
- [14] Y. Kobayachi, K. Sumi, & E. Kato, "Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives". Ceram. Inter, 26, 739-743, 2000

- [15] K. Traoré, T. S. Kabré, P. Blanchart, "Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix». *Cerm Int*, 29, 377-383, 2003.
- [16] Gillot, E. Jack: *Clay Engeneering geology*. John Wiley & Sons, Inc (1984).
- [17] GRIM R. E, *Clay Mineralogy*, Mc Graw-Hill, New York, 2nd Edition., 596 p, (1968)
- [18] Farmer.V.C.1974 « The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4, London ».

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Conclusion générale

L'utilisation de ressources naturelles renouvelables, de faible coût et disponibles en grandes quantités, permet de développer un produit ayant un impact réduit sur l'environnement. Les argiles sont des matériaux peu onéreux et facilement accessibles qui présentent d'excellentes propriétés d'échanges de cations et qui peuvent être utilisées pour adsorber des polluants organiques ou inorganiques contenus dans les eaux.

Notre travail porte essentiellement sur la valorisation d'une argile locale provenant d'un gisement situé dans la région de la ville de Tiaret (localité de Rahouia) afin de préparer des matériaux qui seront utilisés à des fins environnementales.

Ainsi, dans notre étude nous commençons par traiter l'argile physiquement puis chimiquement afin d'éliminer toutes les impuretés comme le quartz, la calcite et la matière organique.

L'argile traitée obtenue a été utilisée comme matrice pour l'élaboration des argiles intercalées par l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane, synthétisé in situ par procédé sol-gel.

Les données minéralogiques obtenues par diffraction des rayons X montrent que les phases cristallines majeures associées aux minéraux argileux brute et traité sont la kaolinite, l'illite et le chlorite en plus du quartz considéré comme impureté. Alors que les diffractogrammes des argiles intercalées affichent des réflexions caractéristiques de phases cristallisées de ZnO et TiO₂. Ces résultats ont été aussi confirmés par infrarouge.

Enfin, les matériaux élaborés ont été testés comme adsorbant par l'élimination du bleu de méthylène choisi comme polluant hydrique. Les résultats de cette étude ont montré une certaine efficacité d'adsorption dans l'ensemble.

Cette étude reste incomplète puisque ces matériaux seront par la suite utilisés comme photocatalyseurs dans le domaine de traitement des eaux.

ANNEX

L'acide acétique ou acide éthanoïque est un simple acide carboxylique avec une chaîne carbonée théorique en C2, analogue à l'éthane, de masse molaire 60 g/mol et de formule chimique brute $C_2H_4O_2$ ou développée CH_3COOH .

Formule brute: CH_3COOH

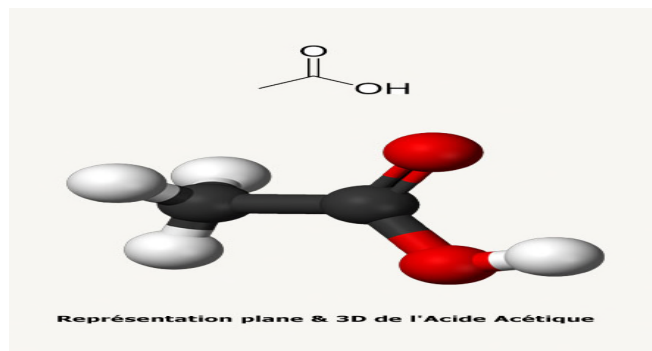
Densité : 1,05 g/cm³

Masse molaire : 60,05 g/mol

Température de fusion : 16,64 °C

Point d'ébullition : 118 °C

Nom IUPAC : Acetic acid



L'acétate de sodium est un composé de formule CH_3COONa . Il est soluble dans l'eau et constitue une bonne source d'ions acétate. Sa solution aqueuse est basique en raison de la réaction : $CH_3COO^- Na^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + HO^- Na^+$.

Ce composé est utilisé pour faire des expériences simples de solutions aqueuses sursaturées.

