



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Magister** en chimie physique

Thème

SYNTHESES DE POLYTETRAHYDROFURANNE CATALYSEES PAR LE KAOLIN DE GUELMA

Option : Catalyse

Présenté par : Mr. MOUMEN Abdelhak

DIRECTEUR DE MEMOIRE

Mr. K.GUERFI

MC Université d'Annaba

DEVANT LE JURY

Mr. Y.BOUHADJA

Président

MC Université d'Annaba

Mr. S.HAZOURLI

Examinateur

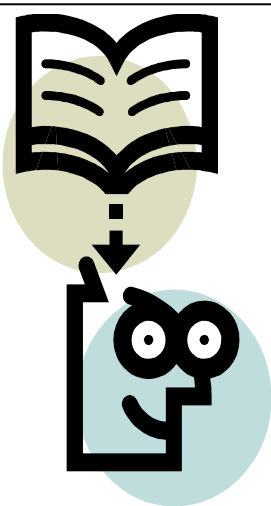
MC Université d'Annaba

M^{elle}. M.BERREDJEM

Examinatrice

MC Université d'Annaba

Année 2007-2008



Synthèse de Polytetrahydrofurane (poly -
THF) catalysée par le kaolin de Guelma

ملخص

الكاولين المهدرجة (ألبروتوني) الذي مصدره جبل دباغ (قالمة) يعتبر حافظاً قوياً لتحقيق الفعالية في بلمرة الحلقات غير المتجانسة (أحادي التبلور).

في هذا العمل تكون البلمرة من خلال فتح كتلة من [THF] في درجة حرارة عادية و من خلال التسخين عن طريق الموجات الدقيقة تحت تأثير محفز الكاولين (قالمة) .

هذه الأخيرة قبل استخدامها كعامل محفز تعالج بنسبة (M 0,1) من حمض الكلور (HCl) ، وتتم معرفة خصائصها عن طريق الرنين النووي المغناطيسي (RMN) والأشعة ما فوق الحمراء (IR) و الأشعة X.

إن بلمرة [THF] ممكنة إلا بوجود انهديد الخل [AA] مع نسبة تحويل ضعيفة ، اثر كل من كمية المحفز و المدة الزمنية المستغرقة في التفاعل الكيميائي تمت دراستها . آلية التفاعل تم اقتراحها.

عدة تقنيات استخدمت لمعرفة خصائص المنتج

الرنين النووي المغناطيسي (RMN) والأشعة ما فوق الحمراء (IR) .

الكلمات الدالة :

الكاولين، التحفيز غير المتجانس ، البلمرة الكتيونية, متعدد (THF).

Abstract

The kaolin of djebel dbagh [Guelma] protonic H^+ is regarded as a strong catalyst for the effective polymerisation heterocyclic monomer.

In this present work, Ring opening of tetrahydrofuran (THF) is carried out using this kaolin as a catalyst at room temperature and sub- microwave has been studied. It was induced by kaolin of Guelma. The latter before its use as a catalyst has been treated by (0.1M HCl). Characterized by x-ray fluorescence, MAS, NMR, IR, AND XRD.

The polymerisation of (THF) in the presence of kaolin particles gives convincing results in the presence of acetic anhydride (AA) (AA). The effect of the amount of catalyst and reaction time on the conversion have been studied.

A mechanism for cationic reaction has been proposed.
Reaction products are characterized by 1H NMR, FTIR.

Keywords: kaolin; heterogeneous catalysis; cationic polymerisation; polyTHF

Résumé

Le kaolin de djebel dbagh [Guelma] protoné H^+ est considéré comme un catalyseur solide efficace pour la polymérisation des monomères hétérocycliques.

Dans ce présent travail, la polymérisation cationique par ouverture de cycle en masse du tetrahydrofurane (THF) à température ambiante et aux micro –ondes a été étudiée. Elle a été induite par le kaolin de Guelma, ce dernier avant son utilisation comme catalyseur a été traité par (HCl 0.1M) et caractériser par fluorescence X, MAS RMN, IR et DRX.

La polymérisation du THF n'est possible qu'en présence de l'anhydride acétique (AA) avec des taux de conversion faibles, l'effet de la quantité de catalyseur et du temps de la réaction sur le taux de conversion a été étudié.

Un mécanisme cationique pour la réaction a été proposé. Des techniques telle que le RMN H^1 , IR, ont été utilisées pour caractériser les produits de la réaction.

Mots clés: kaolin; catalyse hétérogène; polymérisation cationique; polyTHF.

DEDICACE

A ma mère et à mon père pour leur soutien;

A Tous mes frères et mes sœurs.

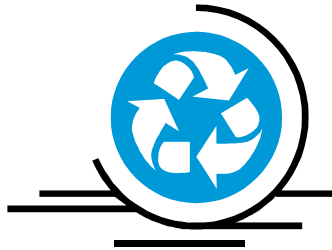
A mes très chers zino et asma.

A la mémoire de ma sœur Rachida

A tous mes proches;

*A Tous mes enseignants depuis l'école primaire jusqu'à
l'université.*

A toute la promotion de la post-graduation 2005/2006.



ABDELHAK

« L'histoire des sciences est l'histoire de l'élimination progressive de l'erreur, c'est-à-dire de son emplacement par une erreur nouvelle, Mais de moins en moins absurde »

Friedrich engels

Remerciements

*Ce travail a été effectué aux laboratoires de traitement des eaux et valorisation des déchets industrielles et de Chimie Organique Appliquée), (LCOA Département de Chimie, Université Badji Mokhtar, Annaba. Ces recherches ont été menées sous la direction du monsieur **K. GUERFI** Maître de conférence à l'Université d'Annaba.*

*Je remercie tout particulièrement mon directeur de mémoire Monsieur **K. GUERFI**, pour son encadrement, sa confiance, Je lui exprime toute ma gratitude pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués et pour l'encouragement.*

*Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **Y. BOUHADJA** Maître de conférence à l'Université d'Annaba en acceptant de présider le jury de mon mémoire.*

*Je suis très sensible à l'intérêt que porte Mademoiselle **M. BERREDJEM**, Maître de conférence à l'Université d'Annaba, à ce mémoire en acceptant de faire partie de ce jury et je l'en remercie vivement.*

*J'en profite pour remercier Monsieur **S. HAZOURLI** Maître de conférence à l'Université d'Annaba qui a bien voulu accorder un intérêt particulier à ce travail en tant qu'examineur.*

*J'attache une importance particulière à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **N. AOUF**, professeur à l'Université d'Annaba pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire, et pour son précieux soutien en m'assurant une aide matérielle et morale.*

*Je remercie monsieur **A. BOULMOKH** Maître de conférence à l'Université d'Annaba pour ses conseils qui ont été souvent déterminants.*

*Je remercie particulièrement, monsieur **H. BOULEGHLEM** maître assistant à l'université de m'offrir pour ses aides précieuses et ses encouragements.*

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis.

LISTE DES TABLEAUX

Numéro	Titre	page
I.1	Classification des phyllosilicate	11
I.2	Les valeurs de H_o de Hammett pour des différentes montmorillonites	17
I.3	Types de catalyseur employés dans l'industrie	18
I.4	Les applications de kaolin	29
III.1	Composition chimique de kaolin naturel.(KDG_n)	41
III.2	Taux D'humidité Dans Le Kaolin	42
III.3	Surfaces spécifiques de catalyseur	43
III.4	Comparaisons entre la synthèse de polyTHF par les deux méthodes	46
III.5	La variation de taux de conversion en fonction de fraction de kaolin.	47
III.6	La variation de taux de conversion en fonction de temps	48

LISTE DES FIGURES

Numéro	Titre	Page
I.1	Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes	7
I.2	Brucite: $Mg(OH)_2$	8
I.3	Gibbsite: $Al(OH)_3$	9
I.4	Représentations des structures de la kaolinite (A) et de la serpentine (B)	9
I.5	La nomenclature des argiles	13
I.6	Etat de charge des surfaces d'une plaquette de kaolinite	15
I.7	Echantillon de kaolinite	23
I.8	Structure de la kaolinite $Si_2Al_2O_5(OH)_4$	24
I.9	Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite	24
II.1	Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle	31
II.2	Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle	31
II.3	Micro-ondes (MW, MO)	33
II.4	Répartition de la température au sein d'un milieu réactionnel	34
III.1	Echantillon de kaolin naturel sous forme de poudre	38
III.2	Schéma de purification des argiles	39
III.3	Courbe de l'analyse granulométrique de kaolin	40
III.4	Evolution de la conversion du THF en fonction de la fraction du KGD_t	47
III.5	Variation du taux de conversion du THF en fonction du temps de réaction	49
IV.1	Plaquette CCM	54
IV.2	Kaolin naturel	56
IV.3	Kaolin traité par acide	56
IV.4	Echantillon PolyTHF sous forme des cristaux	57

LISTE DES SCHEMAS

Numéro	Titre	page
I.1	Transpositions cationiques	19
I.2	Transposition de Meyer – Schuster	19
I.3	Formation d'acétals	19
I.4	Formation d'acétals	20
I.5	Additions sur des doubles liaisons	20
I.6	Additions sur des doubles liaisons	20
I.7	Ouverture d'époxydes	21
I.8	Ouverture d'époxydes	21
I.9	Cycloadditions de Diels –Alder.	21
II.1	Acétylation sélective de l'ester méthylique de l'acide cholanique ondes	35
II.2	Synthèse d'arylimidazoles	35
II.3	Acylation d'alcools par micro-ondes selon Hirose et coll.	36
II.4	Glycosylation par micro-ondes selon Loupy et coll.	37
III.1	Réaction de polymérisation de THF	44
III.2	Etape d'amorçage dans le mécanisme de polymérisation de THF	44
III.3	Etape d'amorçage II	44
III.4	Etape de propagation dans le mécanisme de polymérisation de THF	45
III.5	Etape de terminaison dans le mécanisme de polymérisation de THF	45
IV.1	Structure de PolyTHF	58

LISTE DES SPECTRES

Numéro	Titre	page
1	Spectre FT-IR de l'échantillon (KDG _t)	50
2	RMN du ²⁷ Al de kaolin (KDG _n)	51
3	RMN du ²⁹ Si de kaolin (KDG _n)	51
4	Diffraction de R-X de kaolin naturel (KDG _n)	51
5	Spectre FT-IR du PolyTHF	52
6	Spectre RMN ¹ H du PolyTHF	53

