

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم

Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem



قسم الكيمياء

Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master  
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie**

**Thème**

**Elaboration et caractérisation  
De matériaux Polymériques  
super absorbants**

**Présenter par : M<sup>elle</sup> KILALI Leila**

**Devant le jury composé de :**

<b>Président</b>	BOURAADA	Université de Mostaganem
<b>Examineur</b>	HARRATS Charef	Université de Mostaganem
<b>Encadreur</b>	HARRANE Amine	Université de Mostaganem

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017**

## Résumé :

Au cours de cette étude, l'objet de notre travail était de faire une étude comparative de comportement de gonflement des mélanges PSA/Mmt-Na dans différentes solutions aqueuses. Le comportement de gonflement des mélanges PSA/Mmt-Na obtenu dans l'eau distillée est plus important que celle obtenu dans la solution aqueuse de BM et dans la solution acide.

Le dosage quantitatif des fonctions carboxylates et carboxylique de polymère super absorbant commercial a révélé qu'un gramme de produit commerciale contient 3.44 milli-moles de fonction carboxylate de sodium et 2.40 milli-moles de fonction carboxylique, le rapport des fonctions carboxylique/carboxylate égale  $2.40/3.44 = 0.70$ .

# SOMMAIRE

**Dédicaces**

**Remerciements**

**Sommaire**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Liste des abréviations**

**Introduction générale .....01**

**Chapitre I: Généralités sur les PSA, les argiles, les nano-composites polymères/montmorillonite**

**I. Introduction.....02**

**II. Généralités sur les polymères.....02**

II.1 Définition d'un polymère .....02

II.2 Classification des polymères .....02

II.3 Caractéristiques d'un polymère.....03

II.4 Historique des polymères super absorbants .....04

II.5 Définition des polymères super absorbants.....05

II.6 Synthèse de polymère super absorbant.....05

II.7 Le polyacrylate de sodium.....06

II.8 Les applications des polymères super absorbants.....07

**III. Généralités sur les argiles.....07**

III.1 Origine.....	07
III.2 Définition.....	08
III.3 classification des argiles .....	08
III.4 La bentonite .....	09
III.5 La Montmorillonite et sa structure cristalline .....	09
III.6 Propriétés de la bentonite.....	11
III.6.1 Propriété de gonflement.....	11
III.6.2 La capacité d'échange cationique.....	11
III.6.3 Colloïdalité.....	11
III.6.4 Propriété d'adsorption.....	11
III.7 Purification de l'argile naturelle.....	11
III.7.1 Elimination des impuretés.....	12
III.7.2 Récupération de la fraction argileuse par sédimentation.....	12
III.8 Domaine d'application des argiles.....	13
<b>IV. Généralité sur les nano composites.....</b>	<b>13</b>
IV.1 Les nano-composites naturels.....	13
IV.2 Les nano-composites synthétiques historiques.....	14
IV.3 De micro-composite à nano-composite.....	15
IV.4 Classifications.....	15
IV.4.1 Définition.....	15
IV.4.2 Classification des nano-composites suivant la matrice.....	15
IV.5 Les différents types des composites argile/polymère.....	16
IV.5.1 Micro-composite.....	16

IV.5.2 Nano-composite intercalé.....	16
IV.5.3 Nano-composite exfolié.....	16
IV.6 Les méthodes de préparation des nano-composites argiles-polymère.....	17
IV.7 Avantages et application des nano-composites.....	17
IV.8 Les limites des nano-composites.....	18
IV.9 Les nano-composites de type PSA/Mmt-Na.....	18
 <i>Chapitre II :</i> Elaboration et caractérisation de PSA, Mmt-Na , et les nano-composites PSA/Mmt-Na	
<b>I. Introduction.....</b>	<b>19</b>
<b>II. Caractérisation de polymère super absorbant.....</b>	<b>19</b>
II.1 Hydrolyse du produit commerciale.....	20
II.1.1 Mode opératoire.....	20
II.2 Analyse par spectrométrie Infrarouge.....	20
II.3 Analyse par diffraction des rayons X.....	22
II.4 Titrage des fonctions carboxyliques et carboxylates.....	23
II.4.1 Dosage des fonctions carboxyliques.....	23
II.4.1.1 Mode opératoire.....	23
II.4.2 Dosage des fonctions carboxylates.....	25
II.4.2.1 Mode opératoire.....	25
<b>III. Elaboration et caractérisation des nano-composites de type poly acrylate de sodium/montmorillonite sodée.....</b>	<b>27</b>
III. 1 Purification de la bentonite.....	27
III.2 préparation de la montmorillonite sodée.....	27
III.3 Préparation des nano-composite PSA/Mmt-Na.....	28
III.4 Préparation de nano-composite PSA/Mmt-Na à 5%/w.....	28
III.5 Analyse par diffraction des rayons X.....	28
III.6 Analyse par spectrométrie Infrarouge.....	30

<b>IV. Conclusion</b> .....	32
<i>Chapitre III : Etude de comportement de gonflement des mélanges PSA/Mmt-Na</i>	
<b>I. Introduction</b> .....	34
<b>II. Taux d'absorption des mélanges PSA/Mmt-Na dans une solution aqueuse</b> .....	34
II.1 Test à Blanc.....	34
II.2 Mode opératoire.....	35
II.3 Taux d'absorption des mélanges PSA/Mmt-Na dans l'eau distillé.....	35
II.4 Taux d'absorption des mélanges PSA/Mmt-Na dans une solution faiblement acide à 0.1M.....	37
II.5 Taux d'absorption des mélanges PSA/Mmt-Na dans une solution aqueuse de Bleu de méthylène à $5 \cdot 10^{-3}M$ .....	39
<b>III. Cinétique de l'absorption de la solution aqueuse de Bleu de méthylène</b> .....	42
III.1 Mode opératoire.....	42
III.2 Calcule de la concentration $C_0$ de la solution fille.....	42
III.3 Calcule de la concentration de la solution aqueuse de BM des mélanges PSA/Mmt-Na.....	42
<b>IV. Conclusion</b> .....	44
<b>Conclusion générale</b> .....	45
<b>Références bibliographiques</b> .....	46

**Annexe**

Durant les dernières années, les nano-composites à base de polymères ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés remarquables en comparaison avec les polymères classiques [1], telles que la rigidité, la ténacité, la résistance chimique, les propriétés barrière et la stabilité thermique [2]. Diverses charges minérales et organiques ont été utilisées pour accéder à ces nano-composites : les nanoparticules de silice [3], les nanotubes de carbone [4], les particules métalliques...

Les argiles restent toutefois, de loin les plus utilisées pour accéder à ces matériaux [5]. Ce minéral répandu et bon marché permet d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques [6], thermiques [7], barrière [8], ainsi que les propriétés retardatrices de flamme des nano-composites sans augmenter leur densité ou réduire leur transparence et ce, relativement aux matériaux originaux. Des taux de charges faibles de l'ordre de 1-5% en poids par rapport à la matrice de base sont suffisants pour accéder aux performances souhaitées.

L'amélioration des propriétés des nano-composites polymère-argile s'explique par le haut facteur de forme des argiles ainsi que leurs surfaces spécifiques élevées [2].

Dans ce travail, est une contribution à l'étude du comportement de gonflement des nano-composites à base de polymères super absorbants et de la Montmorillonite

Avant d'entamer l'étude, nous présenterons dans le premier chapitre de ce mémoire, une étude bibliographique qui comporte une vue globale sur les argiles, les polymères et plus particulièrement sur les polymères super absorbant de type polyacrylate, et les nano-composites polymère-argile (synthèse, classification, structures et propriétés..).

Le deuxième chapitre est une étude expérimentale, nous présenterons la synthèse de polymère super absorbant, élaboration et caractérisation par IR et DRX du matériau polymérique, la montmorillonite sodée, les mélanges de PSA/Mmt-Na.

Le troisième chapitre de ce manuscrit sera consacré une étude comparative des comportements de gonflements des PSA et les mélanges de PSA/Mmt-Na dans différentes solutions aqueuses, enfin nous avons étudié la cinétique d'absorption d'une solution aqueuse de Bleu de méthylène par les mélanges de PSA/Mmt-Na.

# Liste des abréviations:

**PSA** : Polymère Super Absorbant.

**VA-044** : 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] Dihydrochloride.

**PA-Na** : Poly (Acrylate de Sodium).

**Å** : Angström.

**Mmt-Na** : La Montmorillonite sodée.

**CEC** : Capacité d'Echanges Ionique.

**PSA/Mmt-Na** : Polymère Super Absorbant/Montmorillonite sodée.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**IR** : Infra-rouge.

**UV-VIS** : Ultra-violet-Visible (model : OPTIZEN ).

# Liste des figures :

<b>Figure I.1</b> : principales classes des polymères.	03
<b>Figure I.2</b> : l'aspect microscopique d'un polymère avec juxtaposition de lamelles cristallines et de régions amorphes (filaments).	04
<b>Figure I.3</b> : Initiateur de radicaux.	06
<b>Figure I.4</b> : Agents réticulant.	06
<b>Figure I.5</b> : Structure de polyacrylate de sodium.	07
<b>Figure I.6</b> : Représentation schématique d'un feuillet phyllosilicate.	09
<b>Figure I.7</b> : Microstructure de la montmorillonite.	10
<b>Figure I.8</b> : Structure de la montmorillonite.	10
<b>Figure I.9</b> : Les différents types des nano-composites polymères.	16
<b>Figure II.1</b> : structure d'un poly acrylate.	19
<b>Figure II.2</b> : la réaction d'hydrolyse.	20
<b>Figure II.3</b> : Spectre infrarouge du produit commercial avant l'hydrolyse.	21
<b>Figure II.4</b> : Spectre infrarouge du produit commercial après hydrolyse.	21
<b>Figure II.5</b> : Diffractogramme DRX de produit commercial (a) avant l'hydrolyse (b) après hydrolyse.	23
<b>Figure II.6</b> : Déprotonation de fonctions carboxyliques.	26
<b>Figure II.7</b> : Diffractogramme DRX de la montmorillonite sodée.	29
<b>Figure II.8</b> : Diffractogramme DRX de nano-composite de 5% <sub>w</sub> .	29
<b>Figure II.9</b> : Spectre infrarouge de la montmorillonite sodée.	30

- Figure II.10 :** Spectre infrarouge de nano-composite de 5%<sub>w</sub>. 31
- Figure III.1 :** Variation de la quantité d'eau absorbée en fonction de mélange PSA/Mmt-Na (Pour des pourcentages en poids PSA/Mmt-Na égales : 0, 5, 10, 15 et 20 % respectivement). 37
- Figure III.2 :** Variation de la quantité d'HCl absorbée en fonction des mélanges de PSA/Mmt-Na. (Pour des pourcentages en poids PSA/Mmt-Na égales : 0, 5, 10, 15 et 20 % respectivement). 39
- Figure III.3 :** Variation de la quantité de BM absorbée en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na. 41
- Figure III.4 :** Variation de taux d'absorption de différentes solutions aqueuse absorbée en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na. 41
- Figure III.5 :** L'absorbance de la solution aqueuse de BM en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na. 43

# Liste des tableaux :

<b>Tableau II.1 :</b> Les pics IR caractéristiques attribués au produit commercial avant et après hydrolyse.	22
<b>Tableau II.2 :</b> Résultats de dosage de fonctions carboxyliques.	24
<b>Tableau II.3 :</b> Résultats de dosage de fonctions carboxylates.	26
<b>Tableau II.4 :</b> Les pics IR caractéristiques attribués au Mmt-Na et nano-composite de 5% <sub>w</sub> .	31
<b>Tableau III.1 :</b> Résultats de test à plan de l'eau distillée.	35
<b>Tableau III.2 :</b> Les quantités d'eau absorbée par les mélanges PSA/Mmt-Na (Pour des pourcentages en poids PSA/Mmt-Na égales : 0, 5, 10, 15 et 20 % respectivement).	36
<b>Tableau III.3 :</b> Résultats de test à Blanc d'HCl.	37
<b>Tableau III.4 :</b> Les quantités d'HCl absorbée par les mélanges de PSA/Mmt-Na. (Pour des pourcentages en poids PSA/Mmt-Na égales : 0, 5, 10, 15 et 20 % respectivement).	38
<b>Tableau III.5 :</b> Résultats de test à blanc de la solution de BM.	39
<b>Tableau III.6 :</b> Les quantités de la solution de BM absorbée par les mélanges de PSA/Mmt-Na (Pour des pourcentages en poids PSA/Mmt-Na égales : 0, 5, 10, 15 et 20 % respectivement).	39
<b>Tableau III.7 :</b> les concentrations de la solution aqueuse de BM.	40

## **I. Introduction :**

Les polymères ont pris depuis un siècle une importance de plus en plus grande dans notre quotidien. On les retrouve essentiellement dans les plastiques, mais aussi dans les textiles, les peintures, films flexibles, les colles, etc. Ils ont également investis des domaines d'application qui ne leur étaient pas destinés en raison de leurs propriétés mécaniques et ou isolantes. Quelques généralités sur les polymères seront abordées dans cette partie.

Egalement dans cette partie, nous allons mettre le point sur les polymères super absorbants. Ces derniers sont des matériaux hydrophiles capables d'emmagasiner de grandes quantités d'eau entre leurs chaînes macromoléculaires. En raison de cette caractéristique, ils sont utilisés dans plusieurs domaines d'application.

Les matériaux nano-composites constituent une nouvelle classe de polymères chargés où les dimensions des particules dispersées sont dans le domaine du nanomètre [9].

Nous allons consacrer également une partie de ce chapitre pour décrire les nano-composites de type polymère/Montmorillonite et leurs constituants notamment la Montmorillonite, ainsi que leur domaine d'application.

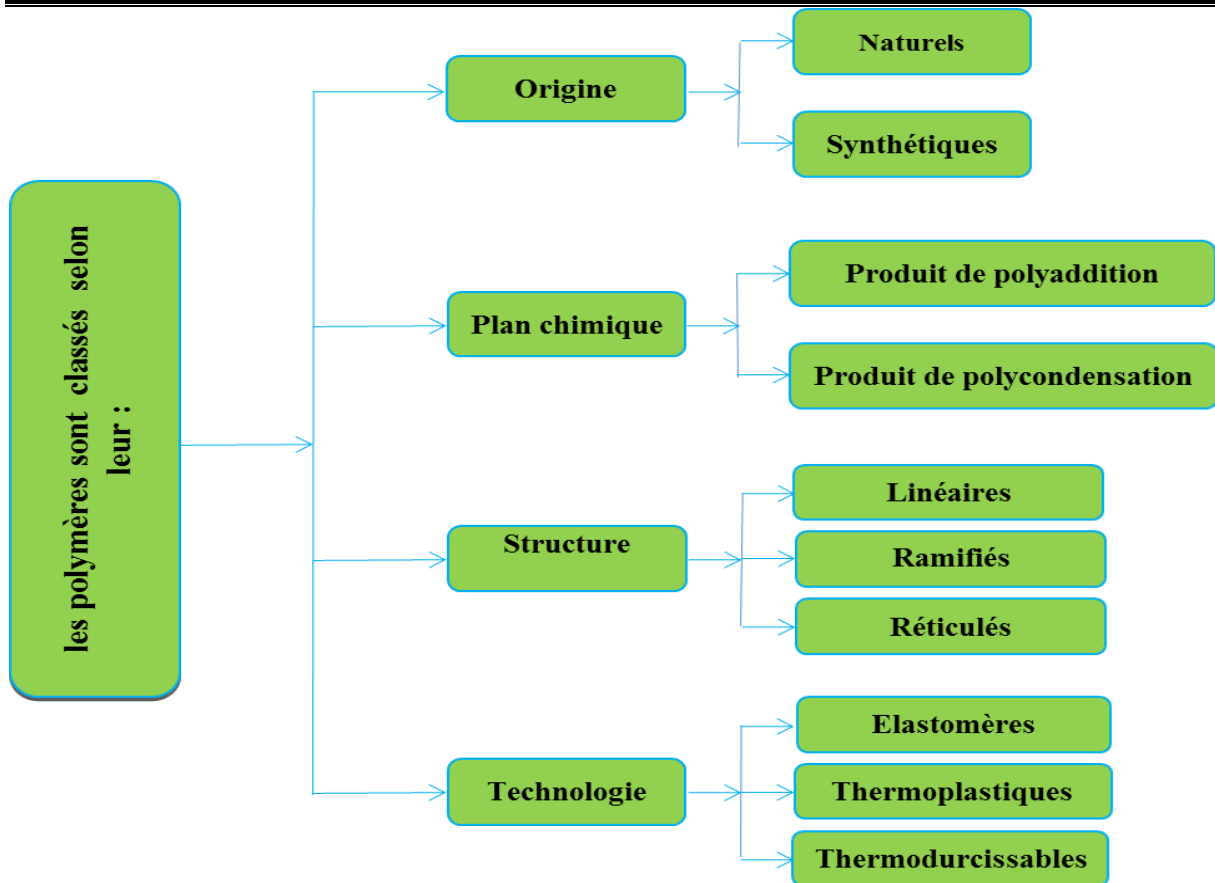
## **II. Généralités sur les polymères :**

### **II.1 Définition d'un polymère :**

Les polymères sont des macromolécules formées par la répétition successive d'un même motif élémentaire appelé monomère. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères; lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères [10].