Formule brute : $C_2H_3NaO_2$

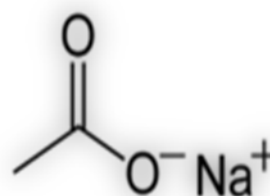
Densité : 1,52 g·cm⁻³

Masse molaire : 82,0338 g/mol

Température de fusion : 324 °C

Point d'ébullition : 122 °C

Nom IUPAC : Éthanoate de sodium



Acide chlorhydrique : Composé chimique concentré ou dilué, noté HCl aqueux se présente essentiellement sous forme d'une solution aqueuse contenant les solutés ioniques suivants

Formule brute : HCl

Densité : 1,19 g·cm⁻³

Masse molaire : 36,46094 g/mol

Température de fusion : -30 °C

Point d'ébullition : 48 °C

Nom IUPAC : Chlorane, Hydrogen chloride

L'eau oxygéné :

Le peroxyde d'hydrogène est un composé chimique de formule H_2O_2 . Sa solution aqueuse est appelée eau oxygénée. Elle est incolore et légèrement plus visqueuse que l'eau. Wikipédia

Formule brute : H_2O_2

Densité : 1,45 g/cm³

Masse molaire : 34,0147 g/mol

Point de fusion : -0,43 °C

Point d'ébullition : 150,2 °C

Nom IUPAC : hydrogen peroxide

Chlorure de sodium

Formule brute : NaCl

Densité : 2,163 g·cm⁻³

Masse molaire : 58,443 g/mol

Point de fusion : 801 °C

Point d'ébullition : 1 465 °C

Nom UICPA : chlorure de sodium

L'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn : 2H_2O$)

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique

La formule brute : $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$

Densité : 1,735 g/ml à 20°C

Masse molaire : 209,38 (g/mole)

Point de fusion : 237°C

Éthanol

Formule brute : C_2H_6O

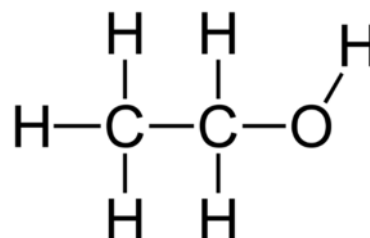
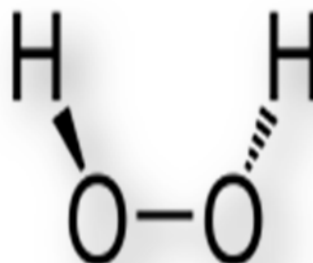
Densité : 789 kg/m³

Masse molaire : 46,06844 g/mol

Point de fusion : -114 °C °C

Point d'ébullition : 78,37 °C

Nom UICPA : Éthanol



Acide oxalique :

Formule brute : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

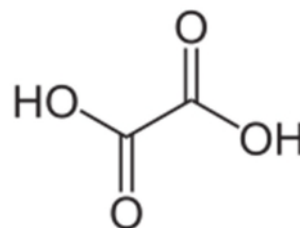
Densité : $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Masse molaire : $90,0349 \text{ g/mol}$

Point de fusion : $182 \text{ }^\circ\text{C}$

Point d'ébullition : $160 \text{ }^\circ\text{C}$

Nom UICPA : Acide éthanedioïque



Isopropoxide de titane :

Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$

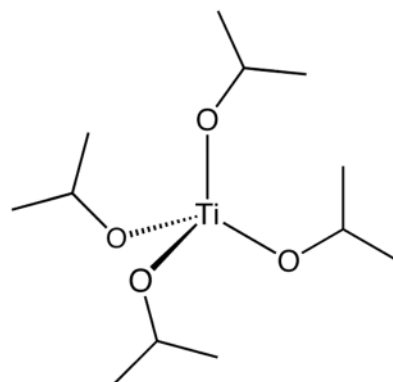
Densité : $0,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Masse molaire : $284,215 \text{ g/mol}$

Point de fusion : $17 \text{ }^\circ\text{C}$

Point d'ébullition : $232 \text{ }^\circ\text{C}$

Nom UICPA : Titanium isopropoxide



Isopropanol :