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Notions fondamentales sur la catalyse	3
I.1.1. Généralités sur la catalyse	3
I.1.2. Notion de catalyseur	3
I.1.3. Classifications de catalyseur	3
I.1.4. Mode d'action d'un catalyseur	4
I.1.5. Propriétés de catalyseur	4
I.1.6. Théories de la catalyse	4
I.1.7. L'importance de la catalyse	5
I.2. Concepts fondamentaux sur les argiles	6
I.2.1. Introduction	6
I.2.2. Généralités sur les argiles	6
I.2.3. Nomenclature des argiles	7
I.2.4. Propriétés acido-basiques des sites réactionnels	14
I.2.5. Acidités des argiles	17
I.2.6. Les argiles et la catalyse hétérogène	18
I.2.6.1. Les argiles dans les procédés industriels	18
I.2.7. Réactions Acido – catalysées par les argiles	19
I.2.7.a. Transpositions cationiques	19
I.2.7.b. Transposition de Meyer – Schuster	19
I.2.7.c. Formation d'acétals	19
I.2.7.d. Additions sur des doubles liaisons	20
I.2.7.e. Ouverture d'époxydes	21
I.2.7.f. Cycloadditions de Diels – Alder	21
I.2.8. Propriétés et intérêt des argiles	22
I.3. Minéraux argileux : kaolin	23
I.3.1. introduction	23
I.3.2. Nature des liaisons	25
I.3.3. Composition chimique	26
I.3.4. Classification des kaolins	27
I.3.4.1. Les kaolins d'origine primaire	27

I.3.4.1.1.L'altération météorique	27
I.3.4.1. 2.l'altération hydrothermal	27
I.3.4.3. Les kaolins d'origine secondaire	28
I.3.4. 3.1. Les kaolins sédimentaires	28
I.3.4.3.2.Les Ball Clays	28
I.3.4.3.3.Les sables kaoliniques	28
I.3.5. Applications de kaolin	28

Chapitre II: réaction de polymérisation et synthèse radiation via micro –onde

II.1.Reaction de polymérisation	30
II.1.1.Introduction	30
II.1.2.Généralites sur les polymers et les polymérisations	30
II.1.3 .Classification des polymers et des polymérisations	30
II.1.4.Polymerisation par ouverture de cycle	30
II.1.4.mecanisme de Polymérisation par ouverture de cycle	31
II.2.Irradiation via aux micro-ondes	32
II.2.1. Généralité sur les micro-ondes	32
II.2.2.Utilisation de micro –ondes en synthèse organique	33
II.2.3.Couplage micro –ondes / réactions en présence de supports solides etminéraux	33
II.2.4.Comparaisons micro-ondes /chauffage classique	34
II.3. Réactions chimique par l'utilisation de chauffage moderne "micro-ondes	35
II.3.1.Acétylation sélective de l'ester méthylique de l'acide cholanique ondes	35
II.3.2..Synthèse d'arylimidazoles	35
II.3.3. .Acylation d'alcools par micro-ondes selon Hirose et coll	36
II.3.4...Glycosylation par micro-ondes selon Loupy et coll	36
II.4..intérêt des Micro –Ondes (MO)	37

Chapitre III : Préparation de catalyseur et leur Application

III.1.Préparation de catalyseur (Kaolin)	38
III.1.1. Nature et origine de l'échantillon	38
III.1.2. préparation de l'échantillon	38
III.1.3.Traitement de kaolin	38
III.1.3.1. Traitement chimique de kaolin	38
III.1.3.1.1. Traitement au milieu acide	38
III.1.2. Caractérisation physico-chimique de catalyseur [kaolin]	40

I.1.2.1. Analyse Granulométrique	40
III.1.2.2. Mesure de l'acidité de catalyseur [kaolin]	40
III.1.2.3 .Composition chimique	41
III.1.2.4 .Taux de d'humidité	41
III.1.2.5. Mesure de surfaces spécifique	42
III.2. Applications catalytiques	43
III.2.1. Synthèse de Poly THF	43
III.2.1.1.2. Mécanisme Réactionnelle	44
III.2.2. Synthèse de Poly THF via Micro-onde	46
III.2.2.3. Les effets de quelques facteurs sur le taux de conversion	47
III.3.1. Influence de la quantité de catalyseur sur le taux de conversion	47
III.3.2. Influence du temps de réaction	48
III.4. Étude structurale	50
III.4.1. Le Kaolin traité par l'acide	50
III.4.2. le PoylTHF	52
chapitre IV : Techniques d'analyse et Protocole expérimental	
IV.1. Techniques d'analyse	54
IV.1.1.1 Point de fusion	54
IV.1.2. Chromatographie sur couche mince	54
IV.1.3. Résonance magnétique RMN	55
IV.1.4. Spectroscopie infrarouge	55
IV.1.5. diffraction x	55
IV.2. Préparation de catalyseur (Kaolin de GUELMA)	56
IV.2.1. Mode Opérateur	56
IV. 2.1. Traitement	56
IV.3. Synthèse de Poly THF	57
IV.3.1. Synthèse par l'utilisation de la méthode classique	57
IV.3.1.1. Procédé de synthèse	57
IV .3.1. 1.1. Traitement	57
IV.3.2. Synthèse de Poly THF via Micro-ondes	58
IV.3.2.1. Procédé de synthèse	58
IV.3.2.1.1. Traitement	58
IV.4. Détermination de la structure de polymère	58
Conclusion générale	59

LISTE DES ABREVIATIONS

*CCM	<i>Chromatographie sur couche mince</i>
*CH₂Cl₂	<i>Dichlorométhane</i>
*Me	<i>Méthyle</i>
*MeOH	<i>Méthanol</i>
*F^oC	<i>Point de fusion</i>
*Rdt	<i>Rendement</i>
*THF	<i>Tetrahydrofurane</i>
*Rf	<i>Rapport frontal</i>
*AA	<i>Anhydride Acétique</i>
*PolyTHF	<i>Polytetrahydrofurane</i>
*KDG_n	<i>Kaolin de djebel dbagh Guelma naturel</i>
*KDG_t	<i>Kaolin de djebel dbagh Guelma traité</i>
*MO	<i>Micro-ondes</i>
*K10	<i>Qualité des montmorillonites</i>
*KSF	<i>Qualité des montmorillonites</i>

INTRODUCTION GENERALE

Il est possible de modifier les procédés classiques en vue de les rendre plus propres et plus performants. Pour cela, de nouvelles stratégies en synthèse organique visent à éviter l'emploi des solvants et des acides minéraux forts et a utilisé les micro- ondes comme source d'activation.

Les préoccupations actuelles concernent les technologies propres, performantes et économiques [1].

Les différentes approches sont :

-L'emploi de solvants peu coûteux et peu toxiques, d'où les développements intéressants de la catalyse par transfert de phase.

-Les méthodologies visant à la modernisation et à la simplification des procédés et à les rendre moins polluants et plus sobres en énergie et en matières premières, et par conséquent des réactions sur support solides minéraux.

-Les nouvelles conditions de réactions propres et rapides, sources des méthodes non classiques d'activation telle que l'utilisation des micro- ondes.

Cette technique a fait l'objet de nombreux développements en chimie pharmaceutique ; biologique et chimie des polymères.

Solomon et al [2,3] Njo-pwouod et al. [4] et belbachir et al.[5] ont étudié la polymérisation de plusieurs monomères hétérocycliques.

La polymérisation de THF a tiré beaucoup d'attention [6] parce que le THF est le monomère par excellence permettant de caractériser une réaction de polymérisation cationique par ouverture de cycle [7] et à cause de la grande importance de l'application de polyTHF comme un intermédiaire flexible dans l'industrie des plastiques et les fibres synthétiques.

Mais l'inconvénient de cette réaction réside dans l'utilisation de l'acide sulfurique comme amorceur de réaction, ce dernier ne pas recyclé donc pose des problèmes de stockage et pollution.

C'est pour cela et pour un environnement meilleure, moins pollué avec moins risque pour la santé de l'homme et toute autre espèce vivante que subit les effets néfastes de la pollution,

Heitz et al.[8,9] ont réfléchi sur certains oxydes minéraux telle que les argiles ces derniers sont considéré comme des acides forts [10] (les valeurs des fonctions H_0 de Hammett sont voisines de celles de H_2SO_4). Ils présentent des propriétés catalytiques dans les réactions de polymérisation [1,11], remplaçant très avantageusement les acides minéraux forts.

Pour pallier ce problème nous allons utiliser dans cette étude le kaolin de gisement de djebel dbagh (Guelma) qui présente une certaine propriétés catalytiques, pour augmenter ces dernières et le rendre plus efficace le kaolin doit subir certain traitement (physico –chimique) a fin d'obtenir un catalyseur cationique solide non toxique et recyclable [12,13] qui serait, alors plus simple et facile à mettre en oeuvre.

Nous nous sommes intéressé dans le cadre de notre travail à l'étude du comportement de kaolin vis –à- vis de son activité catalytique dans une réaction de polymérisation de THF en présence de l'anhydride acétique.

L'influence des facteurs tels que la quantité de catalyseur et le temps de réaction seront étudiés.

Le présent travail est divisé en 4 chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique sur la catalyse, des généralités sur les argiles (classification – utilisation), suivi par une étude sur une qualité d'argile (kaolin).

Le deuxième chapitre est réservé a l'étude de la réaction de polymérisation et la méthode moderne d'activation (micro –ondes).

Le troisième chapitre constitue la partie de préparation de catalyseur et leur application dans une réaction de polymérisation de THF suivie par une étude structurale des nos produits.

Le dernier chapitre est consacré à la partie expérimentale constituant l'application du kaolin comme catalyseur dans la réaction de polymérisation de THF en présence de l'anhydride acétique dont la réaction se déroule selon deux modes d'activation (Chauffage classique- micro- ondes).

Une conclusion résume l'essentiel de cette étude.

Chapitre I
Synthèse Bibliographique
Chapitre I
Synthèse Bibliographique

Etude Bibliographique

I.1. Notions fondamentales sur la catalyse

I.1.1. Généralités sur la catalyse

Les catalyseurs sont utilisés parmi les divers modes d'activation d'une réaction chimique homogène.

Mais il faut noter que la catalyse n'est pas limitée à de telles réactions en effet, de nombreuses réactions industrielles notamment, sont catalysées par des solides et relèvent donc de la catalyse hétérogène.

Ce mode d'activation est certainement l'un de plus puissant et des plus intéressants de ceux qui s'offrent au chimiste voulant mettre en oeuvre une réaction, homogène ou hétérogène, thermodynamiquement possible, mais s'effectuant, sans cette activation à une vitesse trop faible ou même nulle[13].

I.1.2. Notion de catalyseur

BERZELIUS qui a introduit le mot catalyse du grec c'est à dire détruire [14].

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux.

Le catalyseur accélère parfois dans des proportions considérables, la réaction chimique mais il n'est pas consommé [13].

- ❖ Soit il ne participe pas à la réaction mais sa présence facilite la rupture des liaisons,
- ❖ Soit il y participe mais est-il régénéré à la fin.