### **II.2 Classification des polymères :**

Les polymères peuvent être classés selon leur origine (naturels ou synthétiques), leur structure chimique, leur morphologie, ou par leur usage technologique. La figure I.1 montre les principales classifications des polymères :



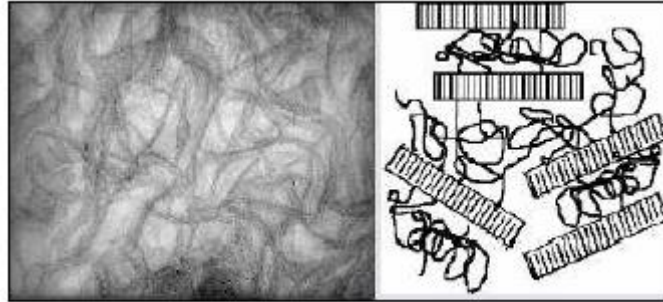
**Figure I.1** : principales classes des polymères [11].

### II.3 Caractéristiques d'un polymère :

Un polymère donné n'est pas un corps pur, mais un mélange de macromolécules de différentes tailles, et de compositions variées si l'on a plusieurs monomères différents. Ainsi, pour caractériser un polymère, on utilise des données statistiques : masse moléculaire moyenne, degré de polymérisation, indice de poly-dispersité (dispersion en masse autour de la masse moyenne) ; structure amorphe ou semi-cristallin [10,11].

Les polymères amorphes ont une constitution moléculaire, telle qu'ils leur est impossible de former des structures ordonnées, leur état est caractérisé par un enchevêtrement des chaînes qui s'imbriquent les unes dans les autres et par l'absence de forces intermoléculaires capables de maintenir une bonne cohésion entre les chaînes macromoléculaires. A cause des dimensions des chaînes, les polymères « cristallins » n'atteignent jamais un degré de cristallinité comparable à celui des cristaux à simples molécules. Ils y auront toujours une juxtaposition de zones amorphes et de zones cristallines où les chaînes restent parallèles les unes par rapport aux autres (figure I.2), donnant ainsi naissance à un réseau d'interactions qui maintient la stabilité de la structure. Les

régions de cristallisation sont appelées « cristallites », elles se présentent sous forme de lamelles, d'une centaine d'Angströms (Å) d'épaisseur constituées de chaînes repliées sur la lamelle, les zones cristallines peuvent s'organiser en structure beaucoup plus importante observable à l'échelle « microscopique ». Ce sont des sphérolites de forme polyédrique.



**Figure I.2:** l'aspect microscopique d'un polymère avec juxtaposition de lames cristallines et de régions amorphes (filaments) [10].

#### II.4 Historique des polymères super absorbants :

Les polymères super absorbants (PSA) ont fait leur apparition en 1938 grâce à KERN. Par la suite, dans les années 1950, KUHN, KATCHALSKY et al. ont étudié en détail leurs propriétés physico-chimiques [12]. Du fait de leur coût élevé et de leur faible développement, il a fallu attendre le début des années 1980 pour les voir apparaître au Japon comme constituants des couches pour bébé. La commercialisation de ces composés a débuté en 1983 aux États-Unis, puis en Europe dans la fin des années 1980 [13]. D'abord utilisés mélangés à la cellulose, les super absorbants se sont peu à peu imposés comme seul composé absorbant des couches culottes, les rendant à la fois plus fines et plus efficaces [14].

Les avancées en matière de polymères ont, en parallèle, permis la synthèse de produits hydrophiles compatibles avec les exigences concernant l'agriculture (cultures en milieu sec) ou le traitement des eaux usées, par exemple. De nos jours, ces matériaux ont des applications très diversifiées, allant de la lutte contre les incendies à l'industrie aéronautique. Les évolutions de la production de PSA restent cependant étroitement liées à la fabrication des produits d'hygiène corporelle, avec une consommation mondiale de l'ordre de 12 000 tonnes en 1985 et de 700 000 tonnes en 1999 [15].

### II.5 Définition d'un polymère super absorbant :

Les polymères super absorbants sont des poly électro-lites, qui forment un gel au contact de l'eau. Les polymères super absorbants (type polyacrylates) sont des matériaux hydrophiles capables d'emmagasiner de grandes quantités d'eau entre leurs chaînes macromoléculaires. En raison de cette caractéristique, ils sont utilisés dans plusieurs domaines tels que ceux de l'horticulture et de l'agriculture [16,17].

Les super absorbants acryliques, copolymères d'acides acrylique et d'acrylate de sodium réticulés, sont des particules solides capables d'absorber, en quelques dizaines de secondes, jusqu'à 1000 fois leur masse en eau. Le gonflement est la propriété la plus importante des polymères super absorbants [18]. Il résulte de l'affinité du polymère pour l'eau. Placés dans un excès d'eau, les polymères super absorbants composés de poly électro-lites réticulés gonflent et forment des hydrogels en conservant leurs propriétés mécaniques en raison des liaisons pontales inter chaînes. Le volume d'eau absorbé par le gel est étroitement lié au taux de réticulation des chaînes polymériques [19,20]. Les données bibliographiques montrent que les paramètres du liquide gonflant comme le pH, la température, la force ionique et la composition de la solution dans laquelle est immergé le gel, affectent directement le volume et l'aspect du gel. Compte tenu de ces propriétés, ces polymères ont connu un champ d'application très vaste [22-23].

### II.6 Synthèse des polymères super absorbants :

Il existe deux principaux types de super absorbants : les polyacrylates et les polyacrylamides. Ces derniers, développés pour la culture de plantes dans le désert, se distinguent des polyacrylates par une plus grande résistance à l'usure mais aussi par une plus faible capacité d'absorption.

Les polyacrylates ont été synthétisés par KERN selon une polymérisation par voie thermique de l'acide acrylique et du di-vinylbenzène en solution aqueuse. Par la suite, ces composés ont été synthétisés grâce à des réactions de polymérisation radicalaires initiées photochimiquement ou chimiquement, par utilisation de peroxy-di-sulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S<sub>2</sub> O<sub>8</sub> ou le VA-044, (figure I.3). La copolymérisation avec des agents ramifiant, tel le tri-acrylate de tri-(hydroxy méthyl) propyle ou le N-N méthyl-1-ène bis-acrylamide (figure I.4), permet de contrôler la taille et la structure des chaînes polymériques. Le gel ainsi obtenu conduit, après séchage, à un matériau dur et cassant, directement utilisé après broyage en grains de tailles variées [12].

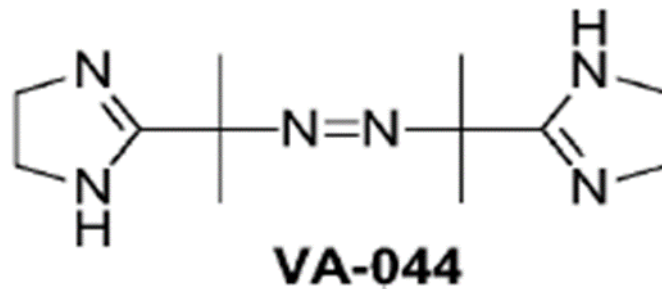


Figure I.3 : Initiateur de radicaux.

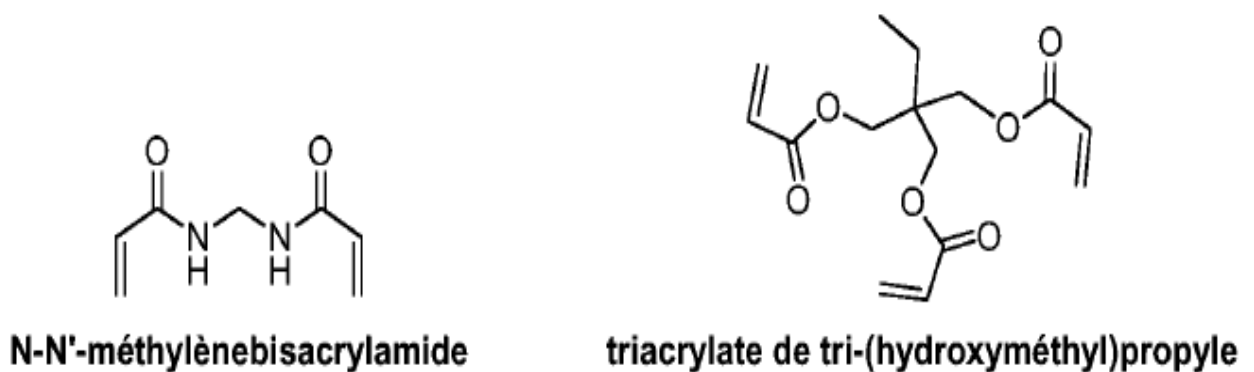
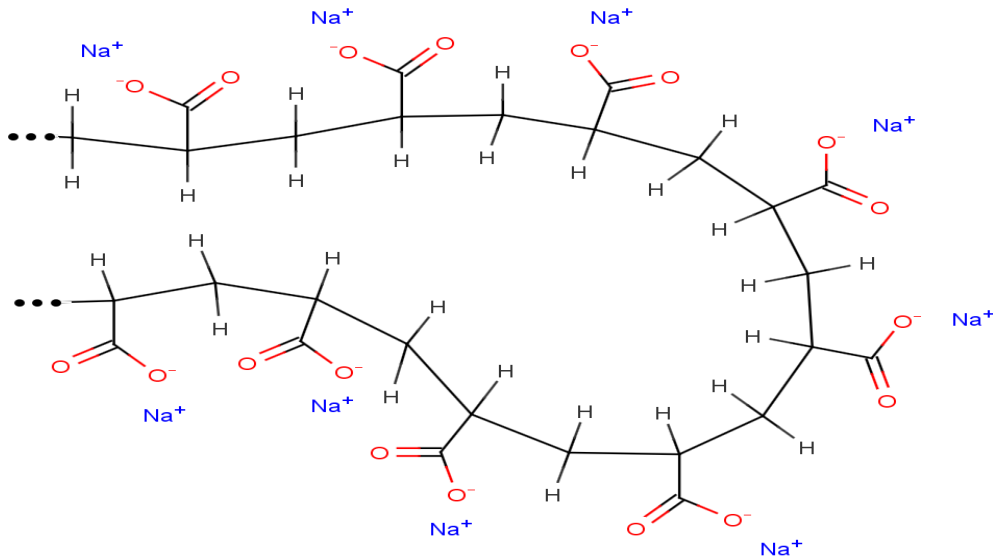


Figure I.4 : Agents réticulant.

### II.7 Le polyacrylate de sodium :

L'acide polyacrylique et son sel de polyacrylate de sodium (PA-Na) (figure I.5) sont l'un des poly-électrolytes les plus fréquemment utilisés dans l'industrie. Ils sont des matériaux hydrophiles capables d'emmagasiner de grandes quantités d'eau entre leurs chaînes macromoléculaires. En raison de cette caractéristique, ils sont utilisés dans plusieurs domaines. Quelques exemples comprennent les procédés de blanchiment, les agents épaississants et la dispersion de l'argile et du carbonate de calcium. La PA-Na est utilisée dans l'industrie du carbonate de calcium en tant que dispersant pour le minéral car la charge de solides peut être augmentée à 75% en poids tout en maintenant la viscosité souhaitée.



**Figure I.5 :** Structure de polyacrylate de sodium.

### II.8 Les applications des polymères super absorbants :

Les applications des hydrogels sont nombreuses et suscitent un grand intérêt. En effet, leurs caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles leur permettent des applications pharmaceutiques [24], et biomédicales [25], notamment dans l'administration de médicaments (dans des nano-sphères, ou nano-capsules, par voie orale ou voie transdermique...). On les retrouve également dans la lutte contre les brûlures cutanées. Aussi, ils sont couramment utilisés pour une large gamme d'application dans l'immobilisation cellulaire, la séparation de biomolécules ou de cellules, l'utilisation de matériaux "barrière" pour régler les adhérences biologiques [26]. Beaucoup d'autres applications des polymères super absorbant peuvent être énumérées, telle la fabrication de neige artificielle, l'utilisation en agriculture (rétention de l'eau au voisinage des plants) ou encore le contrôle de l'humidité, Ils sont employés comme absorbant de liquides dans des garnitures de couches pour bébés, les produits d'hygiène féminine. Les polymères peuvent être chargés de colorants, ce qui permet des effets décoratifs très variés [27]. La littérature sur ce sujet est immense et très riche.

### III. Généralités sur les argiles :

#### III.1 Origine :

Les roches silicatées (gneiss, granites, schistes, laves), qui constituent les neuf dixièmes de l'écorce terrestre, sont fragmentées, décomposées, transformées et dissoutes du fait des effets physicomécaniques et chimiques. L'érosion est un processus essentiel dans le cycle

géologique global des roches [28]. Ces roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton –Wyoming, Etats-Unis. Elles contiennent plus de 85 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France) [29].

### III.2 Définition :

Les argiles sont des roches constituées de variétés de minéraux très fines auxquels viennent s'ajouter des minéraux non argileux tels que le Quartz, minéraux lourds, matières organique.

Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumines qui se présentent sous forme de feuillets, l'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2  $\mu\text{m}$  [30].

### III.3 classification des argiles :

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets :

➤ **Groupe de minéraux à 7Å :**

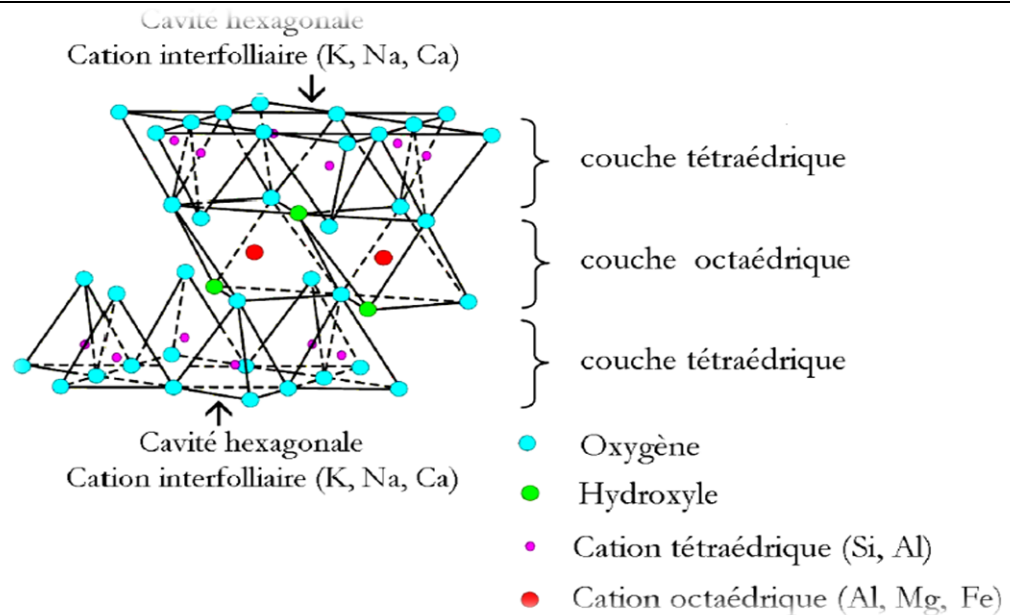
Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cation tétraédrique et une couche de cation octaédrique. Parmi ces minéraux il y a la kaolinite.

➤ **Groupe de minéraux à 10Å :**

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7Å, cela est due à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique. Parmi ces minéraux il y a les smectites (dont la montmorillonite) et les illites.

➤ **Groupe de minéraux à 14Å :**

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. Parmi ces minéraux il y a les chlorites.



**Figure I.6 :** Représentation schématique d'un feuillet phyllosilicate [31].

#### III.4 La bentonite :

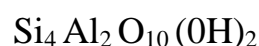
Il a été découvert au 19<sup>ème</sup> siècle dans la montagne Montmorillon près de Vienne (France). C'est une roche friable, onctueuse, sa couleur est blanche ou grise, la bentonite est constituée de moins de 75% de montmorillonite. Cependant, elle contient d'autres types d'argiles telles que la kaolinite et l'illite et des minéraux non argileux, sous forme d'impuretés, tels que le gypse [32]. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [33].

#### III.5 La Montmorillonite et sa structure cristalline :

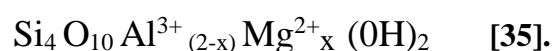
La montmorillonite (Mmt) est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, et appartenant au groupe de la smectite de la famille des phyllosilicates [34].

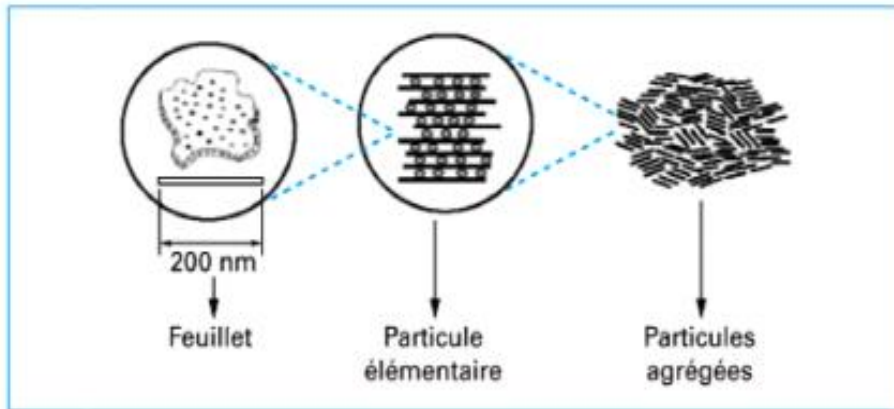
La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite depuis que le modèle structural proposé par Hofmann, Marshall et Hendricks a été retenu.