Formule brute : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

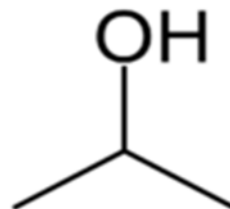
Densité : $0,78505 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Masse molaire : $60,095 \text{ g/mol}$

Point de fusion : $-88,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Point d'ébullition : $82,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Nom UICPA : Propan-2-ol



Méthanol (CH_3OH)

Formule brute : CH_4O

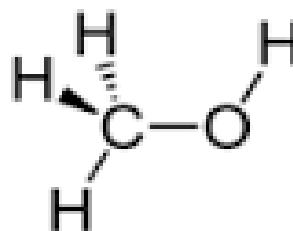
Densité : $0,7910 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Masse molaire : $32,0419 \text{ g/mol}$

Point de fusion : $-98 \text{ }^\circ\text{C}$

Point d'ébullition : $65 \text{ }^\circ\text{C}$

Nom UICPA : Méthanol



RÉSUMÉ

Résumé

L'argile pontée présente des propriétés importantes telles qu'une grande capacité d'échange cationique et une remarquable adsorption. Ce travail concerne l'étude de la valorisation d'une argile très abondante, le pontage de l'argile par l'insertion d'espèces chimiques inorganiques entre les feuillets a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. De nombreux travaux ont été introduits pour obtenir des propriétés voisines de celles des charbons actifs.

L'argile en question a subi plusieurs traitements physiques et chimiques avant d'être modifiée par les oxydes ZnO et TiO₂ synthétisés par procédé Sol-gel.

Les matériaux élaborés ont été caractérisés par diffraction aux rayons X et infrarouge. La capacité d'adsorption des matériaux élaborés, a été testée par l'élimination de bleu de méthylène en solution aqueuse choisie comme polluant.

Les résultats obtenus, montrent bien que la capacité d'adsorption de ces matériaux reste inférieure à celle de l'argile traitée non modifiée.

Mots clés : Argiles pontées, oxyde de zinc, dioxyde de titane, sol-gel, bleu de méthylène.

Abstract

Clay deck has important properties such as high cation exchange capacity and a remarkable adsorption. This work concerns the study of the valuation of an abundant clay, bridging the clay by the insertion of inorganic chemical species between the sheets has attracted the interest of many researchers. Many works have been introduced for properties similar to those of active carbon.

The clay in question was treated by different technical and modified ZnO and TiO₂, oxides were synthesized by sol-gel method. The materials developed were characterized by several techniques (FT-IR, DRX), the adsorption capacity of the materials developed, was tested by the elimination of methylene blue in aqueous solution chosen as a pollutant.

The results obtained show that the adsorption capacity of these materials is lower than that of the treated clay unmodified.

Keywords: clays, pillared clay, zinc oxide, titanium dioxide, sol-gel, methylene blue.

الملخص

المواد المعدلة لها خصائص هامة مثل القدرة العالية على تبادل الايونات الموجبة مع قدرة عالية للامتصاص. هذا العمل يتعلق بدراسة القيمة الكبيرة للطين، تعديل الطين يتم بإدخال الأنواع الكيميائية الغير عضوية بين الطبقات حيث جذب اهتمام العديد من الباحثين وقد قدم العديد من الأعمال للحصول على مواد ذات خواص قريبة من خواص الفحم المنشط الطين تعالج بتقنيات مختلفة فزيائية وكيميائية قبل تعديلها بإضافة أكسيد الزنك وثاني أكسيد التيتان، ويتم تركيبه بعملية Sol-gel.

يتم دراسة خصائص المواد المحضرة بتقنيات متعددة (DRX,FTIR)، نجرى قدرة الامتصاص لهذه المواد بتقليص أزرق المثيلي الموجود في المحلول المائي، المختار كملوث.

النتائج المتحصل عليها توضح أن قدرة امتصاص هذه المواد تبقى أقل من قدرة امتصاص الطين المعالجة غير المعدلة. **الكلمات المفتاحية:** الطين، الطين المعدلة، أكسيد الزنك، ثاني أكسيد التيتان، المحلول الهلامي، أزرق المثيلي.