I.1.3. Classification de catalyseur

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que la catalyse est soluble dans les milieux réactionnels (catalyse homogène) ou ne l'est pas (catalyse hétérogène) dans ce dernier cas, le catalyseur est généralement solide. Le milieu réactionnel gaz ou liquide et la réaction catalytique se produit sur la surface du solide, Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur souvent par des liaisons non covalentes ou par adsorption.

Les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs, ce qui les rend plus réactives [15].

I.1.4. Mode d'action d'un catalyseur

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former avec au moins un réactif un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cet intermédiaire réactionnel réagit, seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction et régénérer le catalyseur. L'intervention du catalyseur a pour effet de remplacer une ou plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalysée par une succession d'étapes plus faciles. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée [13].

I.1.5. Propriétés de catalyseur

Pour comprendre comment un solide peut avoir telle ou telle action il est nécessaire de voir d'abord ses propriétés fondamentales, le caractère des réactants, la nature des liaisons catalyseurs-réactifs, ce qui revient à dire que le catalyseur solide ne joue pas le rôle d'un lit inerte, il participe à tous les stades de la réaction.

Les propriétés catalytiques d'un solide sont déterminées par sa nature et son état électronique. Le mécanisme de son action catalytique réside tant à l'intérieur qu'à la surface solide lui-même. La théorie électronique annoncée en bas permet d'interpréter une grande partie des réactions catalytiques.

Les Principes directeurs de la catalyse concernent deux grandes notions la sélectivité et l'activité du catalyseur [14].

I.1.6. Théories de la catalyse

Plusieurs théories ont été élaborées pour expliquer le processus de catalyse pendant longtemps.

- ✚ **La théorie de composes intermédiaire** : à été confrontée a celle de l'absorption.
- ✚ **Théorie de VANT'HOFF** : L'accélération des réactions serait due en à l'accroissement de la concentration locale des réactifs absorbées sur le catalyseur. Cette hypothèse n'a pas été confirmée.
- ✚ **Théorie de TAYLOR** : Les théories vraisemblables de TAYLOR admettent que les centres actifs se situeraient sur les zones régulièresetc.

- ✚ **Théorie électronique:** Cette théorie est venue mettre un point final à toutes ces hypothèses, elle est basée sur l'importance de l'hétérogénéité de surface et le comportement des électrons des couches externes, qui l'on rend responsable des liaisons entre les particules chimisorbées et la surface du catalyseur [14].

I.1.7 .L'importance de la catalyse

L'importance de la catalyse sur notre société, ne réside pas seulement dans son impact économique mais aussi sur son impact dans la production d'une très large gamme de produits de nos jours nécessaires et qui améliorent notre qualité de vie la protection de notre environnement est améliorée par des procédés basés sur la catalyse.

Les possibilités que la catalyse ouvre pour améliorer les procédés chimiques sont grandes. La catalyse devrait permettre de trouver des solutions ingénieuses pour élaborer plus efficacement (économie de matières premières, d'énergie, d'investissement), les molécules chimiques que nous utilisons.

La catalyse hétérogène est impliquée dans procédés industrielles, nombreux et variés, allant de la chimie minérale à la synthèse de composés très élaborés de la chimie fine, de molécules médicamenteuses..... etc., et au traitement des rejets polluants.

La catalyse hétérogène est un domaine pluridisciplinaire nécessite des connaissances sur les catalyseurs solides, allant de leur préparation à leur caractérisations (en particulier celle de leur surface), mais aussi sur les réactions : cinétique, mécanisme et leur mise en oeuvre [15].

Parmi les catalyseurs solides acides en trouve les argiles [1].

I. 2. Concepts fondamentaux sur les argiles

I.2.1.Introduction :

Les argiles présentant comme des nombreuses autres substances (alumine, gels de silice... etc) des propriétés catalytiques.

C'est ainsi que, dans différents domaines de l'industrie, ces composés sont utilisés comme catalyseurs selon leurs propriétés acido-basiques.

Les argiles sont des acides solides très forts, très faciles d'emploi, peu coûteux et recyclable. Ils peuvent ainsi fort avantageusement remplacer les acides minéraux forts dans bon nombre de réactions acido-catalysées [1].

I.2.2. Généralités sur les argiles

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais *clays* and *Clay minerals*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (quartz) [16].

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [17]. En suite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [18]. L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [19].

Malheureusement, encore aujourd'hui, cette nomenclature n'est pas totalement satisfaisante et il est nécessaire d'y faire des choix. En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de petite taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [19]. Toutefois une définition plus minéralogique et consistant à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates existe également : dans cette définition-là, certains composés que nous considérons comme des argiles (talc) ne sont pas considérées par tous les minéralogistes comme des argiles.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par des nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, et ainsi l'importance des surfaces qu'elles développent. La présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter foliaires

1.2.3. Nomenclature des argiles

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [19] les termes plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante : une couche est une combinaison de plans et un feuillet est une combinaison de couches, comme représenté sur la (Figure I.1).

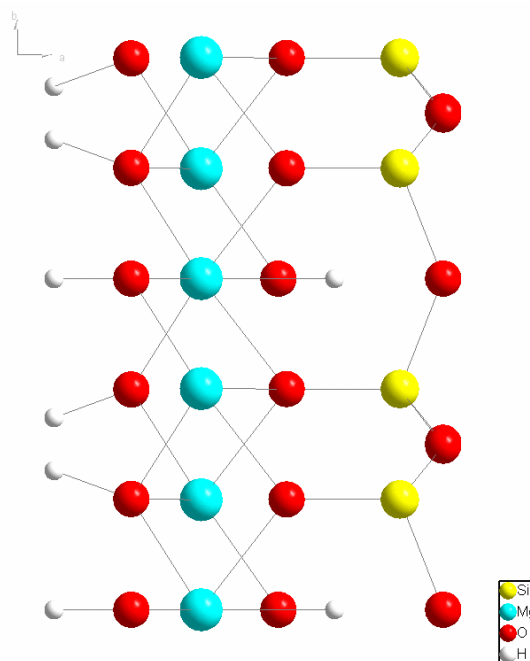


Figure I .1: Schématisation d'un feuillet, d'une couche et d'un plan d'atomes

La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers....etc.

En considérant le feuillet et la zone interfolier, nous pouvons alors décrire la structure unitaire de l'argile à partir de ses deux éléments constitutifs.

Tous les phyllosilicates appartiennent au groupe des silicates, dont l'unité cristallographique de base est le tétraèdre SiO_4 . Ils sont formés par des arrangements de tétraèdres qui sont susceptibles de développer des feuillets de grande dimension et dont la structure de base est Si_2O_5 , grâce à une liaison entre deux tétraèdres par un oxygène. Deux structures de base sont également utilisées: la structure brucite et la structure gibbsite.

Ces trois structures vont nous permettre de reconstruire toutes les structures des phyllosilicates, en faisant quelques hypothèses, par empilement des structures élémentaires [20].

La brucite, ou hydroxyde de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est un composé naturel sa structure (**Figure 1.2**), se compose d'octaèdres d'hydroxyde de magnésium qui s'empilent les uns sur les autres. La charge finale est nulle, car le magnésium porte une charge (+II) et les six hydroxydes portent chacun une charge (-I), qui doit être partagée entre trois magnésiums.

La structure brucite est présente dans certains phyllosilicates.

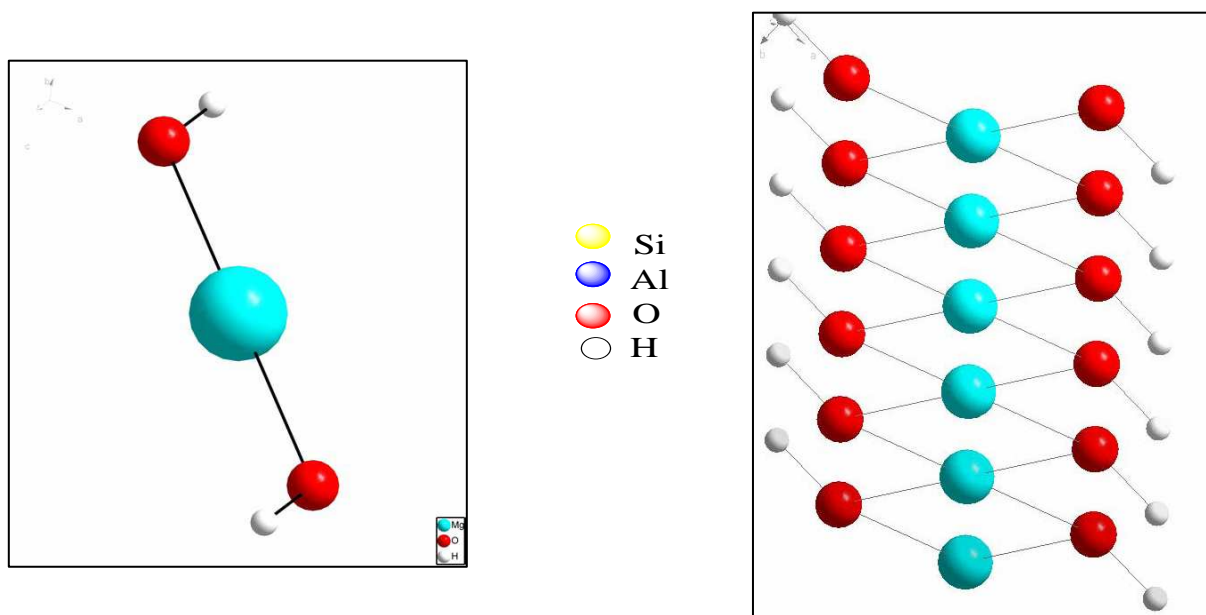


Figure I .2: Brucite: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Une autre structure de base est la structure de feuillets de gibbsite ou $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, où des atomes d'aluminium remplacent les atomes de magnésium (**Figure 1.3**). L'excédent de charge, puisque Al^{3+} remplace Mg^{2+} , nécessite l'absence d'un tiers des atomes centraux pour avoir une couche neutre :

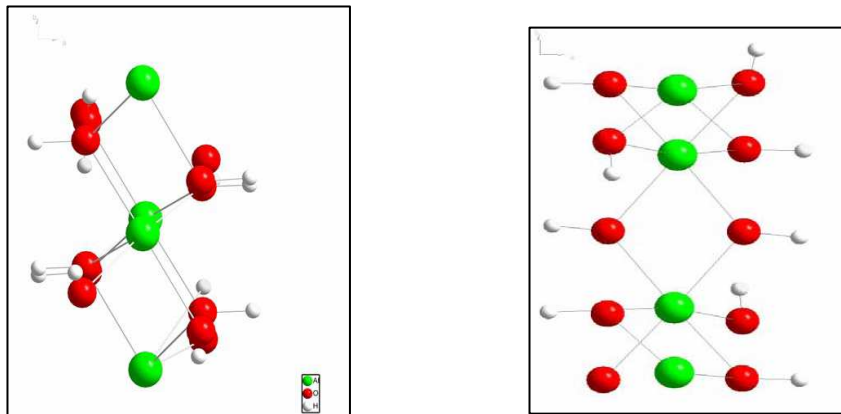


Figure I .3: Gibbsite: $\text{Al}(\text{OH})_3$

Grâce à ces deux structures, on peut introduire la notion de composés Dioctaédrique et tri Octaédrique. Ces termes signifient simplement que l'on a respectivement deux ou trois cations dans les trois sites octaédriques disponibles. Ces sites octaédriques sont ceux qu'occupent les atomes d'aluminium et de magnésium dans la gibbsite et la brucite respectivement, et leur nom vient du fait que ces localisations sont entourées par six atomes d'oxygène, qui forment un octaèdre plus ou moins régulier. On peut donc dire qu'un composé formé par des couches de tétraèdres de silice et des couches de gibbsite sera dioctaédriques (par exemple la kaolinite, **(Figure I.4A)**), alors que le même composé, formé avec les mêmes couches de silice et des couches de brucite, sera dit trioctaédriques (par exemple la serpentine), **(Figure I.4B)**.