\* La formule de la pyrophyllite est :



\* Dans le cas de la montmorillonite cette formule devient :

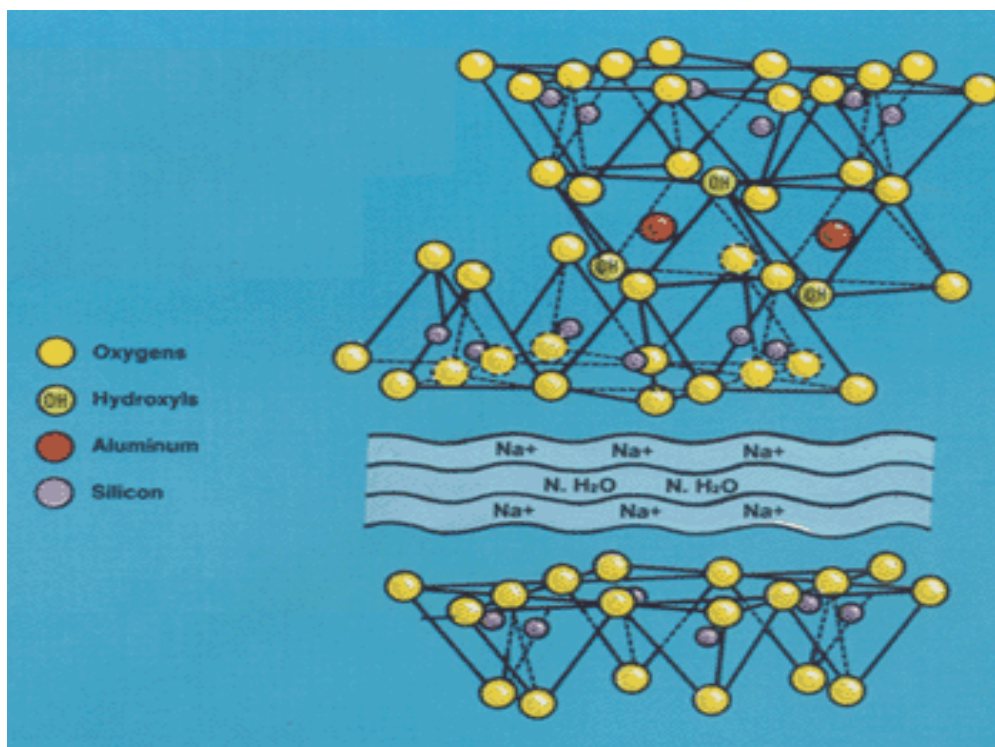




**Figure I.7 :** Microstructure de la montmorillonite [36].

Les montmorillonites se caractérisent par:

- Surface externe : 80 m<sup>2</sup> par gramme.
- Surface interne : 720 m<sup>2</sup> par gramme.
- Soit une surface totale d'échange de 800 m<sup>2</sup> par gramme (très réactive).
- Espace inter foliaire ouvert avec une grande distance (variable) entre les feuillets.



**Figure I.8 :** Structure de la montmorillonite [37].

### **III.6 Propriétés de la bentonite :**

#### **III.6.1 Le gonflement :**

Parmi les propriétés les plus importantes de la bentonite est son gonflement dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse. Pour qu'une argile soit vraiment bentonite au sens commercial du terme, elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Ce gonflement est due à son adsorption de l'eau entre les feuillets en s'écartant les uns des autres [38].

#### **III.6.2 La capacité d'échange cationique (CEC):**

La capacité d'échange cationique correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents (méq/100g), (1meq vaut 96.5 coulomb) [39]. La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 méq/100g [40].

#### **III.6.3 Colloïdalité :**

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque gram d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [41].

#### **III.6.4 Propriété d'adsorption :**

Les montmorillonites ont des propriétés d'adsorption marquées à raison de leur grande surface spécifique comparée à d'autres types d'argile. La bentonite possède d'excellentes propriétés de sorption et sites de sorption disponible au sein de son espace intercalaire ainsi que sur sa surface externe et sur ses bords [42].

### **III.7 Purification de l'argile naturelle :**

L'argile naturelle, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile bien dispersée.

Deux conditions sont préalables à la dispersion, c'est-à-dire à l'obtention d'une suspension stable dans l'eau. La première implique de saturer la capacité d'échange de l'argile par un cation monovalent, tel que le sodium. La seconde est de provoquer une agitation mécanique pour l'homogénéiser. Ce sont de tels éléments qui nous ont servi de guide pour la purification de notre échantillon de départ.

### **III.7.1 Elimination des impuretés :**

Les argiles forment des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes, qui forment des revêtements, couvrant les surfaces des particules argileuses [33,37]. Ces impuretés sont éliminées par lavage à l'acide relativement dilué [43].

L'argile naturelle, de masse égale à 350 g, est d'abord délayée dans 6 litres d'eau distillée sous agitation pendant 2 heures et laissée au repos toute une nuit pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser. Après agitation, la suspension est passée sur un tamis de 50  $\mu\text{m}$ , puis acidifiée, par HCl N/20, jusqu'à un pH avoisinant 2. Elle est transférée par la suite dans des éprouvettes hautes de 2 litres. Les suspensions acidifiées sont agitées pendant une heure, ensuite le mélange est lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. Les suspensions sont mises en agitation durant 2 heures, puis décantées.

### **III.7.2 Récupération de la fraction argileuse par sédimentation :**

La saturation de la capacité d'échange d'une argile par un cation monovalent, souvent ce cation est le sodium [44], permet d'obtenir une suspension stable (argile bien dispersée) facilitant l'opération de l'extraction de la fraction argileuse de l'échantillon naturel.

Le mélange récupéré après lavage à l'acide chlorhydrique est dispersé dans une solution de NaCl 1N. Ensuite grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on obtient une suspension stable dans l'eau. On effectue des prélèvements dans des éprouvettes hautes de 2 litres, à des profondeurs et à des moments déterminés (ces valeurs sont calculées selon la loi de Stokes) [45], Cette opération est répétée deux fois de suite afin d'accéder à un taux maximal d'échange cationique. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent), homogénéisée par agitation mécanique puis séchée à 60°C. Le solide obtenu est désigné, par la suite, par la montmorillonite sodée et notée Mmt-Na.

### III.8 Domaine d'application des argiles :

Les argiles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir :

- matières premières dans la céramique.
- les boues de forage.
- adsorbant d'origine minérale dans l'épuration de l'eau polluée par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques.
- agents gélifiants dans les peintures.
- le domaine pharmaceutique.

Ces multiples applications dépendent des propriétés des argiles telles que la plasticité, sa capacité d'adsorption, sa capacité d'échange d'ions [30].

### IV. Généralité sur les nano composites :

Le terme de nano-composite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère [46]. Un composite est un matériau créé à dessein, constitué de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparées par une interface clairement définie entre la charge et la matrice. Un nano-composite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre [47].

#### IV.1 Les nano-composites naturels :

Une large variété de nanostructures et nano-composites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée ; certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures.

Les nano-bio-composites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique constituée de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium. Ces structures naturelles sont constituées de blocs élémentaires nanométriques de nature différente et entrent, de ce fait, dans la classification de nano-composites.

La plupart des nano-composites organiques/inorganiques naturels s'auto-assemble suivant deux types de mécanismes :

- formation préalable de la structure organique puis nucléation et croissance de la phase minérale. Ce mécanisme s'applique à la plupart des composites biologiques. La matrice organique peut cependant se restructurer et se réorganiser pendant la formation de la phase minérale, se rapprochant ainsi du second mécanisme.
- assemblage simultané des matériaux organiques et inorganiques.

Certains matériaux entièrement organiques ou inorganiques (comme les dents) peuvent faire intervenir, lors de leur synthèse, divers types de matériaux qui ne se retrouvent pas dans leur structure finale. Les exemples les plus simples de nano-composites naturels sont des composants biologiques qui fabriquent des nanoparticules au sein même de leur structure cellulaire. Certaines graminées provoquent la précipitation/condensation de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> sous différentes formes (bâtonnets, feuillets).

Les organismes biologiques peuvent fabriquer des nanostructures (épines d'oursin, os, oquillages,...) qui présentent un degré de complexité supérieur à celui des nanoparticules mentionnées précédemment. Les chimistes essaient par bio-mimétisme de reproduire en laboratoire ces organisations naturelles complexes et souvent très hiérarchisées. Certaines bactéries provoquent la précipitation de minéraux dont la structure est guidée par des protéines à la surface de ces dernières.

#### **IV.2 Des nano-composites synthétiques historiques :**

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nano-composites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. Par exemple certaines colorations de peintures mayas [48], sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe, ou bien encore le lustre de certaines poteries de la renaissance italienne

[49], est imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Il est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de

caoutchouc tels que les pneus, boyaux, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans des encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques.

### **IV.3 De micro-composite à nano-composite :**

Les nano-composites constituent une classe de matériaux à part entière. En effet bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique. Les nano-composites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

- une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contrainte.
- augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

### **IV.4 Classifications :**

#### **IV.4.1 Définition :**

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

#### **IV.4.2 Classification des nano-composites suivant la matrice :**

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à

matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [50], alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique. Les procédés de fabrication des composites à matrice métallique s'inspirent de la métallurgie des poudres.

#### IV.5 Les différents types de composites argile/polymère :

Trois types de nano-composites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés :

##### IV.5.1 Micro-composite :

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des micro-composites.

##### IV.5.2 Nano-composite intercalé :

Une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.

##### IV.5.3 Nano-composite exfolié :

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nano-composite.

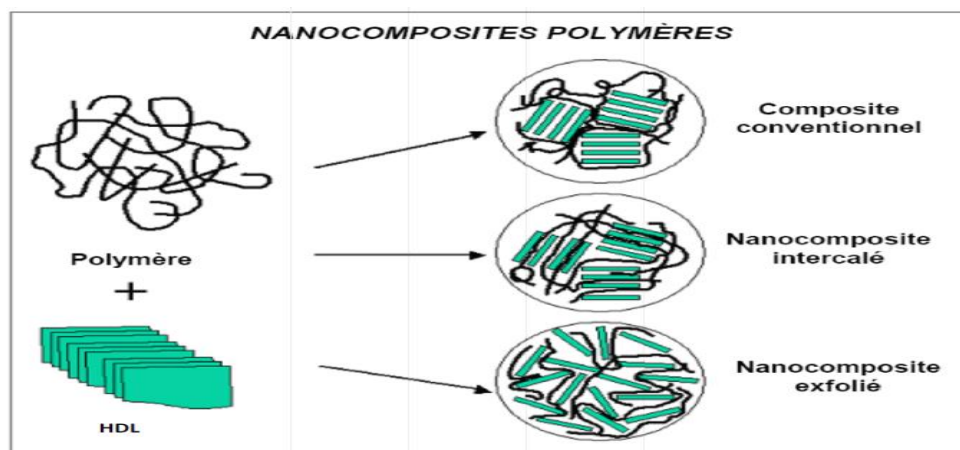


Figure I.9 : Les différents types des nano-composites polymères.

#### IV.6 Les méthodes de préparation des nano-composites argile-polymère :

Les deux méthodes conventionnelles de préparation des nano-composites qui se distinguent par les matériaux de départ et le procédé utilisé sont:

- l'addition directe d'un polymère en utilisant un solvant dans lequel le polymère choisi (ou un précurseur) est soluble (dans l'eau ou dans un solvant organique) à une charge préalablement dispersée en solution aqueuse (ou dans le solvant adéquat).
- la polymérisation in situ d'un monomère préalablement intercalé entre les feuillets de l'argile et ce par différentes techniques possibles (UV, chauffage...).

A ces deux approches classiques, s'ajoute une troisième technique dite d'intercalation à l'état fondu" pour préparer le nano-composite. Dans ce procédé, le nano-composite est obtenu en malaxant l'argile (modifiée ou pas) avec le polymère à l'état fondu [51].

Récemment, l'intercalation en milieu fondu dite « melt-intercalation » est devenue la technique standard de préparation des nano-composites argile-polymère. Ce procédé nécessite un recuit du mélange (polymère et argile organophile), au-dessus de la température de fusion du polymère parfois sous cisaillement. Lors du recuit, les chaînes polymères diffusent dans les espaces poreux entre les feuillets d'argile [52].

#### IV.7 Avantages et application des nano-composites :

Les matériaux nano-composites polymères présentent souvent des propriétés supérieures par rapport aux composites classiques, telles que la résistance, la rigidité, la stabilité thermique et à l'oxydation, les propriétés barrière, ainsi qu'un comportement retardateur de flamme.

Le fait que ces propriétés soient accessibles pour des taux de renforts faibles, constitue aussi un avantage appréciable : ces matériaux sont souvent plus légers que les composés classiques ce qui les rends compétitifs pour des applications spécifiques.

De plus, les systèmes possédant des propriétés thermodynamiques de mélange favorables, permettent d'incorporer les organo-argiles en dernière étape de la fabrication du polymère (extrusion, injection, moulage par compression). Ces nano-composites à base de polymère sont ainsi adaptables à la majorité des techniques de mise en forme usuelles ce qui est un point positif pour leur commercialisation (coût).

Les caractéristiques attrayantes des nano-composites polymère-silicate leur ouvre d'ors et déjà une variété d'applications industrielles. Nous donnons à titre d'exemple : l'automobile (réservoirs de gaz, pare-chocs, panneaux d'intérieurs et d'extérieurs), construction (sections de construction et panneaux structurels), aérospatiale (panneaux ignifuges et composants hauts performants), les emballages alimentaires, textiles, etc.

#### **IV.8 Les limites des nano-composites :**

Les nano-composites ont leurs propres limites intrinsèques notamment techniques mais sont également confrontés au problème de leur coût.

Une des problématiques est le contrôle de la taille, la distribution et la répartition homogène des nanoparticules dans la matrice qui confère au matériau ses propriétés spécifiques. Il est nécessaire de développer de nouvelles techniques et procédés pour atteindre la phase d'industrialisation et surmonter les incompatibilités des méthodes antérieures vis-à-vis de la taille nanométrique.

L'essentiel du surcoût provient du traitement de l'argile et de sa dispersion dans le polymère, à cet égard, les démarches visant à incorporer une argile non traitée peuvent se révéler fructueuses pour certaines applications, mais il convient de renoncer à l'idée initiale du matériau miracle et versatile [53].

#### **IV.9 Les nano-composites de type PSA/Mmt-Na :**

La préparation du composite de polymère super absorbant à base d'argile prend de l'importance jour après jour, en raison des propriétés améliorées et de l'abaissement du coût du composite résultant par rapport au coût du polymère pur [54]. Ces composites trouvent des applications dans l'horticulture comme matériau d'amélioration du sol dans l'agriculture et dans les processus de récupération du pétrole.

L'incorporation de cette argile dans la matrice polymère a amélioré la stabilité thermique du composite polymère super absorbant et son absorption d'eau. L'augmentation de l'absorption d'eau du matériau composite par rapport à son polymère super absorbant seule correspondant pourrait être attribuée à la propriété physique de gonflement de la montmorillonite.

## I. Introduction :

Dans cette partie, nous allons effectuer une identification du matériau polymérique pour quantifier les fonctions carboxyliques et carboxylates qui existe dans le matériau commerciale, ainsi une purification de l'argile naturelle pour obtenir une argile sodique (la montmorillonite sodée). Cette étude est basée sur la sédimentation successive à partir d'une suspension d'argile bien dispersée. Enfin nous allons élaborer et caractériser des nano-composite de type polyacrylate de sodium/Montmorillonite sodée.

## II. Caractérisation de polymère super absorbant :

Le matériau de cette étude est un matériau commercial extrait d'une marque local de couche bébé, la recherche bibliographique montre que ce matériau est un poly(acrylate de sodium) réticulé porteur à la fois des fonctions carboxyliques (-COOH) et carboxylates (-COONa) (figure1). Malheureusement, nous n'avons pas pu avoir la structure chimique exacte (la nature de réticulation, et le pourcentage des fonctions carboxyliques et carboxylates), Néanmoins la nature du polymère (porteur de fonction carboxylique) laisse déduire que la nature des liens de réticulation sont des fonctions esters et que l'agent de réticulation employé est un polyol (figure II.1). A travers cette étude nous avons également déterminé le rapport des fonctions carboxylate et carboxylique [COONa]/ [COOH] dans le produit commercial.

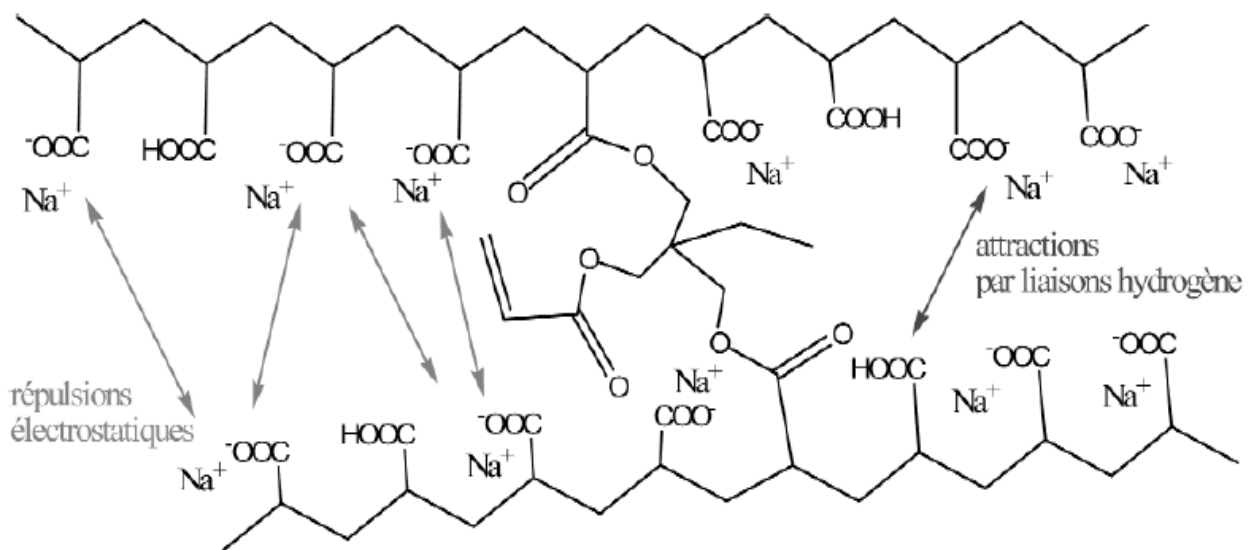
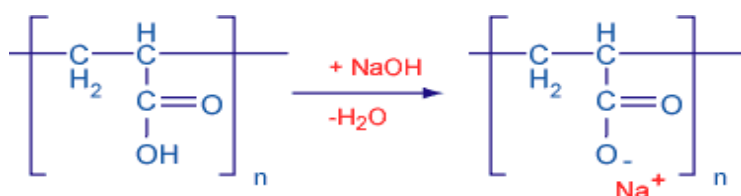


Figure II.1 : structure d'un poly acrylate.

D'un point de vue macroscopique, l'aspect des polymères varie principalement selon leur degré de réticulation. Un matériau fortement réticulé se présente sous la forme de minuscules billes, alors qu'un aspect poudreux est caractéristique d'une plus faible réticulation. Cet aspect structural va conditionner les propriétés physico-chimiques du polymère super absorbant.

### II.1 Hydrolyse du produit commerciale :

Nous avons effectué l'hydrolyse du produit poly acrylate commerciale dans un milieu basique, solution aqueuse de NaOH concentré, l'objectif de cette manipulation est de rompre toutes les liens de réticulation, c'est une simple réaction d'hydrolyse des fonctions esters pour donner lieu à une fonction carboxylate, le deuxième sous-produit de cette réaction est l'agent de réticulation de type polyol.



**Figure II.2 :** la réaction d'hydrolyse.

Le produit de cette hydrolyse est un polyacrylate de sodium linéaire portant que des fonctions acrylate (figure II.2).

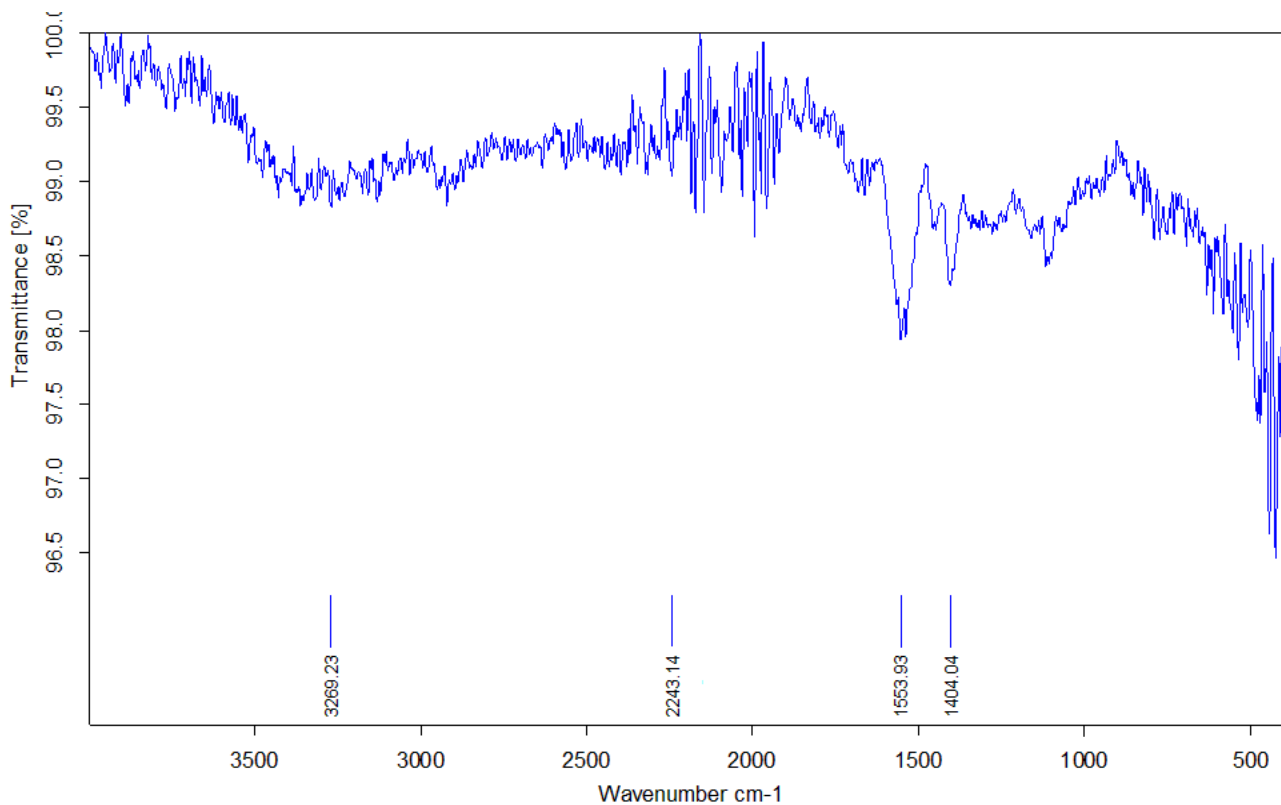
#### II.1.1 Mode opératoire :

3 g de poudre de polymère super absorbant sont introduits dans un ballon de 100 ml, auquel 90 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 3,00 M sont ajoutés de façon à rendre le mélange suffisamment fluide et agitable à l'aide d'un barreau aimanté. Nous avons maintenu le mélange à reflux dans un bain d'huile à 60 °C pendant 48 heures, le mélange a été récupéré et précipité goutte à goutte dans un volume de 500 ml d'une solution d'acétone froid sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté, après filtration sous vide, le polymère obtenu a été séché dans l'étuve à 80 °C et broyé à l'aide d'un mortier.

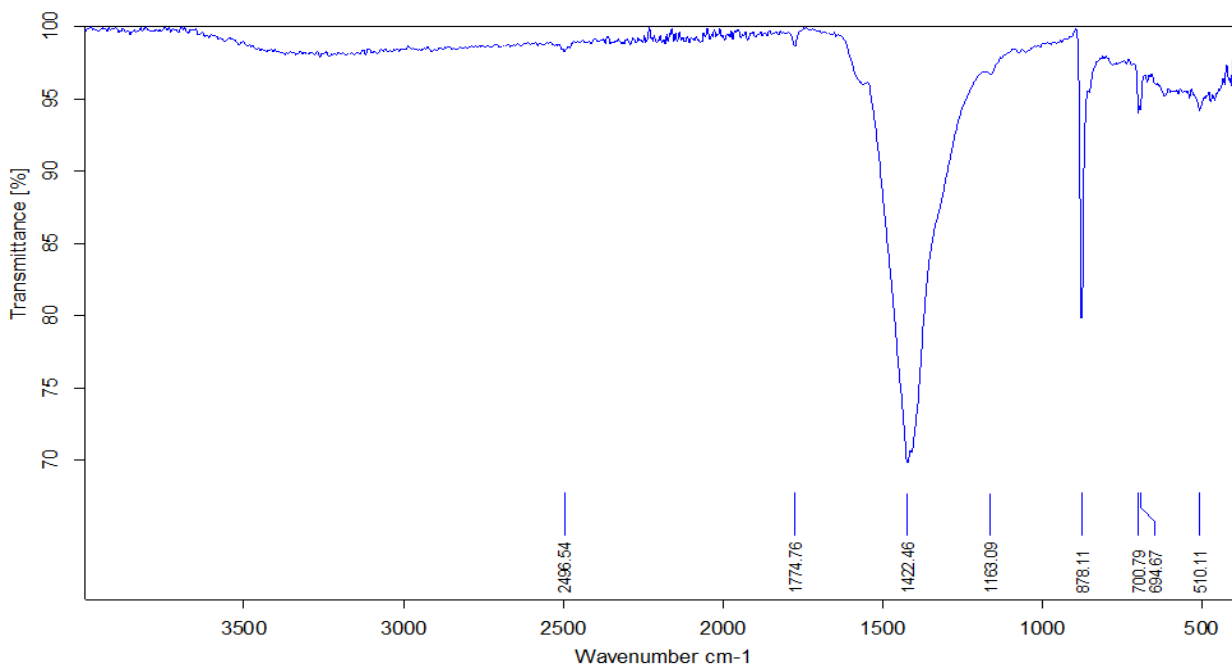
### II.2 Analyse par spectrométrie Infrarouge :

Les spectres IR du produit commercial avant l'hydrolyse (figure II.3), et de celui obtenu après l'hydrolyse (figure II.4) permet de distinguer les différences structurales des deux

composés (les groupements chimiques qui existe dans la structure de chaque produit). L'attribution des différentes bandes IR est résumée dans le tableau II.1.



**Figure II.3 :** Spectre infrarouge du produit commercial avant l'hydrolyse.



**Figure II.4:** Spectre infrarouge du produit commercial après hydrolyse.

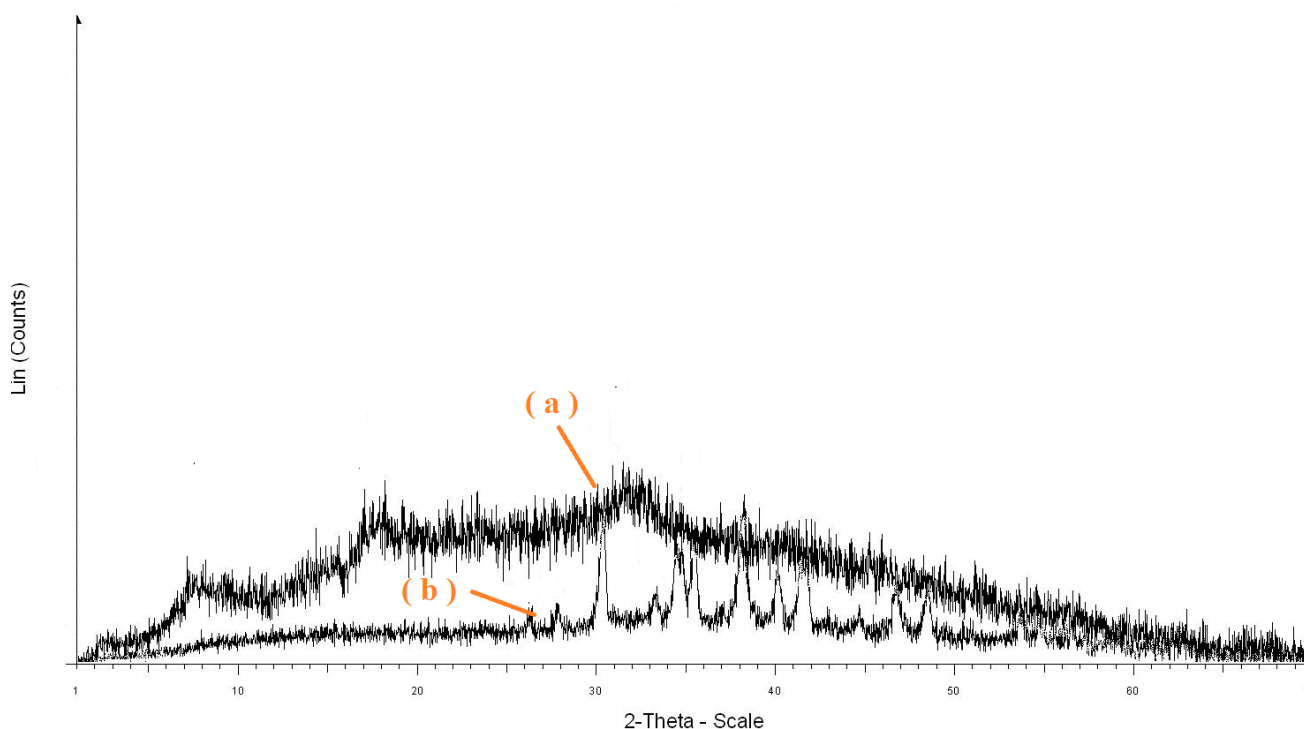
	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
<b>Avant l'hydrolyse</b>	3269	L'existence d'une bande large moyenne de vibration d'élongation –OH (Groupement –COOH)
	2243	une bande moyenne de vibration d'élongation –C-H
	1554	Une bande intense (forte) de vibration d'élongation –C=O d'un acide
	1404	Une bande moyenne de vibration déformation –CH <sub>2</sub>
<b>Après hydrolyse</b>	3300-2500	L'absence d'une bande large de vibration –O-H
	2497	une bande moyenne de vibration d'élongation –C-H
	1422	Une bande intense de vibration d'élongation –C=O d'un acide
	878	Une bande moyenne de vibration déformation –CH <sub>2</sub>

**Tableau II.1** : Les pics IR caractéristiques attribués au produit commercial avant et après hydrolyse.

Donc, à partir de ces résultats, la comparaison des deux spectres IR, des produits avant et après hydrolyse, permet de déduire que le produit commercial avant hydrolyse est un poly acrylate de sodium réticulé qui comporte des fonctions carboxyliques (-COOH) et carboxylates (-COO<sup>-</sup>), par contre le produit obtenue après l'hydrolyse du produit commercial est un poly acrylate de sodium non réticulé porteur uniquement de fonctions carboxylates de sodium (-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>).

### II.3 Analyse par diffraction des rayons X:

Les diffractogrammes de rayons X (figure II.5), permet d'identifier la morphologie du produit avant et après hydrolyse.



**Figure II.5 :** Diffractogramme DRX de produit commercial (a) avant l'hydrolyse (b) après hydrolyse.

Le diffractogramme DRX du produit commercial avant l'hydrolyse, est sous forme d'une grande bosse, avec absence de pics de cristallinité, permet de déduire l'état amorphe du produit commercial, un état justifié par la nature réticulée du produit. Par contre, dans le diffractogramme DRX du produit commercial après l'hydrolyse, on observe des pics de cristallinité bien définis qui confirme l'aspect linéaire et semi-cristallisation du polyacrylate de sodium du produit final.

## II.4 Titrage des fonctions carboxyliques et carboxylates:

### II.4.1 Dosage des fonctions carboxyliques :

L'objectif de ce dosage est de déterminer le nombre des fonctions carboxyliques (-COOH) contenues dans un gramme du produit commercial, nous avons effectué le dosage 3 fois pour assurer la reproductibilité des résultats.