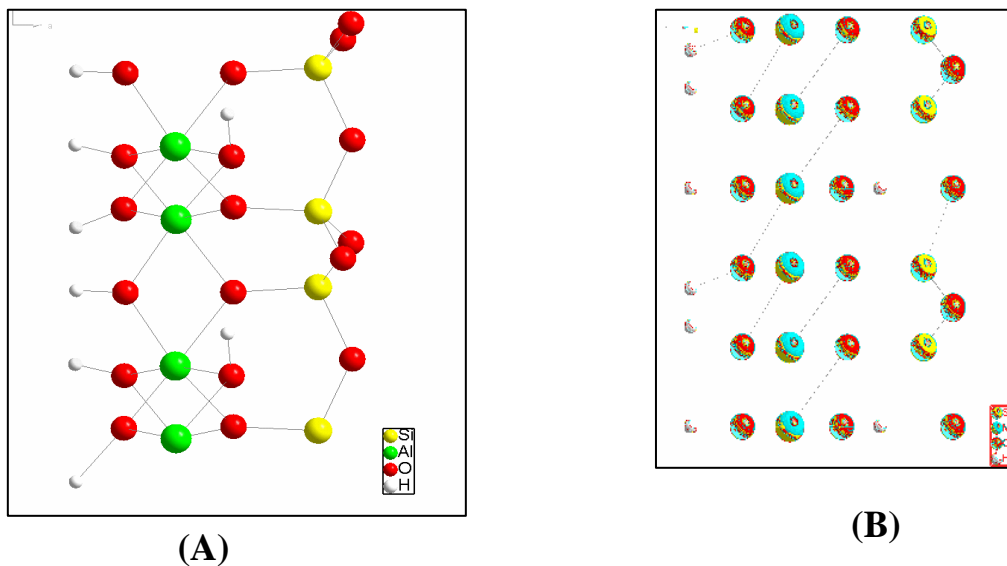


Figure 1.4: Représentations des structures de la kaolinite (A) et de la serpentine (B)

Connaissant à présent les principales briques élémentaires de la construction cristallographique des phyllosilicates, nous pouvons nous intéresser à la classification des composés (**Tableau I.1.**). Tous les composés argileux sont globalement neutres, mais il peut arriver que des substitutions (échange d'un atome de la structure par un atome différent et de charge différente) se produisent dans la composition des feuillets. Il est alors nécessaire d'avoir des éléments chargés entre les feuillets (espace interfoliaire).

Le schéma général organise les différents composés, dans le cas de pôles purs, selon le type d'empilement mis en jeu, le nombre de feuillets et la charge électrique portée par les feuillets par unité formulaire [**21,20**] il s'agit de la classification émise par l'A.I.P.E.A. et présentée par Bailey (1980). Le premier groupe de composés possède un type de feuillet 1:1, c'est à dire ayant une structure obtenue par assemblage d'une couche octaédrique (O) et d'une couche tétraédrique (T) de base. Dans ce cas, la structure porte idéalement une charge proche de zéro par feuillet. Ce groupe correspond au groupe de la **kaolinite serpentine** (de structure **TO**).

On passe ensuite aux composés présentant un type structural avec une couche de tétraèdres de part et d'autre de la couche octaédrique (de structure **TOT**). Dans ce cas, l'étude de la charge est importante pour pouvoir différencier les différents composés et les espèces présentes dans l'espace interfoliaire. Les feuillets qui présentent une charge nulle idéale et dans le cas de pôles purs : le groupe des **Pyrophyllites-talcs** (de structure **TOT**), dont la charge des feuillets doit être proche de zéro et qui se dissocie en deux sous-groupes (l'un dioctaédriques et l'autre trioctaédriques).

En introduisant les substitutions, c'est-à-dire si on augmente la charge, on décrit le groupe des **smectites** (**TOT M⁺**), pour lesquelles la charge varie de 0.2 à 0.6 e⁻/maille environ et on distingue les smectites dioctaédriques, comme la montmorillonite et la beidellite, et les smectites trioctaédriques, telles que la saponite. La montmorillonite possède la même structure que la pyrophyllite, avec des substitutions aléatoires des aluminiums en magnésium (ou d'autres atomes de charge plus faible) dans les sites octaédriques, ce qui crée un déficit de charges et donc nécessite la présence de cations compensateurs pour rendre le composé neutre. Les propriétés de ces cations structuraux provoquent la présence de molécules d'eau en quantités variables.

Types des couches	X = Charge par unité de la formule	Sous groupe	Espèces
1 : 1	Kaolinite serpentine	Kaolinite	Kaolinite, Dickite, Halloysite
	X~0	Serpentine	Chrysolite, Lizardite, Asmestite
2 : 1	Pyrophyllite- Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite
	X~0~	Talc	Talc
	Smeetite	Diocahedral smeatite	Montmorillonite, Beidellite
	X~0.2-0.6	Triocahedral smeatite	Saponite , Hectorite, Sauconite
	Vermiculite	Diocahedral vermiculite	Diocahedral Vermiculite
	X~0.6-0.9	Triocahedral vermiculite	Triocahedral Vermiculite
	Mica#	Diocahedral mica	Muscovite, Paragonite
	X~1	Triocahedral mica	Phlopite, Biotite, Lepidolite
	Brittle mica	Diocahedral brittle Mica	Margarite
	X~2	Triocahedral brittle Mica	Clintonite, Anandite
	Chlorite	Diocahedral chlorite	Donbassite
	X Variable	Ditriocahedral Chlorite	Cookeite, Sudoite
		Triocahedral Chlorite	Clinochlore, Chamosite, Nimitite

Tableau 1.1: Classification des phyllosilicates (X représente la charge du feuillet) [19].

La famille suivante possède une charge de feuillet comprise entre 0.6 et 0.9 et regroupe les **vermiculites**, qui sont elles aussi soit dioctaédriques, soit trioctaédriques.

Le groupe correspondant à une charge égale à 1 ou 2 est le groupe des **micas (TOT M⁺)**.

Les micas présentent généralement la particularité de ne pas accueillir de grandes quantités d'eau dans leurs espaces interfoliaires, contrairement aux smectites. Cette propriété des micas est une conséquence directe de la densité de charges électriques forte des feuillets et de l'espace interfoliaire qui provoque des interactions liantes fortes entre les feuillets.

Le dernier groupe classé dans les phyllosilicates porte une charge variable et comprend trois sous-groupes. En effet, dans les **chlorites (TOT O)**, on peut trouver soit des chlorites dioctaédriques (comme la donbassite), soit des chlorites di-trioctaédriques, soit des chlorites trioctaédriques, car les chlorites sont composées d'une structure type pyrophyllite-talc (formée par une couche brucite ou gibbsite enserrées par deux couches de silicates) à laquelle on rajoute, dans les espaces interfoliaires, une couche brucite ou gibbsite. Ce qui permet théoriquement d'avoir trois types de chlorites et donc les trois sous-groupes différents cités précédemment. Il est à noter, dès à présent, que les substitutions peuvent être nombreuses dans le cas des chlorites et de toutes les natures, aussi bien dans les sites tétraédriques (les couches de silicates où un silicium serait remplacé) que dans les sites octaédriques (les couches de brucite ou de gibbsite). Ce classement, présenté par Bailey (1980), en accord avec d'autres classifications [22, 23,24], repose sur une nécessité d'ordonner les composés selon des critères facilement mesurables, comme la charge des feuillets.

La diffraction des rayons X et celle des neutrons et le développement de techniques analytiques modernes ont permis la détermination précise des principales structures.

Toutes ces différences de propriétés structurales ont également une importance sur les propriétés chimiques, comme la capacité d'échange cationique, lorsque des cations sont présents dans la zone interfoliaire. Il peut également y avoir des variations **(i)** de la composition chimique par remplacement des cations constitutifs aluminium, magnésium et silicium (qui sont les atomes de base) par d'autres cations, **(ii)** de la nature et la quantité de cations interfeuillets et **(iii)** de la quantité d'eau pouvant être contenue. Il faut également rappeler que les nomenclatures ne considèrent que les composés à l'état pur et qui sont très différents de la réalité naturelle beaucoup plus complexe. Il existe donc une grande diversité de composés naturels et c'est pourquoi la mise

en place d'une nomenclature officielle et acceptée de tous est fondamentale, mais pose encore des problèmes.

Pour résumer : la nomenclature des argiles peut s'envisager comme un empilement de tétraèdres et d'octaèdres, et de couches différentes dans la zone interfoliaire. On peut alors passer du T-O (pour la kaolinite et la serpentine) au (T-O-T) : TOT seul (talc et pyrophyllite), TOT avec cations dans l'espace interfoliaire (smectites,...), puis au (T-O-T-O) (pour la chlorite), en remarquant que le dernier O représente seulement la couche de brucite positionnée dans la zone interfoliaire.

Parallèlement à l'évolution de la structure se produit également une évolution de la charge. On passe ainsi de composés peu ou pas chargés en (TO TOT) à des composés très chargés (TOTO) la **figure.I.5** résumer la nomenclature des argiles.

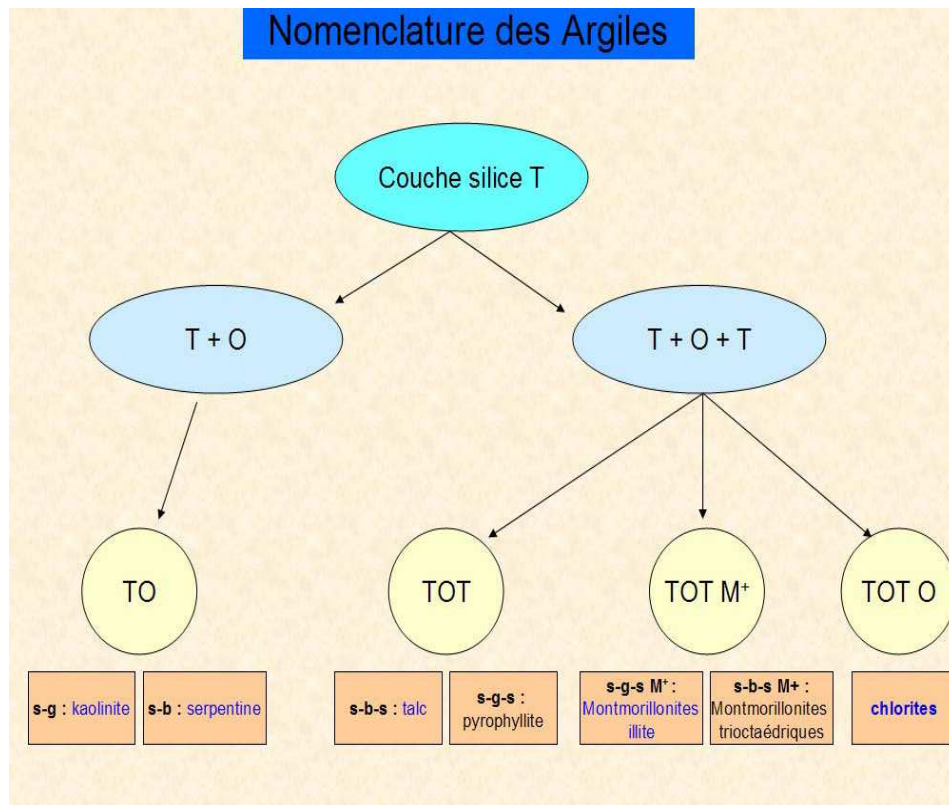


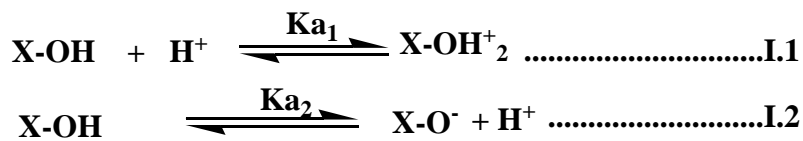
Figure I. 5: la nomenclature des argiles [25]

I.2.4. Propriétés acido-basiques des sites réactionnels

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements Superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux. On peut distinguer deux types d'acido-basique:

✓ L'acido-basité au sens de Brönsted:

Lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes:



Où Ka₁ et Ka₂ sont les constantes de ces équilibres.

En milieu acide, c'est l'espèce X-OH₂⁺ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est X-O⁻. En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en X-OH₂⁺ et X-O⁻ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation suivante:

$$\text{pH (P.C.N)} = 1/2 (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) \text{I.3}$$

L'acido-basique au sens de Lewis, s'il est banal de rappeler qu'un acide, au sens de Bronsted, s'identifie à une substance susceptible de libérer un proton, il n'est peut-être pas inutile d'explicitier la conception de Lewis dans son extension à l'acidité superficielle. Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base.

Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH⁻, donneur d'électrons, ou à un autre donneur L⁻, base plus forte, selon l'équilibre suivant :



D'après la littérature, les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules argileuses. Ainsi, les atomes de silicium de bordure fixeraient des groupements OH⁻ pour donner des entités silanols (Si-OH) ionisables ayant un comportement acide (Si-O⁻/H⁺). Les atomes d'aluminium de bordure, à caractère plutôt amphotère, fixeraient des protons H⁺ ou des ions hydroxyle OH⁻. D'autres études [26,27] concernant le comportement des argiles en milieu aqueux, considèrent que les surfaces basales siliceuses sont chargées négativement tandis que les surfaces basales alumineuses seraient chargées positivement. Quant aux surfaces latérales elles seraient électriquement neutre (**Figure I.6**).

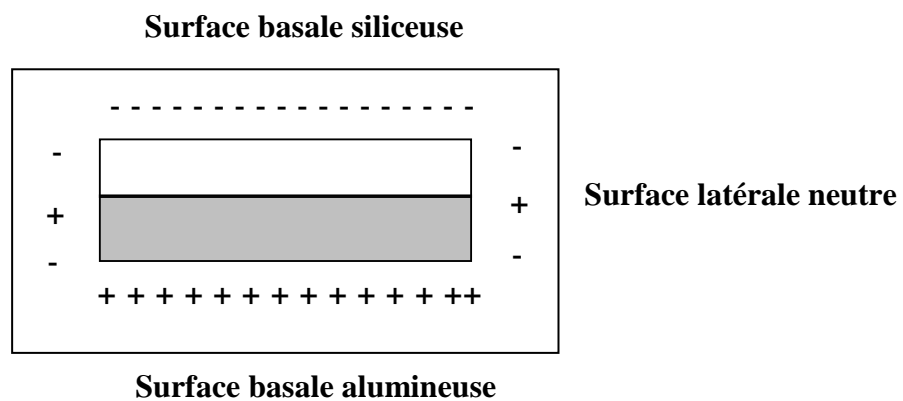


Figure I .6: Etat de charge des surfaces d'une plaquette de kaolinite [26]

Contrairement à l'idée généralement admise qui attribue les phénomènes d'adsorption au seul fait des liaisons coupées des surfaces latérales, Carty a observé dans une kaolinite bien cristallisée, le kaolin Kga-1b, qu'il faut beaucoup plus de dispersant que ne peuvent adsorber les surfaces latérales pour disperser une suspension de kaolinite. En effet, l'ensemble des sites d'adsorption des surfaces latérales plus celui d'une des surfaces basales représente 59% des sites totaux d'adsorption, ce qui correspond à la demande en dispersant de cette kaolinite.

Cependant, son raisonnement est basé sur une approche de type Brönsted, malgré l'absence de groupements ionisables sur les faces basales.

Comme il a été rappelé précédemment, les théories d'adsorption supposent que les liaisons sont coupées. Cette affirmation doit être examinée en considérant la nature des atomes de surface.

Dans les oxydes (à l'exception des oxydes de cations monovalents ou divalents), les atomes d'oxygène sont majoritaires en nombre. Par ailleurs, le rayon des atomes d'oxygène est pratiquement le triple de celui des atomes de silicium ou de celui des atomes d'aluminium. De ce fait, les minéraux argileux se caractérisent par une surface Presque dense d'oxygène et/ou d'hydroxyle et les mécanismes d'interaction entre les minéraux argileux et les solutions aqueuses impliqueront davantage ces deux espèces.

Par ailleurs, la littérature prétend que l'adsorption des faces basales serait le fait de cations en substitution dans les sites tétraédriques ou octaédriques. Une objection peut être formulée à l'encontre de cette affirmation. Elle est liée à la description des liaisons de surface.

Une kaolinite est caractérisée par un quasi absence de substitution aussi bien dans la couche tétraédrique qu'octaédrique. De plus, si l'on peut admettre que, pour les surfaces latérales des kaolinites, les liaisons sont effectivement coupées, il n'en est rien pour les surfaces basales. Or ces surfaces, comme l'a montré expérimentalement Carty – même si interprétation qu'il en donne est sujette à caution - peuvent interagir avec le milieu environnant. Cette affirmation est contraire à l'idée selon laquelle, seules les liaisons coupées sont impliquées dans les réactions d'adsorption. De même, l'approche de type Brönsted ne permet pas d'inclure certaines réactions qui s'apparentent à des neutralisations, mais qui n'impliquent pas de transfert de proton. D'où la nécessité de développer une approche de type Lewis qui affecte des capacités d'adsorption à des sites de surface qui ne sont pas impliqués dans un transfert de charge électrique, mais qui sont donneurs ou accepteurs d'électrons. Ainsi, toute formation d'une liaison par coordinence (donneur-accepteur de doublet) constitue une réaction acido basique dont le résultat est la formation d'une liaison de covalence. Le produit obtenu est un complexe.

Cette théorie présente l'avantage d'être valable pour des solvants autres que l'eau. Ainsi chaque atome d'oxygène sur une surface basale siliceuse étant lié à deux atomes de silicium a ses deux doublets libres pour fixer des accepteurs d'électrons (cations ou hydrogène des molécules d'eau). De même, sur la surface basale alumineuse contenant le groupement OH, les liaisons O-H sont polarisées du fait de la différence d'électronégativité des atomes liés. Autrement dit, l'un des atomes, l'hydrogène, est accepteur d'électrons tandis que l'autre atome, l'oxygène, est donneur d'électrons. Cela entraîne la fixation de donneurs ou d'accepteurs selon l'atome considéré.

Quant à la surface latérale, elle est occupée par des atomes d'oxygène, plus volumineux et plus nombreux que les atomes de silicium ou d'aluminium. Après rupture de la liaison Si-O à caractère covalent, l'atome d'oxygène aura un électron célibataire. Il aura alors tendance à accepter un électron pour atteindre la structure électronique de l'octet. Dans le cas de la rupture de la liaison Al-O à caractère ionique marqué, l'atome d'oxygène qui est plus électronégatif que l'atome d'aluminium se retrouve avec deux doublets électroniques. Il aura tendance à interagir avec des accepteurs d'électrons qui peuvent être les atomes d'hydrogène appartenant aux molécules d'eau et/ou les cations.

I.2.5. Acidités des argiles

Ces montmorillonites présentent des caractéristiques acides qui sont évaluées à l'aide de leurs fonctions H_0 de Hammett.

Montmorillonite naturelle	+ 1,5 à -3,0
Kaolinite naturelle	-3,0 à -5,6
Kaolinite échangée /H⁺	-5,6 à - 8,2
K10	-5 à -6
K SF	-8,0

Tableau I.2 : les valeurs de H_0 de Hammett pour des différentes montmorillonites

A titre de comparaison, les valeurs de fonctions H_0 de Hammett de HNO_3 et de H_2SO_4 sont respectivement de -5 et -12. Ces composés sont donc des acides solides très forts (environ comme H_2SO_4) [1].

I.2.6. Les argiles et la catalyse hétérogène.**I.2.6.1. Les argiles dans les procédés industriels.**

Les procédés répertoriés dans la littérature et utilisant des catalyseurs acido-basiques solides sont au nombre de 127, en tenant compte du fait que 103 concernent les catalyseurs acides, 10 les catalyseurs basiques, et 14 les catalyseurs bi-fonctionnels acide base [28] Les réactions mises en œuvre lors de ces procédés emploient 180 catalyseurs acido-basiques solides dont 4, c'est à dire un peu plus de 2%, sont des argiles (Tableau I .3). Les intérêts que la communauté des chimistes leur porte sont autant d'ordre écologique qu'économique.