#### II.4.1.1 Mode opératoire :

1 g de poudre de polymère super absorbant est introduit dans un bécher de 100 ml, auquel 20 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium ( NaOH ) à  $C_1= 1,00$  M sont ajoutés sous agitation, nous avons ajouté quelques millilitres d'une solution saturée de chlorure de sodium de façon à rendre le

mélange suffisamment fluide et agitable à l'aide d'un barreau aimanté (étape 1), Après nous avons ajouté quelques gouttes d'un indicateur coloré le bleu de bromothymol, ensuite nous avons titrer l'hydroxyde de sodium en excès avec une solution d'acide chlorhydrique à  $C_0 = 1,00 \text{ M}$ . On laissera le système s'équilibrer entre chaque ajout d'acide.

a) **Volume à l'équivalence** : le tableau II.2 représente les volumes à l'équivalence obtenue lors du dosage de fonctions carboxyliques :

$V_{\text{éq}}$  représente le volume d'HCl nécessaire pour neutraliser les molécules de NaOH en excès, alors de là on peut déduire le nombre de milli mole de NaOH qui ont réagi avec les fonctions carboxyliques du polymère super absorbant

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
$V_{\text{éq}} \text{ (ml)}$	17.8	17.6	17.4

**Tableau II.2** : Résultats de dosage de fonctions carboxyliques.

Donc :

$$V_{\text{éq}} \text{ moy} = 17.6 \text{ ml}$$

b) **le nombre de milli mole d'ions hydroxyde dans les 20 ml de solution de départ:**

$$\text{On a: } C_0 = \frac{n_{(HO^-)_0}}{V_0} \quad \longrightarrow \quad n_{(HO^-)_0} = C_0 * V_0$$

$$\text{A.N: } n_{(HO^-)_0} = 1 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3}$$

Donc :

$$n_{(HO^-)_0} = 20.0 \text{ mmol}$$

c) **le nombre de milli mole d'ions hydroxyde consommés lors de la réaction de titrage :**

$$\text{A l'équilibre: } n_{(HO^-) \text{ titres}} = C_1 V_1 = C_0 V_{\text{éq}}$$

$$\text{A.N } n_{(HO^-) \text{ titres}} = 1 \times 10^3 \times 17.6 \times 10^{-3}$$

Donc :

$$(n_{HO^-}) \text{ titres} = 17.6 \text{ mmol}$$

d) on déduit le nombre d'ions hydroxyde qui ont réagi avec les fonctions carboxylique:

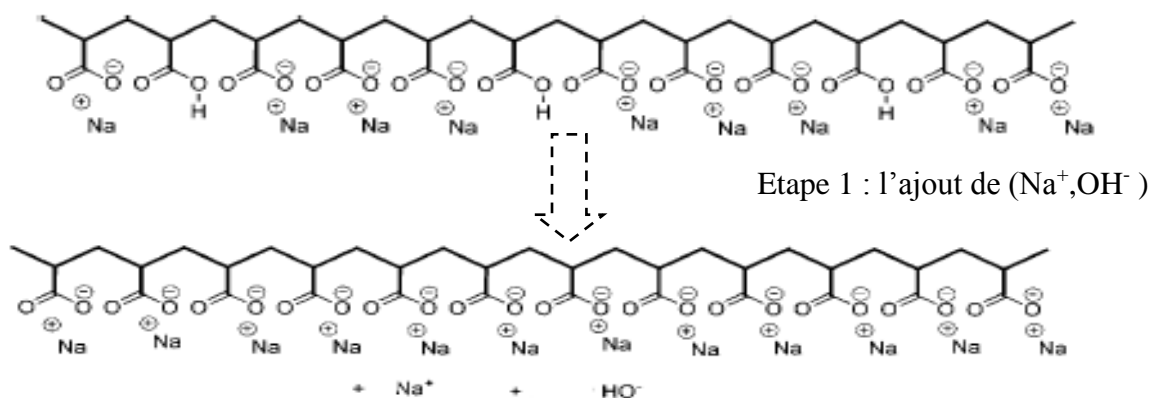
$$\text{On a: } n_{(\text{HO}^-) \text{ consommés}} = n_{(\text{HO}^-)_0} - n_{(\text{HO}^-) \text{ titres}}$$

$$\text{A.N: } n_{(\text{HO}^-) \text{ consommés}} = 20.0 - 17.6$$

Donc:

$$n_{(\text{HO}^-) \text{ consommés}} = 2.4 \text{ mmol}$$

D'après les résultats obtenus nous avons déprotonée quantitativement les fonctions acides carboxyliques à l'aide d'un excès d'ions hydroxydes. On conclue que 1 g de polymère super absorbant commercial contient 2.4 milli mole de groupements carboxyliques. Le schéma réactionnel est représenté dans la figure II.6.



**Figure II.6 :** Déprotonation de fonctions carboxyliques.

#### II.4.2 Dosage des fonctions carboxylates :

L'objectif de cette dosage est de déterminer le nombre des fonctions carboxylates ( $-\text{COO}^-$ ) contenant dans un gramme du produit commercial après hydrolyse, nous avons effectué le dosage 3 fois pour assurer la reproductibilité des résultats.

##### II.4.2.1 Mode opératoire :

1 g de poudre de polymère super absorbant sont introduits dans un bécher de 100 ml, auquel 20 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à  $C_1 = 1,00 \text{ M}$  sont ajoutés précisément et sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté, Après nous avons ajouté quelques gouttes d'un indicateur coloré le

phénolphtaléine, ensuite nous avons titré l'acide chlorhydrique en excès avec une solution basique de NaOH à  $C_0 = 1,00 \text{ M}$ . On laissera le système s'équilibrer entre chaque ajout de base.

- a) **Volume à l'équivalence** : le tableau 3 représente les volumes à l'équivalence obtenue lors du dosage de fonctions carboxylates :

$V_{\text{éq}}$  représente le volume d'NaOH nécessaire pour neutraliser les molécules de HCl en excès, alors de là on peut déduire le nombre de milli mole d'HCl qui ont réagi avec les fonctions carboxylates du polymère super absorbant.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
$V_{\text{éq}} \text{ (ml)}$	16.8	16.5	16.4

**Tableau II.3** : Résultats de dosage de fonctions carboxylates.

$$V_{\text{éq}} \text{ moy} = 16.56 \text{ ml}$$

Donc :

- b) **le nombre de milli mole d'ions  $\text{H}^+$  dans les 20 ml de solution HCl de départ:**

On a:  $C_0 = \frac{n_{(\text{H}^+)0}}{V_0}$   $\longrightarrow$   $n_{(\text{H}^+)0} = C_0 * V_0$

A.N:  $n_{(\text{H}^+)0} = 1 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3}$

Donc :

$$n_{(\text{H}^+)0} = 20.0 \text{ mmol}$$

- c) **le nombre de milli mole d'ions  $\text{H}^+$  consommés lors de la réaction de titrage :**

A l'équilibre :  $n_{(\text{H}^+) \text{ titres}} = C_1 V_1 = C_0 V_{\text{éq}}$   $\longrightarrow$

A.N  $n_{(\text{H}^+) \text{ titres}} = 1 \times 10^3 \times 16.56 \times 10^{-3}$

Donc :

$$n_{(\text{H}^+) \text{ titres}} = 16.56 \text{ mmol}$$

d) En déduire le nombre d'ions  $H^+$  qui ont réagi avec les fonctions carboxylates:

On a:  $n_{(H^+) \text{ consommés}} = n_{(H^+)_0} - n_{(H^+) \text{ titres}}$

A.N:  $n_{(H^+) \text{ consommés}} = 20.0 - 16.56$

Donc:

$$n_{(H^+) \text{ consommés}} = 3.44 \text{ mmol}$$

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que 1 g de polymère super absorbant contient 3.44 milli mole de groupements carboxylates

\*) **Le rapport Carboxylate/Carboxylique dans le produit commerciale :**

L'analyse effectuée précédemment montre qu'un gramme de produit commerciale contient 3.44 milli-moles de fonction carboxylate de sodium et 2.40 milli-moles de fonction carboxylique, le rapport des fonctions carboxylique/carboxylate égale  $2.40/3.44 = 0.70$ .

### III. Elaboration et caractérisation des nano-composites de type poly acrylate de sodium/montmorillonite sodée :

#### III. 1 Purification de la bentonite :

Le produit de départ étant une argile (bentonite) naturelle du gisement de Maghnia (ouest Algérien) symbolisée par Mmt. Sa purification a été effectuée selon les étapes suivantes :

- Broyage de l'argile dans le broyeur.
- Tamisage de la poudre de bentonite (tamis de  $56\mu\text{m}$ ).
- Sédimentation successive d'une suspension d'argile.

#### III.2 préparation de la montmorillonite sodée :

20 g de la poudre argileux ont été traité avec 100 ml d'Hexamétaphosphate de sodium à 1M, Après agitation pendant 3 heures, nous avons versée la suspension dans les éprouvettes de séparation (de 1 litre) et la Mmt-Na est séparé en jouant sur sa vitesse de chute, La montmorillonite traverse à  $20^\circ\text{C}$ , une distance de 10 cm chaque 8h. Donc la Mmt-Na est récupérée par siphonage à une distance de 20 cm après 16h de décantation. Nous avons ajouté de l'eau distillée aux éprouvettes

après chaque siphonage, ensuite, nous avons maintenu l'agitation pendant 15min et on laisse la suspension se décanter (16h) avant de procéder à un nouveau siphonage. La montmorillonite est ensuite récupérée par centrifugation à 4500 tr/min pendant 1h. A la fin, elle est lavée à l'eau distillée (à plusieurs reprises), Après filtration à l'aide d'un fritté de porosité 3 (diamètre maximal de pores de 16 à 40  $\mu\text{m}$ ), nous avons séchée la montmorillonite dans l'étuve à 100°C, broyée à l'aide d'un mortier et gardée dans un dessiccateur.

### III.3 Préparation des nano-composite PSA/Mmt-Na :

Nous avons synthétisé des nano-composites polyacrylates de sodium/Montmorillonite par un mélange de polyacrylate de sodium avec la Montmorillonite sodée Différents types de nano-composites ont été synthétisés en utilisant des pourcentages massiques en montmorillonite sodée de 5, 10, 15 et 20%w, respectivement.

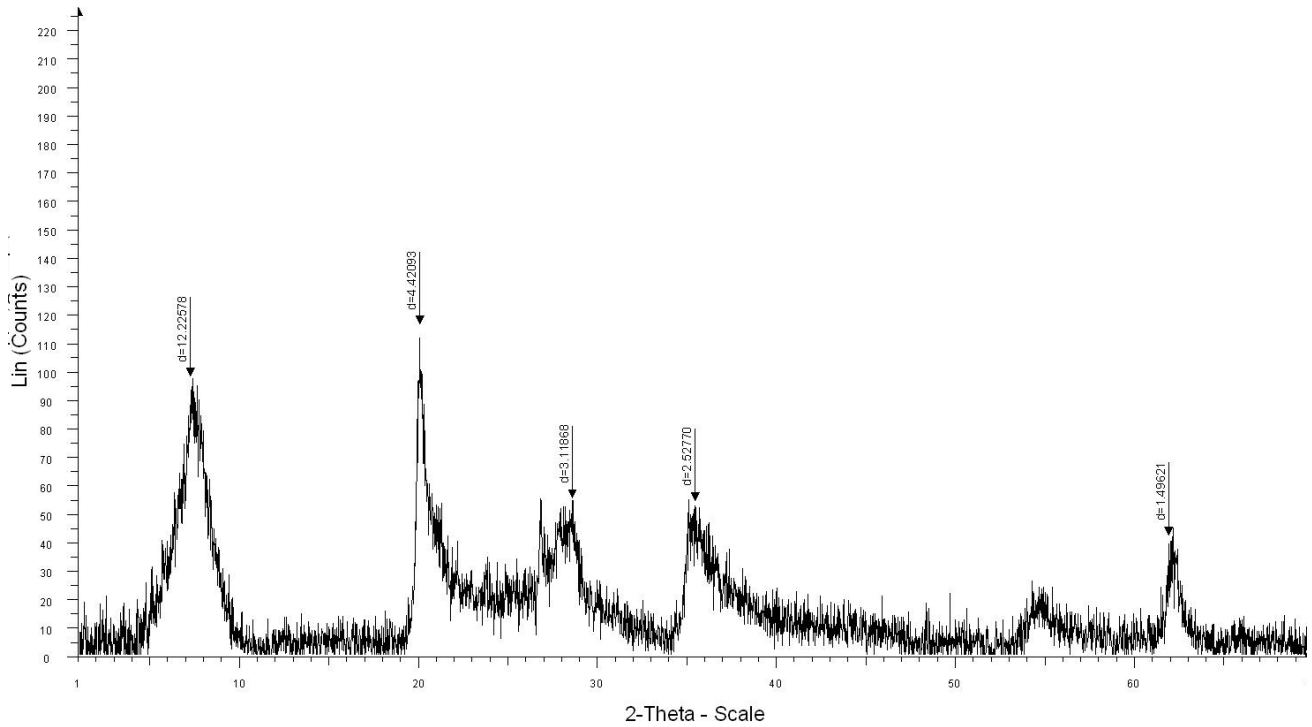
### III.4 Préparation de nano-composite PSA/Mmt-Na à 5%/w :

170 ml d'eau distillée sont introduits dans un bécher de 250 ml, auquel 0.025 g de l'argile sodée sont ajoutés de façon à rendre le mélange agitable à l'aide d'un barreau aimanté, nous avons ajoutée 0.5 g de polyacrylate de sodium, Nous avons maintenu le mélange au chauffage dans un bain d'huile à 60 °C pendant 24 heures, le mélange a été récupéré et séché dans l'étuve à 120 °C, broyée à l'aide d'un mortier et gardée dans un dessiccateur.

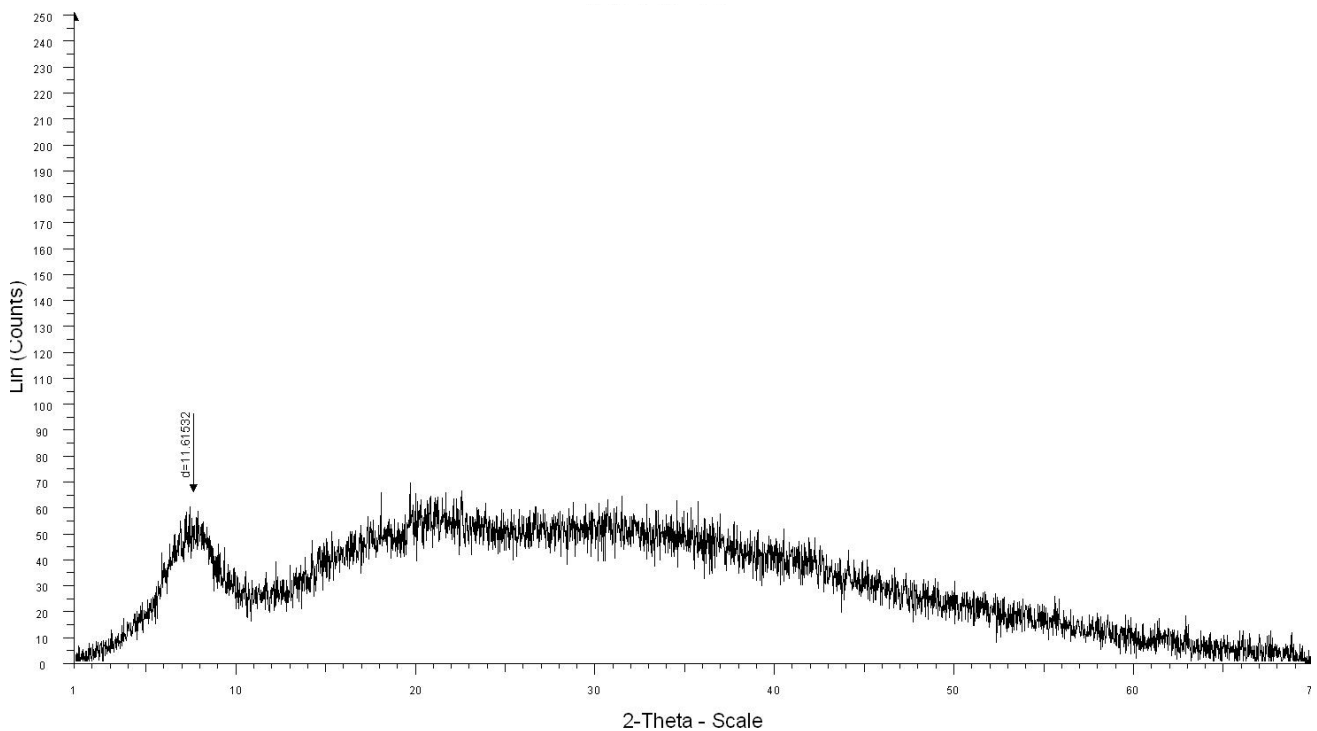
### III.5 Analyse par diffraction des rayons X:

Le paramètre essentiel qui permet de quantifier la modification de l'argile et clarifie l'orientation des molécules de polyacrylate de sodium dans la structure de l'argile est la distance entre les couches de l'argile. Ce paramètre peut être mesuré par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant la formule de bragg.

Les diffractogrammes de rayons X de la montmorillonite sodée (figure II.7), et du nano-composite de 5%w (figure II.8) permet de distinguer l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins.



**Figure II.7 :** Diffractogramme DRX de la montmorillonite sodée.



**Figure II.8 :** Diffractogramme DRX de nano-composite de 5%<sub>w</sub>.

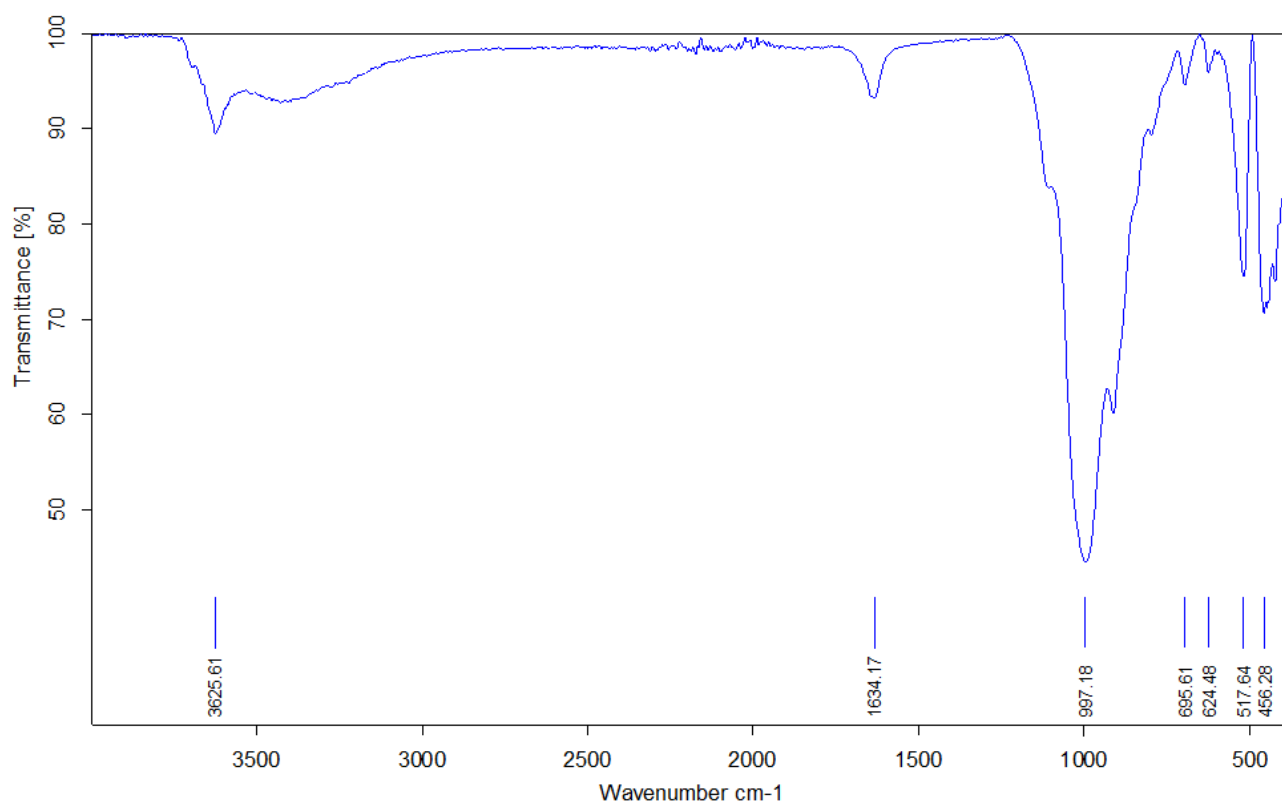
Le spectre de diffraction de la montmorillonite sodée présente une réflexion (001) d'environ  $2\theta=7.50^\circ$  ce qui correspond à une distance inter-couche (inter-feuillet) de  $d_{001}=12,23 \text{ \AA}$ . Cette

valeur est comparable avec ce qui a été décrit dans la littérature et nous confirme que l'argile est hydratée [55].

Après modification de la montmorillonite sodée avec le polyacrylate de sodium, nous avons noté qu'il n'y a pas de changement de l'espacement basal ( $d_{001}=11.61 \text{ \AA}$ ), ce qui confirme que l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire n'a pas eu lieu. Ce résultat permet de conclure que le mélange obtenu est un micro-composites ou composite conventionnel et non pas nano-composites puisque les feuillets de la montmorillonite restent agrégés et le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées et non miscibles.

### III.6 Analyse par spectrométrie Infrarouge :

Les spectres IR de la montmorillonite sodée (figure II.9), et du nano-composite de 5%w (figure II.10) permet de distinguer la différence entre la structure des deux composés (les groupements chimiques qui existe dans la structure de chaque produit). L'attribution des différentes bandes IR est résumée dans le tableau II.4.



**Figure II.9 :** Spectre infrarouge de la montmorillonite sodée.

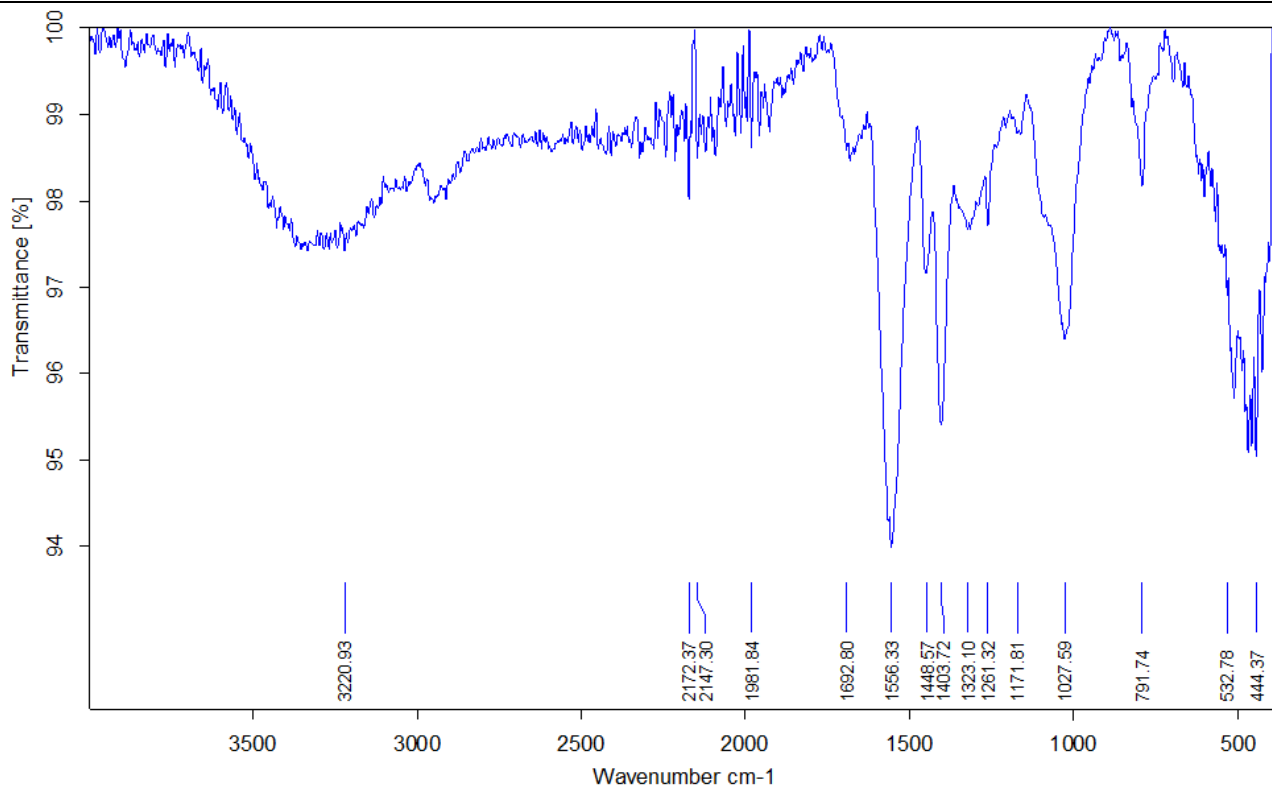


Figure II.10 : Spectre infrarouge de nano-composite de 5%<sub>w</sub>.

	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
<b>Montmorillonite sodée</b>	3634	bande de vibration –O-H
	1634	
	697	bande de vibration Si-O- Al <sup>+VI</sup>
	997	bande de vibration Si-O
	516	Bande de vibration Al-OH
<b>Nano-composite de 5%<sub>w</sub></b>	3221	Bande de vibration –O-H
	1693	
	1555	Bande de vibration –C=O
	1028	bande de vibration Si-O
	792	bande de vibration Si-O- Al <sup>+VI</sup>

Tableau II.4 : Les pics IR caractéristiques attribués au Mmt-Na et nano-composite de 5%<sub>w</sub>.

Les bandes d'absorption présentées dans le tableau II.4 sont caractéristiques de la phase argileuse. Ces bandes correspondent aux liaisons : Si–O, Si–O–M, M–O–H (M= Al, Fe et Mg), existantes entre les anions et les cations situés dans les sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

Le spectre de la montmorillonite sodée présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O–H situées respectivement entre 3200 - 3800 et 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ . La bande moyenne qui s'étale entre 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau entre les feuillets, Entre 3620 - 3640  $\text{cm}^{-1}$ , le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O–H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium, soit à deux atomes d'aluminium (3620  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le spectre présente aussi une bande d'absorption intense entre 900- 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est centrée vers 997  $\text{cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O.

La notation  $\text{M}^{+VI}$  désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400 - 550  $\text{cm}^{-1}$ .

Après l'imprégnation de polyacrylate de sodium sur la montmorillonite sodée, les bandes maximales du spectre IR demeurent presque les mêmes.

On peut conclure que cette mélange obtenu de nano-composites de type PSA/Mmt-Na est un micro-composites.

#### IV. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons décrit la structure de la montmorillonite sodée, le produit commercial avant et après hydrolyse, et le mélange de PSA/Mmt-Na par différentes méthodes d'analyse spectroscopiques montrant qu'elle est de type nano-composite obtenu. Les analyses par IR et DRX montre que le produit commercial avant hydrolyse est un poly acrylate de sodium réticulé qui comporte des fonctions carboxyliques (-COOH) et carboxylates (-COO<sup>-</sup>), par contre le produit obtenue après l'hydrolyse du produit commercial est un poly acrylate de sodium non réticulé porteur uniquement des fonctions carboxylates de sodium (-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>).

L'évaluation de dosage quantitatif des fonctions carboxylates et carboxylique de polymère super absorbant commercial a révélé qu'un gramme de produit commerciale contient 3.44 milli-moles de fonction carboxylate de sodium et 2.40 milli-moles de fonction carboxylique.

L'étude de la morphologie de ces matériaux montre qu'il est possible d'aboutir à des structures de composite conventionnel en fonction du pourcentage de la montmorillonite sodée employé dans la synthèse.

## **I. Introduction :**

De multiples applications domestiques nécessitent de fortes absorptions d'eau. Assez rapidement, les produits naturels comme les éponges naturelles ou le coton hydrophile n'ont pas pu répondre à une demande toujours croissante à la fois sur les quantités et la qualité des matériaux absorbants. Il a alors été nécessaire de mettre au point la synthèse chimique de nouveaux matériaux. Au début des années 1980, des polymères appelés super absorbants firent leur apparition sur le marché, ils peuvent absorber en effet jusqu'à cinq cents fois leur masse en eau.

Au cours de cette étude, l'objet de notre travail était de faire une étude comparative des comportements de gonflements des PSA et les mélanges de PSA/Mmt-Na dans des différentes solutions aqueuses, enfin nous avons étudié la capacité d'absorption d'une solution aqueuse de Bleu de méthylène par les mélanges de PSA/Mmt-Na.

## **II. Taux d'absorption des mélanges PSA/Mmt-Na dans une solution aqueuse :**

L'objectif de cette manipulation consiste à étudier le comportement de gonflement du mélanges PSA/Mmt-Na sous forme de poudre en solution aqueuse. Le gonflement est la propriété la plus importante des polymères super absorbants.

L'absorption de l'eau par le PA-Na est due principalement à la différence de la pression osmotique à l'intérieur et à l'extérieur du gel (milieu ionique à l'intérieur du polymère, milieu neutre à l'extérieur), l'eau a donc tendance à migrer vers le polymère pour équilibrer la pression osmotique, une fois chargées négativement, les chaînes se repoussent entre elles : le polymère se déplie et le matériau gonfle. D'autre part une répulsion électrostatique entre les fonctions carboxylate des chaînes polymériques (interactions répulsives plus nombreuses que les attractives) qui diminue en présence d'eau (liaisons hydrogène).

### **II.1 Test à Blanc:**

Nous avons mesuré la quantité de la solution aqueuse absorbée par le papier filtre seule (vide) par un test à blanc, un morceau de papier filtre sec de masse  $m_s$  a été immergée dans un excès de solution aqueuse à température ambiante, le papier filtre humide a été pesé. Le taux d'absorption de papier filtre est donné par la relation suivante :

$$T_{\acute{e}q} = (m_h - m_s) / m_s \quad \dots(I)$$

$T_{\acute{e}q}$  : le taux d'absorption mesuré en grammes d'eau par gramme de papier filtre sec.

$m_s$  : la masse de papier filtre sec.

$m_h$  : la masse de papier filtre humide.

## II.2 Mode opératoire :

Une masse de 0.035 g d'échantillon a été placée dans un morceau de papier filtre sec et immergée dans un excès de solution aqueuse à température ambiante jusqu'à ce que le gel atteigne son gonflement maximal (10 min). Le gel résultant été filtrés puis pesé. La quantité de la solution aqueuse absorbée par le mélange est donnée par la relation (II) suivante :

$$Q_{\acute{e}q} = (m_{epg} - (m_{ps} \times T_{\acute{e}q}) - m_{echs}) / m_{echs} \quad \dots(II)$$

$Q_{\acute{e}q}$  : est la quantité d'eau absorbée par le mélange PSA/Mmt-Na mesuré en gramme de solution aqueuse par gramme d'échantillon sec.

$m_{ps}$  : la masse de papier filtre sec.

$m_{echs}$  : la masse de l'échantillon sec.

$m_{epg}$  : la masse de papier filtre humide avec l'échantillon gonflé.

$T_{\acute{e}q}$  : le taux d'absorption mesuré en grammes d'eau par gramme de papier filtre sec.

## II.3 Taux d'absorption des mélanges PSA/Mmt-Na dans l'eau distillé :

- ❖ Les résultats de test à blanc obtenus dans l'eau distillée sont mesurés par la relation (I), et sont représentés dans le tableau III.1 :

	$m_s$	$m_h$
<b>La masse (en gramme)</b>	1.6224	6.0850

**Tableau III.1** : Résultats de test à Blanc de l'eau distillé.

A.N :  $T_{\acute{e}q} = \frac{6.0850 - 1.6224}{1.6224}$

Donc :

$$T_{\text{éq}} = 2.7506 \text{ g d'eau / g de papier}$$

$T_{\text{éq}} = 2.7506 \text{ g d'eau / g de papier}$  c'est le taux d'absorption mesuré en gramme d'eau distillé absorber par gramme de papier filtre sec.

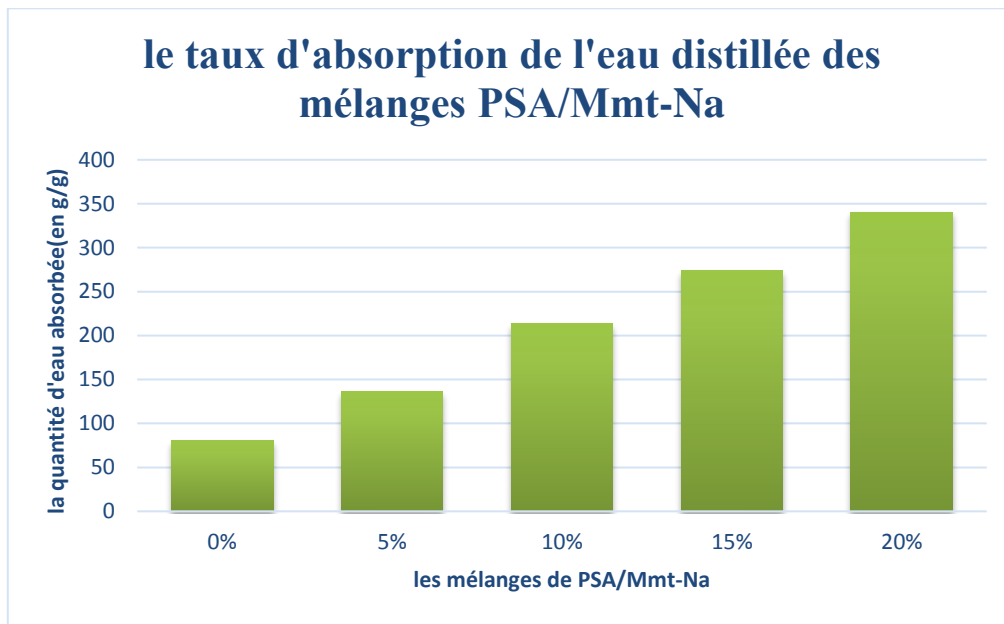
- ❖ Les quantités d'eau distillée absorbée par les mélanges de SPA/Mmt-Na sont mesurées par la relation (II), et reportés dans le **tableau III.2** :

	$m_{\text{echs}}$	$m_{\text{ps}}$	$m_{\text{epg}}$	$Q_{\text{éq}}$
<b>0%</b>	0,0351	1.4812	6.9428	80,72681709
<b>5%</b>	0.035	1.9651	10.227	136,7655983
<b>10%</b>	0.0351	1.5298	11.7401	213,5935077
<b>15%</b>	0.0351	1.5028	13.7943	274,2335704
<b>20%</b>	0.0352	1.481	16.0966	340,5614034

**Tableau III.2** : Les quantités d'eau absorbée par les mélanges PSA/Mmt-Na.

La figure III.1 montre la variation de taux d'absorption d'eau distillée en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na :

Nous avons remarqué que la quantité de la solution aqueuse de l'eau distillée absorbée augmente en manière significative en fonction du pourcentage massique de la montmorillonite sodée dans le mélange PSA/Mmt-Na. Cette variation par rapport au PSA seul est due à la présence de la montmorillonite sodée dans le mélange qui en plus de ses capacités d'absorption hydrophile.



**Figure III.1 :** Variation de la quantité d'eau absorbée en fonction de mélange PSA/Mmt-Na (Pour des pourcentages en poids PSA/Mmt-Na égales : 0, 5, 10, 15 et 20 % respectivement).

#### II.4 Taux d'absorption des mélanges PSA/Mmt-Na dans une solution faiblement acide à 0.1M :

- ❖ Les résultats de test à blanc obtenus dans l'HCl sont mesurés par la relation (I), et sont représentés dans le tableau III.3 :

	$m_s$	$m_h$
<b>La masse (en gramme)</b>	1.6224	6.0850

**Tableau III.3 :** Résultats de test à Blanc d'HCl.

A.N : 
$$T_{\text{éq}} = \frac{6.0850 - 1.6224}{1.6224}$$

Donc :

$$T_{\text{éq}} = 2.7506 \text{ g d'HCl / g de papier}$$

$T_{\text{éq}} = 2.7506 \text{ g d'HCl / g de papier}$  c'est le taux d'absorption mesuré en gramme d'HCl absorber par gramme de papier filtre sec.