Types de catalyseur	Nbr
Zéolithes	74
Oxydes, complexes d'oxydes	54
Résines échangeuses d'ions	16
Phosphates	16
Acides solides (non spécifiés)	7
Argiles	4
Enzymes	3
Sulfates, carbonates	3
Polysiloxanes sulfonés	3
Total	180

Tableau I.3 : Types de catalyseurs employés dans l'industrie [29]

En effet, de par leur nature hétérogène dans les réactions en phase liquide, la séparation des catalyseurs du milieu réactionnel est aisée, et s'effectue par simple filtration. De plus, les pores de surface que présentent les argiles et également une acidité facilement contrôlable, en font des catalyseurs extrêmement sélectifs, et réduisent également les coûts des séparations des produits secondaires du produit désiré. Finalement, les argiles présentent également l'avantage de pouvoir être régénérées et ne produisent pas de déchets toxiques comme cela peut être le cas avec des catalyseurs métalliques.

Les applications et l'intérêt d'argiles d'une façon général nous allons le voir dans le paragraphe ci dessous.

I.2.7. Réactions Acido – catalysées par les argiles [1]

Plusieurs applications classiques de ces propriétés acides sont décrites dans la littérature

I.2.7.a. Transpositions cationiques

De type pinacolique : des diols vicinaux sont déshydratés en cétones avec transposition concomitant, le schéma.I.1.

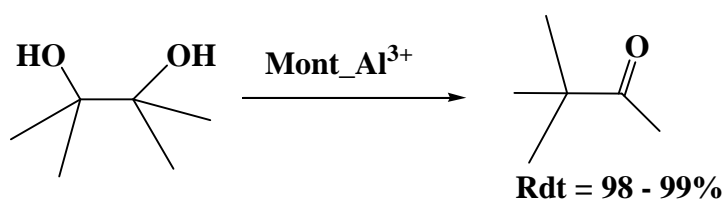


Schéma I. 1

I.2.7.b. Transposition de Meyer – Schuster.

Un alcool propargylique, traité en milieu acide. Se transpose en énone conjuguée via formation d'une carbonatation allylique sous l'action des argiles, le schéma.I.2.



Schéma I. 2

I.2.7.c. Formation d'acétals

Très utile comme méthode de protection d'aldéhydes, la réaction d'acétylation est effectuée tous simplement sans solvant en présence de montmorillonite²³, le schéma.I.3.

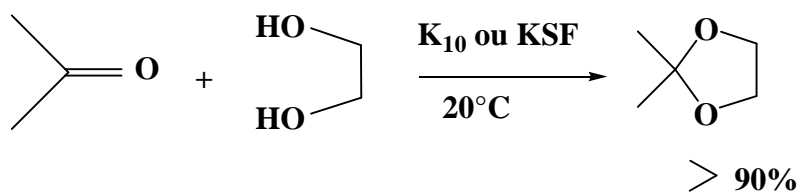


Schéma. I. 3

Appartenant à la même famille, la réaction entre un ortho ester et une cétone permet de former de cétal avec un rendement quantitatif, le schéma.I.4.

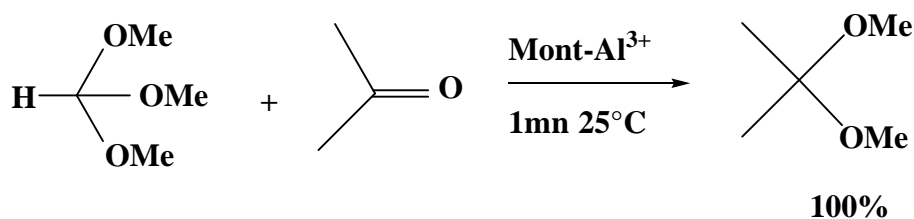


Schéma. I. 4

I.2.7.d. Additions sur des doubles liaisons

Des alcools sont protégés sous la forme d'acétals tétra hydropyraniques par catalyse acide, le schéma.I.5

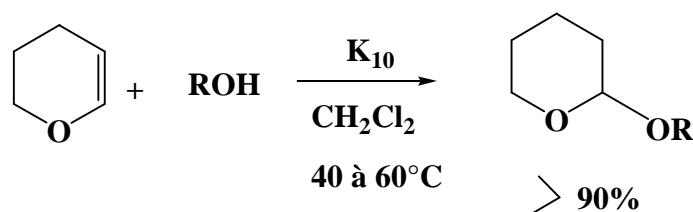
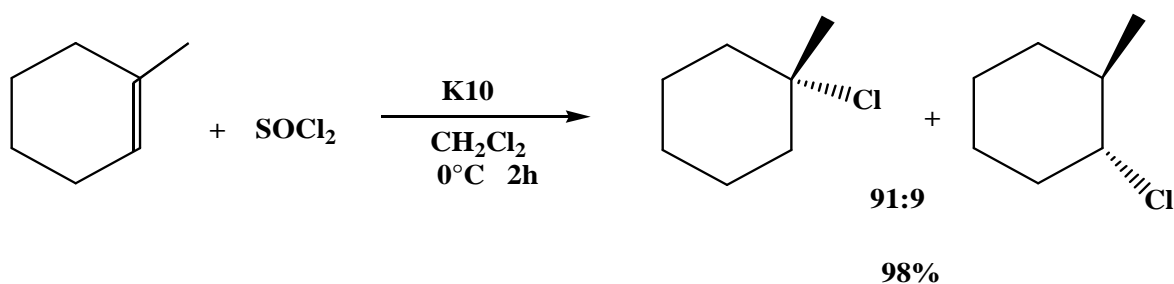


Schéma. I. 5

Une addition de chlore sur un alcène via SO_2Cl_2 est très facilitée grâce à l'utilisation de montmorillonite K_{10} , le schéma.I.6.



SchémaI. 6

I.2.7.e. Ouverture d'époxydes

Les alcools ouvrent des époxydes. Donnant accès alors à un mono-éther de l'éthylène glycol à partir de l'oxyde d'éthylène, le schéma.I.6.

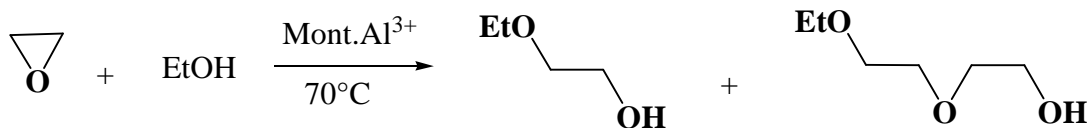


Schéma. I. 6

De même, les amines ouvrent les époxydes. Un exemple particulièrement intéressant concerne la synthèse du DABCO à partir de pipérazine et d'oxyde d'éthylène²⁸, le schéma.I.7.

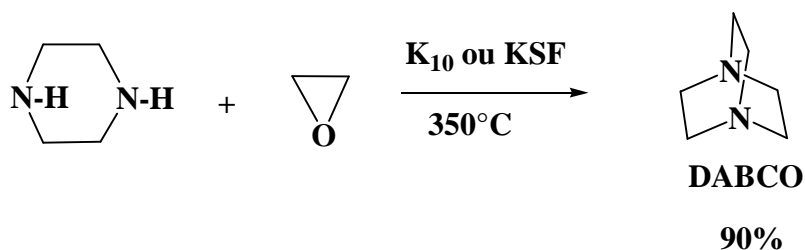


Schéma I. 7

I.2.7.f. Cycloadditions de Diels –Alder.

Ces réactions de type sont accélérées par assistance électrophile provoquée par l'acidité des argiles. Par exemple, le cyclopentadiène réagit sur la méthylvinylcétone pour donner l'adduit correspondant à basse température avec une excellente sélectivité, le schéma.I.8.

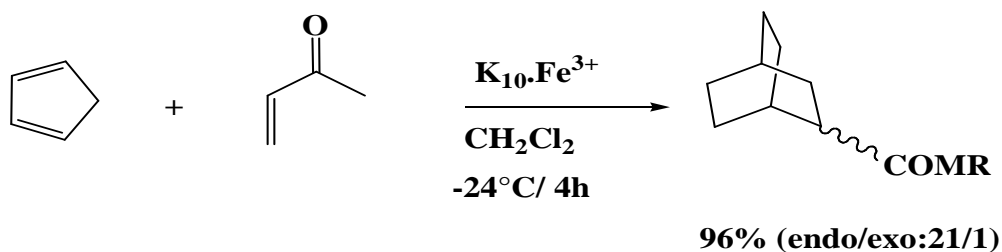


Schéma. I. 8

I.2.8. Propriétés et intérêt des argiles

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [30] énumérons quelques utilisations.

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques impurifiés [31], utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides: eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés.

Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques: savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leur propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène.

Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaolinitiques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

I.3. Minéraux argileux : kaolin

I.3.1.introduction

Selon la littérature [32], le terme kaolinite est dérivé du terme kaolin qui est une corruption du mot chinois "kauling" qui signifie haute crête. Ce type d'argile, a été exploité à l'origin dans un terrain granitique altéré à proximité d'un village appelé Kauling [33]. Le terme « China Clay » est utilisé comme synonyme de kaolin [34] .

Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite (**figure I.7.**), l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite. Les autres membres du groupe du kaolin sont relativement rares, bien que quelques occurrences à Halloysite [35, 36, 37] à Dickite [38], et à Nacrite [39] soient, ou aient été, exploitées.

Ils sont des minéraux argileux (silicates lamellaires microcristallisés) constitués par l'empilement des feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale: $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (**figure I.8**) . Chaque feuillet est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium



Figure I.7: échantillon de kaolinite

On peut considérer le feuillet comme un empilement de 5 plans atomiques :

- Un plan non compact d'atomes d'oxygène communément appelé plan hexagonal.
- Un plan d'atomes silicium.
- Un plan compact d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles (hydroxyles internes)
- Un plan d'atomes d'aluminium.
- Un plan compact d'hydroxyles (hydroxyles externes).