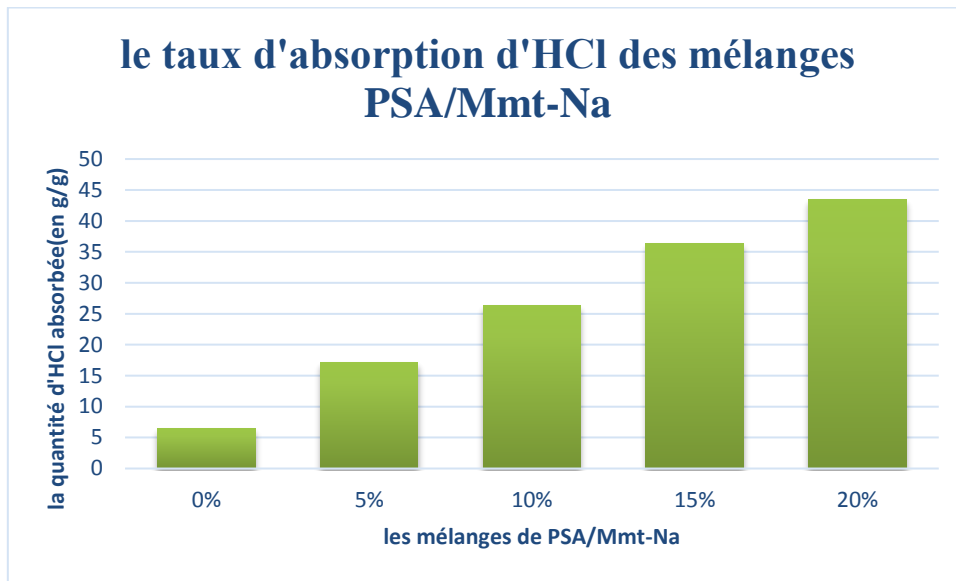
- ❖ Les quantités d'HCl absorbées par les mélanges de SPA/Mmt-Na sont mesurées par la relation (II), et reportées dans le **tableau III.4**.

	$m_{\text{echs}}$	$m_{\text{ps}}$	$m_{\text{epg}}$	$Q_{\text{éq}}$
<b>0%</b>	0,0351	1,972	5,6875	6,5300
<b>5%</b>	0,035	1,9559	6,0124	17,0994
<b>10%</b>	0,035	1,983	6,411	26,3586
<b>15%</b>	0,0351	1,9172	6,583	36,3364
<b>20%</b>	0,0351	1,9161	6,828	43,4027

**Tableau III.4** : Les quantités d'HCl absorbée par les mélanges de PSA/Mmt-Na.  
(Pour des pourcentages en poids PSA/Mmt-Na égales : 0, 5, 10, 15 et 20 % respectivement).

La figure III.2 montre la variation de taux d'absorption d'HCl en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na.

Nous avons remarqué que la quantité de la solution aqueuse d'HCl absorbée augmente d'une manière significative en fonction du pourcentage massique de la montmorillonite sodée dans le mélange PSA/Mmt-Na. Cette variation par rapport au PSA seul est due à la présence de la montmorillonite sodée dans le mélange qui en plus de ses capacités d'absorption hydrophile peut aussi fixer des ions  $H^+$  sur sa surface.



**Figure III.2 :** Variation de la quantité d'HCl absorbée en fonction des mélanges de PSA/Mmt-Na. (Pour des pourcentages en poids PSA/Mmt-Na égales : 0, 5, 10, 15 et 20 % respectivement).

### II.5 Taux d'absorption des mélanges PSA/Mmt-Na dans une solution aqueuse de Bleu de méthylène à $5.10^{-3}$ :

- ❖ Les résultats de obtenus dans la solution aqueuse de BM sont mesurés par la relation (I), et sont représentés dans le tableau III.5 :

	$m_s$	$m_h$
La masse (en gramme)	0.8500	3.0500

**Tableau III.5 :** Résultats de test à blanc de la solution de BM.

A.N : 
$$T_{\text{éq}} = \frac{3.05 - 0.85}{0.85}$$

Donc :

$$T_{\text{éq}} = 2,5882 \text{ g de BM / g de papier}$$

**Téq = 2.5882 g de BM / g de papier c'**est le taux d'absorption mesuré en gramme de la solution aqueuse de BM absorber par gramme de papier filtre sec.

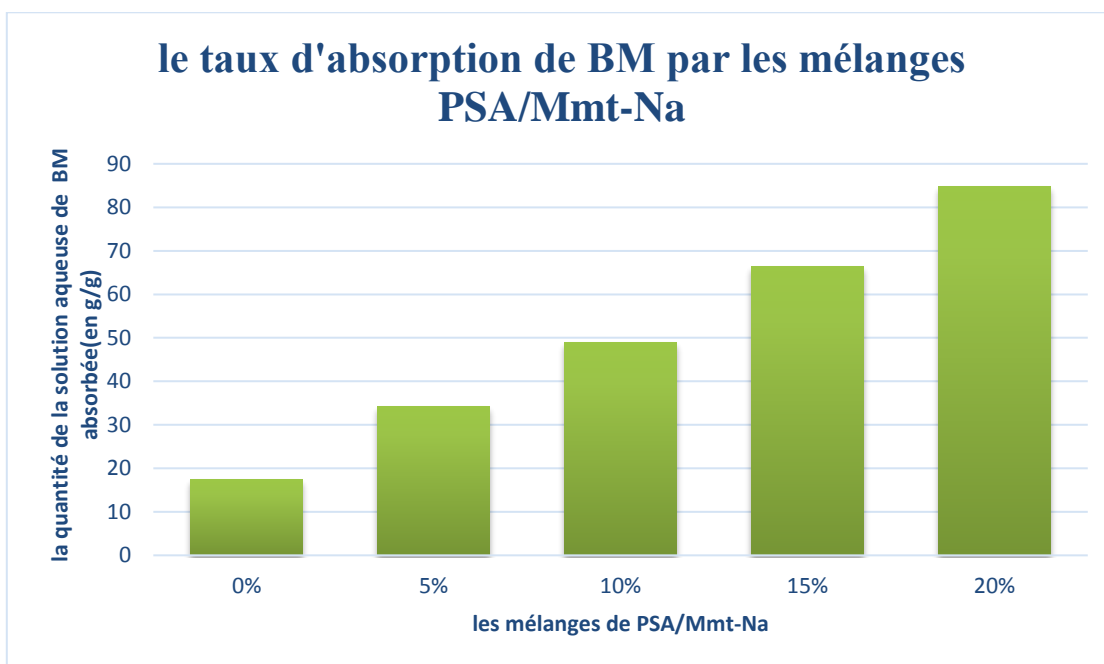
- ❖ Les quantités de la solution aqueuse de BM absorbée par les mélanges de SPA/Mmt-Na sont mesurées par la relation (II), et reportés dans le tableau III.6 :

	$m_{echS}$	$m_{ps}$	$m_{epg}$	$Q_{éq}$
<b>0%</b>	0,0351	1,982	5,7742	17,3566
<b>5%</b>	0,0351	1,9669	6,3301	34,3077
<b>10%</b>	0,035	1,9901	6,899	48,9472
<b>15%</b>	0,0352	1,935	7,383	66,4649
<b>20%</b>	0,0351	1,9761	8,128	84,8515

**Tableau III.6 :** Les quantités de la solution de BM absorbée par les mélanges de PSA/Mmt-Na (Pour des pourcentages en poids PSA/Mmt-Na égales : 0, 5, 10, 15 et 20 % respectivement).

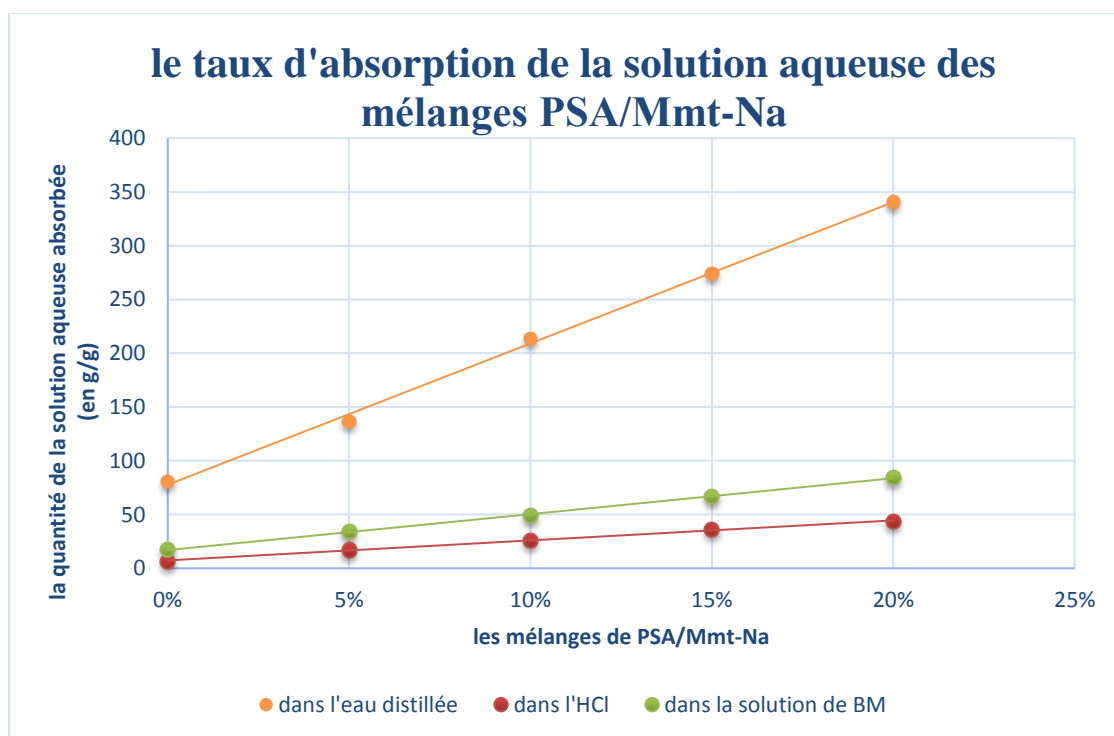
La figure III.3 montre la variation de taux d'absorption de la solution aqueuse de BM en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na :

Nous avons remarqué que la quantité de la solution aqueuse de BM absorbée augmente en manière significative en fonction du pourcentage massique de la montmorillonite sodée dans le mélange PSA/Mmt-Na. Cette variation par rapport au PSA seul est due à la présence de la montmorillonite sodée dans le mélange qui en plus de ses capacités d'absorption hydrophile peut aussi fixer des ions de la molécule de BM sur sa surface.



**Figure III.3 :** Variation de la quantité de BM absorbée en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na.

La figure III.4 montre la variation de taux d’absorption des différentes solutions aqueuse en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na :



**Figure III.4:** Variation de taux d’absorption de différentes solutions aqueuse absorbée en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na.


Le taux d'absorption obtenus dans l'eau distillée par les PSA/Mmt-Na est plus important par rapport aux celle obtenu dans la solution aqueuse de Bleu de méthylène, cette dernière est important par rapport aux celle obtenu dans la solution acide chlorhydrique. Ce sont les ions  $H^+$  et  $Cl^-$  ou des molécules de BM qui sont responsables de la diminution de la pression osmotique et donc de la diminution des performances d'absorption du mélanges PSA/Mmt-Na.

### III. L'absorption de la solution aqueuse de Bleu de méthylène :

#### III.1 Mode opératoire :

Une masse de 0.2 g d'échantillon a été placée dans un morceau de papier filtre sec et immergée dans 30 ml de la solution aqueuse de Bleu de méthylène à 0.005M à température ambiante jusqu'à ce que le gel atteigne son gonflement maximal (10 min), la solution a été récupérée et diluée 200 fois, L'absorbance est lue au spectrophotomètre (UV-vis) à 650 nm.

#### III.2 Calcule de la concentration $C_0$ de la solution fille :

On a :  $C_m = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$    $C_0 = (5 \times 10^{-3}) \div 200$

Donc :

$$C_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

#### III.3 Calcule de la concentration de la solution aqueuse de BM des mélanges PSA/Mmt-Na :

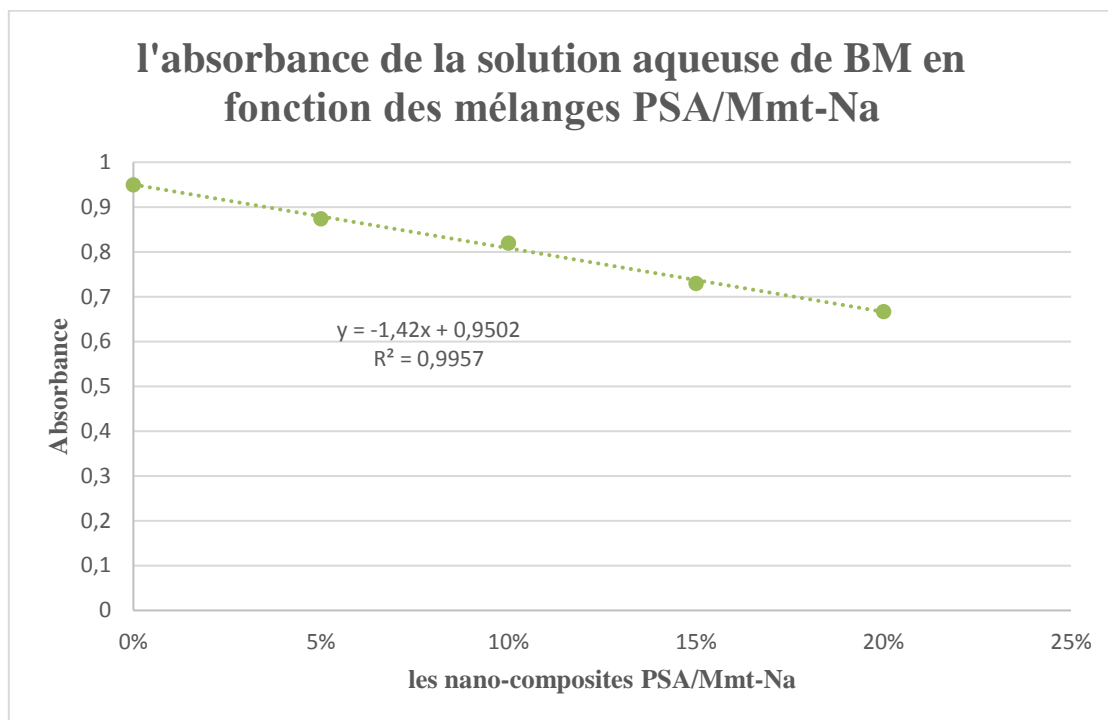
Nous avons effectué les calculs de la concentration de la solution aqueuse de Bleu de méthylène selon le rapport suivant :

$$\text{On a : } A_n = \varepsilon l C_n \quad \dots (1)$$

$$A_{n+1} = \varepsilon l C_{n+1} \quad \dots (2)$$

$$\text{Alors : } \frac{(1)}{(2)} = \frac{A_n}{A_{n+1}} = \frac{C_n}{C_{n+1}} \quad \dots \dots \dots (III)$$

La figure III.5 montre la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de la solution de BM des mélanges PSA/Mmt-Na :



**Figure III.5:** L'absorbance de la solution aqueuse de BM en fonction des mélanges PSA/Mmt-Na.

Les concentrations des solutions aqueuses de BM des mélanges de SPA/Mmt-Na sont mesurées par la relation (III), et reportés dans le tableau III.7 :

Les concentrations de la solution aqueuse de BM	La concentration X (en mol/l)
C <sub>0</sub>	$2.5 \times 10^{-5}$
C <sub>1</sub>	$2.3 \times 10^{-5}$
C <sub>2</sub>	$2.15 \times 10^{-5}$
C <sub>3</sub>	$1.91 \times 10^{-5}$
C <sub>4</sub>	$1.74 \times 10^{-5}$

**Tableau III.7 :** les concentrations de la solution aqueuse de BM.

Avec :

$C_0$  : la concentration de la solution fille de BM apr(s une dilution de 200 fois.

$C_1$  : la concentration de la solution de BM qui reste (non absorbées par les mélanges PSA/Mmt-Na à 5%).

$C_2$  : la concentration de la solution de BM qui reste (non absorbées par les mélanges PSA/Mmt-Na à 10%).

$C_3$  : la concentration de la solution de BM qui reste (non absorbées par les mélanges PSA/Mmt-Na à 15%).

$C_4$  : la concentration de la solution de BM qui reste (non absorbées par les mélanges PSA/Mmt-Na à 20%).

Nous avons remarqué que la quantité de la solution de BM absorbée est relativement augmentée avec le pourcentage massique de la montmorillonite sodée dans la synthèse des mélanges PSA/Mmt-Na. Cette variation est due à la présence de la montmorillonite sodée dans le mélange PSA/Mmt-Na. La présence de cette dernière permet d'améliorer la propriété d'absorption du polymère super absorbant.

#### **IV. Conclusion :**

On peut conclure que L'incorporation de la montmorillonite sodée dans la matrice polymère a amélioré son absorption d'eau, l'un des facteurs influençant sur le taux d'absorption du polymère super absorbant c'est le liquide absorbée (l'existence des ions  $Cl^-$ ,  $H^+$ .. du le liquide absorbée va diminuer le taux d'absorption).

Nous avons rapporté dans ce travail la synthèse et la caractérisation et l'élaboration des composites conventionnels de type PSA/Mmt-Na. L'objectif étant d'améliorer les propriétés d'absorptions des polymères super absorbants.

Après une étude bibliographique exhaustive dans le premier chapitre sur les argiles, les PSA, les nano-composites et les limites des nano-composites, Au deuxième chapitre, nous avons caractérisé un produit commercial, polymère super absorbant de type polyacrylate. A travers cette étude nous avons déduit qu'il est composé essentiellement à la fois d'unités acrylates et acrylique. L'étude quantitative révèle qu'un gramme de produit commerciale contient 3.44 milli-moles de fonction carboxylate de sodium et 2.40 milli-moles de fonction carboxylique. Nous avons également étudié la morphologie des nano-composites élaborés ainsi que la structure de la montmorillonite employé par différentes méthodes spectroscopiques (IR) et (DRX) à l'élaboration. L'étude de la morphologie de ces matériaux montre qu'il est possible d'aboutir à des structures de composite conventionnel en fonction du pourcentage de la montmorillonite sodée employé dans la synthèse.

Au dernier chapitre, nous avons fait une étude comparative de taux d'absorption des mélanges PSA/Mmt-Na dans différentes solutions aqueuse. Nous avons mis en évidence que la propriété d'absorption des composites (PSA/Mmt-Na) élaborés étaient étroitement liées aux pourcentages de la montmorillonite sodée employés dans le matériau. Nous avons constaté l'amélioration de cette propriété macroscopique par l'introduction de faibles fractions de la montmorillonite dans le polymère. Cette étude comparative à montrer que le taux d'absorption de l'eau distillé est plus important par rapport aux taux d'absorption de la solution aqueuse de Bleu de méthylène ou de l'acide chlorhydrique.

## **I. Produits utilisés :**

- NaOH (2M, 1M).
- Eau distillé.
- Acétone (99%).
- NaCl (solution saturée).
- HCl (35%).
- Hexasétophosphate de sodium ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>.

## **II. Appareillages et Verreries :**

- Montage à reflux.
- Balance analytique.
- Plaque chauffante.
- Epruvettes graduées.
- Erlenmeyers.
- Fioles jaugées.
- Spatule.
- papier filtres.
- Ballon de 100 ml.
- Frittats.
- Becher.
- Barreau aimanté
- Burette graduée.
- Centrifugeuse du type ROTOFIX 32 A.
- Pissette d'eau distillée.
- Agitateur magnétique.

## **III. Préparation des solutions :**

### **III.1 Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium à 3M :**

Nous avons dissout 12 g de NaOH dans 100 ml d'eau distillé, suivit d'une agitation jusqu'à l'homogénéiser la solution.

### III.2 Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium à 1M :

Nous avons dissout 0.8 g de NaOH dans 20 ml d'eau distillé, suivit d'une agitation jusqu'à l'homogénéiser la solution.

### III.3 Préparation de la solution d'acide chlorhydrique à 1M :

Nous avons introduit 9 ml de HCl dans 100 ml d'eau distillé, suivit d'une agitation jusqu'à l'homogénéiser la solution.

### III.4 Préparation de la solution d'Héxamétaphosphate de sodium à 1M :

Nous avons dissout 10.2 g de  $(\text{NaPO}_3)_6$  dans 100 ml d'eau distillé, suivit d'une agitation jusqu'à l'homogénéiser la solution.

### III.5 Préparation de la solution d'acide chlorhydrique à 0.1M :

Nous avons introduit 0.9 ml de Hcl dans 100 ml d'eau distillé, suivit d'une agitation jusqu'à l'homogénéiser la solution.

## IV. La spectrophotométrie UV-vis :

L'analyse spectrophotométrie est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet de déterminer aussi bien qualitativement que quantitativement des ions ou des molécules présents dans une solution, sans la modifier ou l'altérer.

Cette technique, utilisée en chimie et en biochimie utilise la propriété de ces ions ou molécules de pouvoir passer de l'état fondamental à un état excité par absorption d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate.

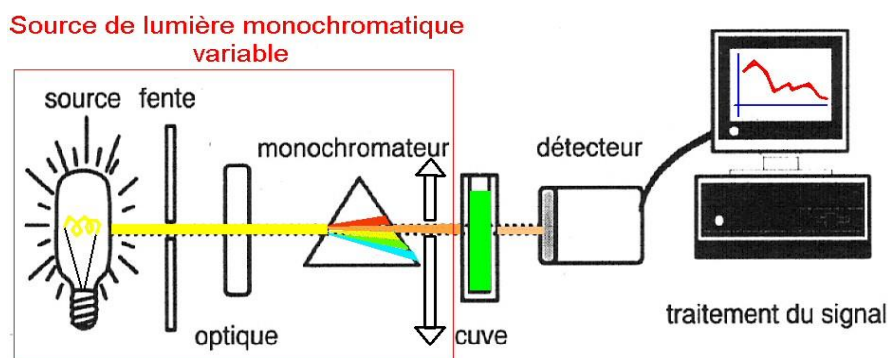


Figure 1 : Schéma simplifié d'un spectrophotomètre.

### IV.1 Loi de BEER-LAMBERT :

#### **IV.1.1 Définition :**

La loi de Beer-Lambert est une loi limitée qui exige des conditions idéales aussi bien pour un faisceau, qui doit être monochromatique, que pour la solution, dans laquelle on suppose l'absorbance de toute action étrangère au faisceau lumineux sur le corps absorbant.

#### **IV.1.1.2 Principe :**

Le spectrophotomètre fait passer une radiation (lumière) monochromatique (une seule longueur d'onde) à travers une longueur  $l$  de solution et mesure l'absorbance  $A$  (grandeur liée à la quantité de lumière absorbée par la solution).

L'absorbance dépend de la couleur de la radiation, de sa longueur d'onde. Il faut régler le zéro en plaçant le solvant dans la cuve et l'absorbance doit être nulle.

Connaissant le spectre d'absorption d'une espèce chimique, on peut mesurer, à l'une de ces longueur d'onde les variations de l'intensité «  $I$  » d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur  $L$  de solution en fonction de la concentration.

la loi de Beer-Lambert définie :

$$A = \varepsilon L C = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Avec :  $I_0$  : intensité du faisceau lumineux monochromatique incident.

$I$  : intensité du faisceau lumineux émergent (lumière transmise).

$L$  : épaisseur de la cuve (cm).

$C$  : concentration du corps absorbant dans la solution.

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction moléculaire.

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre de type OPTIZEN au laboratoire bidagogy à l'université de Mostaganem.

#### **V. Spectroscopie infra-rouge (IR) :**

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

#### **V.1 Principe :**

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

## V.2 Appareillage :

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) compris entre 400  $\text{cm}^{-1}$  et 4000  $\text{cm}^{-1}$

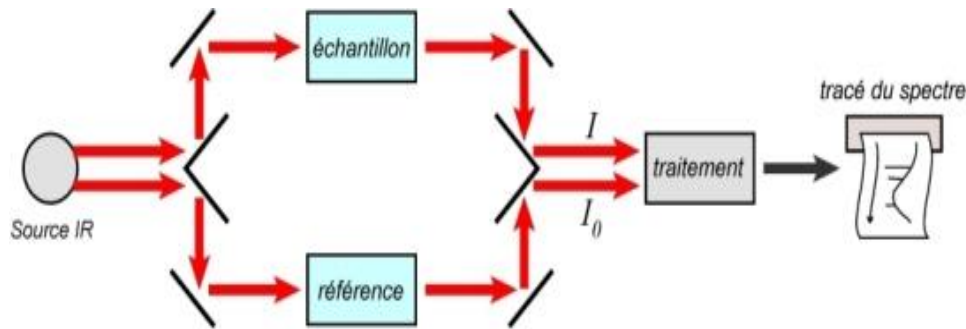


Figure 2 : Schéma du principe d'IR.

## VI. La diffraction des rayons X (DRX) :

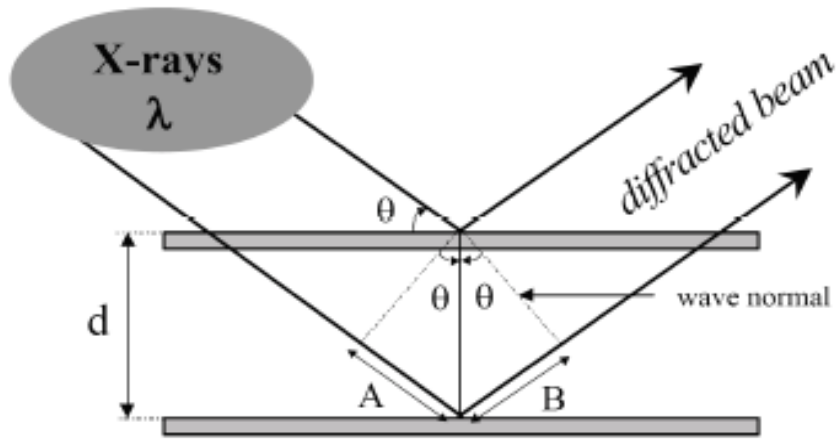
### VI.1 Principe :

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, nous avons étudié la diffraction s'effectuant séculairement sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle  $\theta$  entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon. La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

Où  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde monochromatique des rayons X incident,  $d_{hkl}$  est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal) et  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon.



**Figure 3** : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

Ainsi une expérience de DRX permet de tracer un spectre comportant des pics dont les positions en  $\theta$  correspondent directement à une distance cristalline, ces pics ont une largeur (un étalement) qui dépend de l'ordre cristallin à grande distance, donc directement lié à la taille des cristaux.

L'appareil utilisé est un diffractomètre en réflexion, Philips, équipé d'un générateur de Rayons X de type PW 1732/10 et d'un tube de Rayons X à anticathode de cuivre ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). Le goniomètre Philips PW 10-50, doté d'un monochromateur arrière en graphite, est couplé à un système d'acquisition DACO-MP et un système d'exploitation SIEMENS D-500 entièrement géré par le logiciel Diffract-AT.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] M. Jaymand. J. Polymer Research 18 2011 957–963.
- [2] A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson. Polymer 48 2007 1490-1499.
- [3] M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, S. Rahimi-Razin, F. Behboodi-Sadabad, H. Roghani-Mamaqani, M. Hemmati. J.Chemical Engineering. 174 2011 368–375.
- [4] K. H. Saeed, S. Y. Park. J. Polymer Research 17 2010 535–540.
- [5] H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Najafi, M. Salami-Kalajahi. J. Applied Polymer Science. 120 2011 1431–1438.
- [6] Y. Yang, D. Wu, C.H. Li, L. Liu, X. Cheng, H. Zhao. Polymer 47 2006 7374–7381.
- [7] B.N. Jang, M. Costache, C.A. Wilkie. Polymer 46 2005 10678–10687.
- [8] S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B.G. Olson, S. Qutubuddin. J. Polymer Science B Polymer Physics 45 2007 1733–1753.
- [9] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 16, 578 (1977).
- [10] J.P. Mercier, E. Marechal, traité des matériaux, chimie des polymères : synthèse, Réactions, Dégradation., Diffusion Lavoisier Tec et Doc (1992).
- [11] G. Champetier, Chimie macromoléculaire I, Edition Hermann, Paris, 45-48 (1970).
- [12] BUCHHOLZ F. L. J. Chem. Ed., 1996, 73 (6), p. 512-515; GARNER C.M., NETHING M. et NGUYEN P. J. Chem. Ed., 1997, 74 (1), p. 95-96; TAKAKI M. et ITOH T. J. Chem. Ed., 1999, 76 (1), p. 62-63.
- [13] [http://nexant.ecnext.com/coms2/gi\\_0255-3047/Super-Absorbent-Polymers-SAP.html](http://nexant.ecnext.com/coms2/gi_0255-3047/Super-Absorbent-Polymers-SAP.html)
- [14] GOURMAND M. et CORPARD J.-M. L'Actualité Chimique, novembre 1999, p. 46-50.
- [15] <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Cockpit/8107/superabsorbe.html>.
- [16] Peng Chen, Wei'an Zhang, Wei Luo, Yue'e Fang, "Synthesis of super absorbent polymers by irradiation and their applications in agriculture", J Appl Polym Sci, 93, 1748-1755, 2004.
- [17] Erdener Karadag, Dursun Saraydin, Yasmin Caldiran and Olgun Güven, "Swelling studies of copolymeric Acrylamide/Crotonic Acid hydrogels as Carriers for agricultural Uses", Polym Advan Technol, 11, 59-68, 2000.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [18] Lee C. K., Diesendruck C. E., Lu E., Pickett A. N. , May P. A., Moore J. S., Braun P. V., *Macromolecules*, 47 (8) (2014) 2690–2694.
- [19] Khan S., Ranjha N. M., *Polym. Bull.*, (2014), DOI 10.1007/s00289-014-1178-2.
- [20] Rifi E. H., Brunette J. P., Leroy J. F. M., *Phys. Chem. News*, 9 (2003) 116-121.
- [21] Ismi I., Rifi E. H., Elaidi H., Lebkiri A., Marzak S., *ScienceLib*, 5 (2013).
- [22] Dimonie D., Petrache M., Trusca R., Vasile E., Dinescu S. M., Fierascu R. C., *Dig. J. Nanomat. Biostr.*, 8 (1) (2013) 11-24.
- [23] Mechtcherine V., Reinhardt H-W., “Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction: State-of-the-Art Report Prepared by Technical Committee 225-SAP (RILEM State-of-the-Art Reports)”, (Book 2), Springer; 2012 edition (2014).
- [24] Ladola M. K., *World Journal of Pharmaceutical Research*, 3 (5) 297, 2014.
- [25] Caló E., Khutoryanskiy V.V., *European Polymer Journal* doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.11.024, 2014.
- [26] Aubin H., Nichol J. W., Hutson C. B., Bae H., Sieminski A. L., Cropek D. M., Akhyari P., Khademhosseini A., *Biomaterials*, 31(27) (2010) 6941.
- [27] Parvathy P. C., Jyothi A. N., John K. S., Sreekumar J., *CLEAN – Soil, Air, Water*, 42 (11) (2014) 1610.
- [28] Lenoble V. Thèse de doctorat. Faculté des sciences et techniques de Limoges/ 2003. Université de Limoges.
- [29] AgM, M., et al *Chem. Ing. Res and Des.* 2016, 109, p 18-31.
- [30] Bouras Omar, 2003. Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l’université de Limoges.
- [31] S. Caillère, Hénin et M. Rautureau, 1982. *Minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature* ; Editions Masson ; Paris.
- [32] Adel Benchabane. Etude du comportement rhéologique se mélanges argiles-polymères. Effets de l’ajout de polymères. These de doctorat de l’Université Louis Pasteur- Strasbourg I, 2006.
- [33] S.Caillèrie, S.Hennin, M.Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tomes I et II, 2ème édition Masson et Cie, (1982).
- [34] P. Gerfried, P. Dreyfuss, M. Dreyfuss, P. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc. (1996).
- [35] Abdelwaheb, A., et al. *Clay. Clay. Min.* 1988, 125-130.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [36] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615 2007.
- [37] Decarreau, A. (1990). *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*, Edition Masson, Paris.
- [38] El-Batouti, M.Sadek, O.Assaad, F.F, 2003. « Kinetics and Thermodynamics Studies of Copper Echanges on Na-montmorillonite Clay Mineral ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 259, 223-227.
- [39] <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/spandex/global-player>, BASF Corporation, USA: Global Player and Local Presence. Retrieved (2014).
- [40] J.J. Langer, B. Miladowski, S. Golczak, K. Langer, P. Stefaniak, A. Adameczak, M. Andrzejewska, L. Sojka and M. Kalisz, *J. Mater. Chem.*, 20, 3859–3862 (2010).
- [41] Thorez, J., *Bul. Soc. Bel. Geo.* 1989, 98,245-267.
- [42] Tabak, A., Afsin, B., Aygum, S.F., Koksall, E., 2007. Structural characteristics of organomodified bentonites of different origin. *J. Therm. Anal. Calorim.* 87, 375-381.
- [43] Duchaufour, P. (1988). *Abrégé de pédologie*. Edition Masson, Paris.
- [44] Sposito, G. & Prost, R. (1982). Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Reviews*, 82, 554-572.
- [45] Aubert, G. (1978). *Méthodes d'analyses des sols*. Edition C. R. D. P., Marseille.
- [46] J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615 2007.
- [47] R. S. Potember, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Murphy, T. O. Poehler, *Polymer*, 28, 574 (1987).
- [48] JOSE-YACAMAN ET AL., *Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material*, *Science* 273, 223-225 (1996).
- [49] PADOVANI S., ET AL. Copper in glazes of Renaissance luster pottery: nanoparticles, ions, and local environment, *Journal of Applied Physics* 93, 10058-10063 (2003)
- [50] BERTHELOT, J.M., *Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures*.
- [51] Ogata, N.; Kawakage, S.; Ogihara, T. Structure and thermal/mechanical properties of poly (ethylene oxide)-clay mineral blends *Polymer* 1997, 38, 5115-5118.
- [52] Usiki, A.; Kato, M.; Okada, A.; Kurauchi, T. Synthesis of polypropylene-clay hybrid *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, 137-139.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[53] D. Schmidt, D. Shah, E. P. Giannelis. *Current Opinion in Solids State and Materials* 6 2002 205–212.

[54] Hossein Hosseinzadeh, Mina Sadeghzadeh, Mirzaagha Babazadeh; *Journal of biomaterials and Nanobiotechnology*; 2, 311(2011).

[55]R. Bongiovanni, E.A. Turcato, A. Di Gianni, S. Ronchetti, *Progress. Organic Coating*. 62 2008 336-343; K. Norrish, *Discuss. Faraday Society*. 18 1954 120-134.