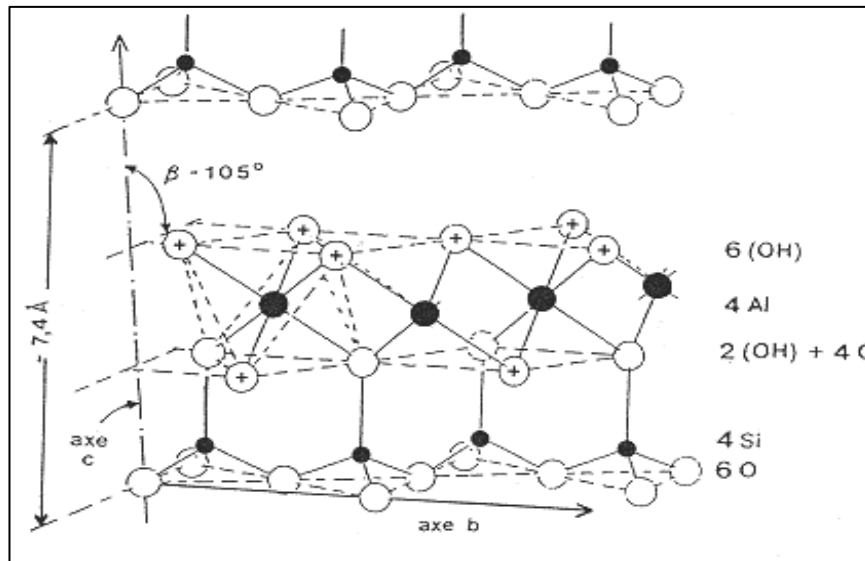


Figure I.8: Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal [40], on obtient une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo hexagonale des tétraèdres SiO_4 (figure I.9). On note différents types de liaisons

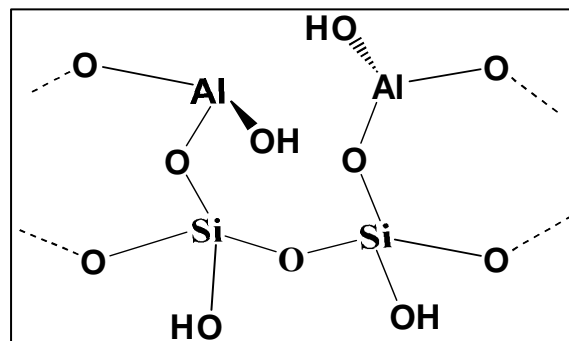


Figure I.9: Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite

A partir de ce schéma on peut distinguer quatre types de liaisons :

- ⊕ Liaisons Si-O
- ⊕ Liaisons Si-OH
- ⊕ Liaisons Al-O
- ⊕ Liaisons Al-OH

I.3.2. Nature des liaisons

L'assemblage d'atomes pour former des molécules, nécessite l'établissement de liaisons plus ou moins solides. Dans la matière, on distingue trois types de liaisons:

I.3.2.1. La liaison covalente ou liaison par électrons partagés

Elle est assurée par un doublet d'électrons communs aux deux atomes. Chacun des deux atomes fournit un des électrons de sa couche externe occupant une seule case quantique ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes. C'est le cas des atomes de silicium et d'oxygène.

I.3.2.2. La liaison ionique

Elle présente un pôle négatifs et un pôle positifs. Le plan global de cet état est le transfert d'un électron de l'élément le moins électronégatif au plus électropositifs. Cette situation se rencontre lorsqu'il existe une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes.

I.3.2.3. La liaison à caractère ionique partielle ou covalente polarisée

L'un des deux atomes, le donneur, fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe, l'autre l'accepteur reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche externe. C'est le cas des atomes d'aluminium et d'oxygène

L'électronégativité est une notion qui cherche à caractériser par une seule grandeur, la tendance des atomes à gagner ou à perdre des électrons. Elle intervient dans la formation des édifices moléculaires.

Elle est, par conséquent, une grandeur définie artificiellement dans une échelle numérique arbitraire.

Celle de **Pauling** est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaisons elle s'exprime par un nombre compris entre 0,7 et 4 sans unité [41].

L'échelle de Pauling donne les électronégativités, notées X, des atomes:

- ✓ $X_{Al} = 1,5$
- ✓ $X_{Si} = 1,8$
- ✓ $X_{O} = 3,5$

D'après la théorie de L.PAULING en 1932, l'ionicité note I d'une liaison entre deux atomes A et B qui mesure le pourcentage ionique de la liaison A-B s'exprime par une relation **1.5** de la forme:

$$I(A-B) = 100 \times \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{(X_a - X_b)^2}{4} \right] \right\} \dots\dots\dots \mathbf{1.5}$$

Ou X_a et X_b représentent respectivement les électronégatives de A et B par conséquent:

- ❖ La liaison Al-O présente un caractère ionique de 63%.
- ❖ La liaison Si-O présente un caractère ionique de 51%.
- ❖ La liaison Si-O a un caractère covalent beaucoup plus marqué que les liaisons Al-O qui

sont légèrement ioniques ce qui explique en partie qu'il soit possible de superposer une couche hexagonale et une couche compacte. Les liaisons covalentes forment des liaisons fortes, résistantes et stables.

Leur énergie de liaison est 200 à 400 KJ alors que celle des liaisons ioniques est plus faible, de l'ordre de 20Kj. Elles sont plus faciles à briser.

La liaison Al-O se rompt plus facilement que la liaison Si-O.

Les liaisons interfoliaires ,dont dépend directement la stabilité de l'édifice, font intervenir les atomes d'hydrogène .en effet, le proton (hydroxyles externes) qui est à la surface du feuillet, se trouve à proximité des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique SiO_4 du feuillet suivant. Il subit alors l'attraction des atomes d'oxygène des deux couches (liaison de VAN DER Waals) et il est à l'origine de la liaison entre les feuillets.

I.3.3.Composition chimique

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $2[Si_2Al_2O_5(OH)_4]$ est la suivante :

- $SiO_2 \approx 46,5\%$
- $Al_2O_3 \approx 39,5\%$
- $H_2O \approx 14\%$

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante, cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. On trouve ainsi des

kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste faible (Fe_2O_3 inférieur à 2%) au sein des kaolinites naturelles [42].

I.3.4. Classification des kaolins

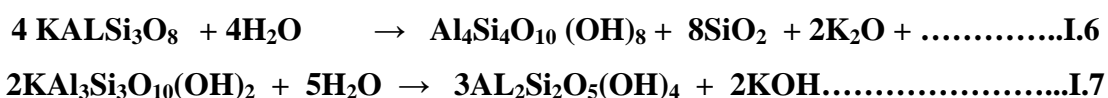
La classification des kaolins est soumise à de nombreuses discussions, cependant, en fonction de leur genèse, on distingue deux origines primaire et secondaire

I.3.4.1. Les kaolins d'origine primaire

Il correspondent aux kaolins qui se sont développés pour donner de la kaolinite, on distingue deux formes d'altération primaire: d'altération météorique et l'altération hydrothermal. Leur classification a été adaptée en fonction de leur origine.

I.3.4.1.1. L'altération météorique :

C'est un phénomène omniprésent mais qui acquiert son maximum d'intensité sous les climats tropicaux humides chauds. La décomposition des feldspaths et des autres silicates alumineux peut être rapide, le processus d'altération s'effectue selon la réaction :

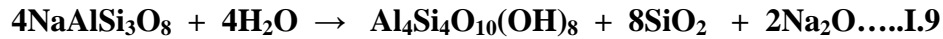


I.3.4.1. 2. L'altération hydrothermal :

Ce mode de kaolinisation signifie l'altération des roches par circulation de fluides chaudes. La chaleur peut provenir du refroidissement d'une large masse intrusive (un granite), par des circulations profondes d'eau chaude, ou par une accumulation anormale d'éléments radioactifs, les roches les plus favorables à la kaolinisation sont les granites leucocrates (granite contenant peu de minéraux Ferro -Magnésiens).

Le processus a lieu suivant les réactions chimiques suivantes :





I.3.4.3. Les kaolins d'origine secondaire

Les kaolins d'origine secondaire sont déposés en sédiments par les eaux douces. Il ya une large étendue de type de kaolins dans les roches sédimentaires, mais on peut les classer dans trois groupes :

- Les kaolins sédimentaires (sensu-stricto)
- Les ball Clays, fireclays et flintclays
- Les sables kaoliniques.

I.3.4. 3.1. Les kaolins sédimentaires

Ils englobent 60% de la production des kaolins ,s'ils sont suffisamment blanc, ils peuvent être utilisés pour la fabrication du papier a l'origine, ces kaolins sont primaires,puis ils sont remaniés,transportés, et déposés sous formes de sédiments,pour donner des kaolins sédimentaires.

I.3.4.3.2.Les Ball Clays

Les ball Clays sont principalement utilisées en céramique. Elles sont déposées dans des lacs d'eau douce, ou dans les plaines alluviales, et fréquemment associées aux lignites. Les fireclays correspondent à des argiles réfractaires. Elles sont associées en grande prtagne, aux charbons carbonifères.

Les Flinitis Clays sont des argiles à silex, elles se forment par déssilification et recristalisation de la silice ou par métamorphisme régional (ovido-Espagne)

I.3.4.3.3.Les sables kaoliniques

La plupart des kaolins mondiaux sont extrait de sables, contenant au moins 20% de kaolin. Les sables kaoliniques proviennent de l'altération des feldspaths des arkoses ; par percolation des eaux souterrains, et ils sont déposés sous forme d'une mixture de kaolin et de sables [43].

I.3.5. Applications de kaolin

Le kaolin est un aluminosilicate qui est largement utilisé comme matériau de construction, elle est utilisée pour fabriquer les céramiques, les ciments et le papier afin d'assurer à celui-ci une certaine opacité .Ainsi que employer comme un support et par fois comme catalyseurs grâce a leur propriété acide [44].

Jouent encore un rôle non négligeable en catalyse acide. La différence avec les zéolithes est le degré très faible d'organisation à longue distance de leur structure; l'aluminium peut être non seulement en position tétra hydrique, mais en position octaédrique, qui assure une propriété acide plus importante pour matériaux mais toujours inférieure à celle des zéolithes [45].

Le kaolin est caractérisé par une surface spécifique importante, et une acidité naturelle de cette dernière et ceci explique la propriété catalytique de ce type de matériaux ; que ils sont utilisés par exemple dans la polymérisation catalytique de THF [10].

On peut résumer quelques utilisations du kaolin dans le **Tableau I.4** .

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

Tableau I.4: les applications de kaolin [46].

Bibliographie

1. A. Loupy, A. Haucrchy, effets de milieu en synthèse organique. Sciences de l'ingénieur. masson. paris. **1996**
2. D.H. Solomon, M.J. Rosser. *J. Appl. Polym. Sci.* **9** **1965**.
3. D.H. Solomon, J.D. Swift, *J. Appl. Polym. Sci.* **11**. **1967**.
4. D. Njopwouod, G. Roques, R. Wardji, *Revue de l'industrie minérale* **10**. **1987**. 11.
5. R. Mghabaret and All, *polymer* **44**. **2003**. 4097.
6. H. Merwein, *German patent*, **1977**. 478
7. W. Heitz, H.J. Kress. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2**. **1981**. 427.
8. W. Heitz, W. Stix, J. Kress. *Iupac International Symposium. Mainz, Germany*. **1979**. 200
9. H. Muller, H. Hucher, H. Hoffmann. *Us Patent*. **1988**. 799
10. N. Ouis and All, *C.R. Chimie IIV*. **2004**. 962.
11. M. Belbachir, A. Bensaoula. *Us patent. N° 527 Bi*; **2001**. 274.
12. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir. *Intg Mol Sci.* **3**. **2002**. 790
13. Gérard Scacchi, Michel Bouchy, *Cinétique et Catalyse Paris*, **1996**.
14. Semche Eddine Chitour. *Chimie de surface introduction a la catalyse et catalyse*, II Edition **1981**.
15. Naccache, c., Guisnet, M., *Technique D'ingénieur*. JB2 Mars **2006**.
16. Mackenzie R.C., *Natura Lutorum, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and Clay Minerals, Pergamon Press*, **11**. **1963**. 28
17. Agricola G., *Natura Fossilium*, 1546
18. Guggenheim S., Martin R.T., *Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, Clays and Clay Minerals*, **43** (2). **1995**. 255.
19. Bailey S.W., *Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, Clays and Clay Minerals*, **28**, **1980**. 73.
20. Douillard J-M., Salles F., *Phenomenology of water adsorption at clay surfaces, in "Clay Surfaces: Fundamentals and Applications"*, **2004**. F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Eds. Academic Press.
21. Salles F., *Etude des propriétés structurales et des énergies de surface de composés lamellaires naturels, Rapport de D.E.A Université des Sciences de Montpellier*, **2003**.

22. Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des Argiles, Classification et Nomenclature, II^{ème} édition, Masson, Paris, 1982.*
23. Bruno G., *Etude expérimentale des mécanismes de réduction et oxydation du fer d'une argile naturelle. Evolution de ses propriétés physiques et chimiques, Thèse de l'Université de Poitiers, 1993.*
24. Besson G., Decarreau A., Manceau A., Sanz J., Suquet H., in *Matériaux Argileux : Structure, propriétés et applications, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1990.*
25. These de Konan
26. Sposito G., "The surface chemistry of soils", *Oxford University Pres.* 277. **1984.**
27. Tombàcz E., Libor Z., Illés E., Majzik A. Klumpp E. *Organic Geochemistry, Vol. 35, 2004.* 257.
28. Tanabe K., Hölderich W.F. *Appl. Catal. A*, 181, **1999.**399
29. Authier wine G. these de doctorat. *Synthèse de zéolithe BETA sur du B-Sio et dans des nanotubes de carbone université louis pasteur Strasbourg. 2004.*
30. Laszlop.Lucchettig. *Tetrahedron. Lett.* 25. **1984.** 2147
31. Roudier J.F. Faucauda., *Proceedings of the nato advanced work shop on chemical reactions in organic and inorganic constrained systems, les bezards, r. selton. reidel dortrecht, 229. 1985.*
32. Aqams J, M. Daviess .E . Grahams. H. Thomasj. M.J. *Catal.* 78. 1982. 197.
33. Leed. G. Nour El-Dinna., *Tetrahedron. Lett* 22, **1981.** 4889
34. Velde B., "Introduction to clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance", *Chapman et Hall, London.* 256. **1992.**
35. Baron A., Bernard A., Deloye FX, Louvrier J., Millet J., Sierra R., Struillou R. et Voïnovitch I., "L'analyse minéralogique des sols argileux", *Ed. Eyrolles, Paris, 1971.* 50.
36. Dana D.J., « Manual of mineralogy », C.S. Hurlbut, Jr. and C. Klein (after James D. Dana). *John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., 1977.* 532.
37. Chen P.Y., Lin M.L., Zhi Z., **1997,** 1.
38. Murray H.H. *Clay Minerals, N° 34,* 1999. 39.
39. Murray H.H., Harvey C., Smith J.M. *Clays and Clay Minerals, Vol. 25.* **1977.** 1
40. Wilson I.R. *Clay Minerals. Vol. 39,* **2004.** 1.
41. Wilson I.R., De Souza Santos H., De Souza Santos P., *Clay Minerals, Vol. 41, N°3,* **2006.** 697.
42. Choo C.O., Kim S.J. *Clays and Clay Minerals, Vol. 52, N°6.* **2004,** 749.

43. Hanson R.F., Zamora R., Keller W.D. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 29, N° 6. **1981**,451.
44. Salvador S. Ponso. *J.Construction and Building Materials*, 14, **2000**.109.
45. C.Marcill, *Catalyse acido-basique application au raffinage de la pétrochimie*, vol I et II Techinp, paris. **2003**. 29
- 46.Bich.C, thèse de doctorat .*contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique* . lyon.**2005**.
- 47.G.Odian . *La polymérisation:principes et Application*. III^{ème}. john Wiley and Sons Inc, **1994**.
Chap.I. 1
48. Frisch, K.C.and S .L.Reegan, Eds., *Ring-opening polymerization*, Marcel Dekker, New York, **1969**.
- 49.Ivin,K.J.and T.Saegusa, Eds., *Ring-opening Polymerization*, Vol.1, 2 ,Elsevier, London,**1984**.
50. Saegusa, T. and E .Goethals, Eds., *Ring-Opening Polymerization*, American chemical society, D.C.,**1977**.
51. Allcock, H.R., J.Macromol. *Sci. Revs. Macromol.Chem.* C4, 149 (1970).
- 52.Sawada,H., *Thermodynamics of Polymerization* , Marcel Dekker, New York , **1976**, chap IIV.
53. Todaf.TAkomiH.-Akehim. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*,12. **1990**.
54. Todaf.Tanakak.K, Kagaway.Sakainoy.*Chen.Lett.*, 373.**1990**.
55. Geyde, R.; Smith, F.; West Away, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Roussel, J. *Tetrahedron Lett.*, 27.**1986**.279.
56. Michael, D. ; Mingos, P. ; Baghurst, D.R. *Application of Microwaves Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry, Microwave-Enhanced Chemistry*, Edited by Kingston, H.M. and Haswell, S.J., **1997**, Chap. I.
57. Willyw .E.Mckeand .R.Garciab.A.-Bull. Chem. Soc.J.PN.49,**1989**.
68. Jenkins H.D.B.*Handbook of chemistry and physics*, **1993**,CRC suppress.
59. Todaf.Shigemasat.-J.Chem.Soc.perkin trans.I,209.**1989**.
60. P Jandura ; B Riedl ; BV Kokta, *Polym. Degrad. Stab.*, 70. **2000** , 387.
61. Todaf.Morik.-J.Chem.Soc.,*Chem..Commun.*, 1245.**1989**.
62. AK Bose; MS Manhas ; SN Ganguly ; AH Sharma ; BK Banik, *Synthesis*, 2002, **11**, 1578
63. T Hirose ; BG Kopek ; ZH Wang ; R Yusa ; BW Baldwin, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 1831.
- 64 .T Hirose ; BG Kopek ; ZH Wang ; R Yusa ; BW Baldwin, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 183.
65. C Limousin; J Cléophax ; A Petit ; A Loupy ; G Lukacs, *J. Carbohydr. Chem.*, 1997, **16**, 327-342.
66. Y Lakhrissi ; C Taille fumier ; M Lakhrissi ; Y Chapleur, *Tetrahedron Asym.*, **2000**, **11**, 417.

-
67. J Lundqvist ; A Jacobs ; M Palm ; G Zacchi ; O Dahlman ; H Stålbbrand, Carbohydr. Polym., **2003**, **51**, 203.
- 68.KG Mayo ; EH Nearhoof ; JJ Kiddle, *Org. Lett.*, **2002**, **4**, 1567.
- 69.F ,Iddir. these de magister . *contrubution a l'etude de la bentonite de mostaganem et echange des cations Cu^{++} et Zn^{++}* . Ecole national polytechnique alger .**1983**
70. . Robert, M., and D. Tessier. *Méthode de préparation des argiles des sols pour des études Minéralogiques .annal.argon.25*, **1974**.859-882
71. C. Berlier, and al Bol.Soc.ESP.Ceram. **2003**, 43.148
- 72.
- 73.brindly. G.W; and G . brown . *crystal structure of clay minerals and their x- ray identification*mineralogical society, London .*kaolinite Science*, **1980** .244-246

Chapitre II

*Réaction de polymérisation irradiation
via aux micro –ondes*

II.1. Réaction de polymérisation

Introduction

La réaction de polymérisation est une réaction très importante non seulement en chimie organique, mais également dans l'industrie. Elle consiste en la formation des macromolécules constituée par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite de point de vue industriel, leurs applications sont nombreuses car les produits obtenus, sont largement employés en industries des plastiques, et en chimie pharmaceutique,etc.

Parmi les réactions de polymérisation on trouve la polymérisation de THF par ouverture de cycle en présence d'un catalyseur.

II.1.1. Généralités sur les polymères et les polymérisations

Les polymères sont des macromolécules constituée par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petites. Les petites molécules qui combinent les unes aux autres pour former les molécules de polymères sont appelées monomères, et les réactions par les quelles elles se combinent sont appelées polymérisations. Dans une seule molécule de polymère, on peut trouver des centaines, des milliers, des dizaines de milliers ou un plus grand nombre encore de molécules de monomères, reliées entre elles.

II.1.2. Classification des polymères et des polymérisations

La classification des polymères s'est faite dans une certaine confusion et ceci reste d'actualité. la science des polymères a vu deux types de classifications se développer en parallèle. la première de ces classifications divise les polymères en deux grandes catégories, ceux formés par *condensation* et les autres préparés par addition.

La deuxième classification caractérise les polymères selon qu'ils sont formés par étapes ou en chaîne [47].

II.1.3. Polymérisation par ouverture de cycle

Outre la polycondensation et la polymérisation en chaîne, il existe une autre grande méthode de polymérisation, il s'agit de la polymérisation par ouverture de cycle. Cette polymérisation est largement utilisée dans l'industrie.

De nombreux monomères cycliques de nature variée peuvent être polymérisés par ouverture de cycle [48, 49, 50].

En peut citer les éthers, amides, esters les amines, les sulfures, les oléfines, les cyclotriphosphazènes. L'aptitude à la polymérisation d'un monomère cyclique dépend des facteurs thermodynamiques et cinétiques.

Le facteur le plus important qui détermine la polymerisabilité d'un monomère cyclique (c'est-à-dire la possibilité d'en faire un polymère linéaire) est d'ordre thermodynamique : il représente la stabilité relative du monomère cyclique par rapport à structure linéaire du polymère [51,52] .

II.1.5.Mecanisme de polymérisation par ouverture de cycle

Les polymérisations par ouverture de cycle peuvent être déclenchées par les mêmes amorceurs ioniques que ceux qui ont été décrits dans le cas des polymérisations anioniques et cationiques de monomères contenant des doubles liaisons carbone-carbone ou carbone-oxygène. La plupart des polymérisations cationiques par ouverture de cycle font intervenir la formation d'ions onium qui sont responsables de la propagation ; la réaction implique l'attaque nucléophile du monomère sur le site actif.

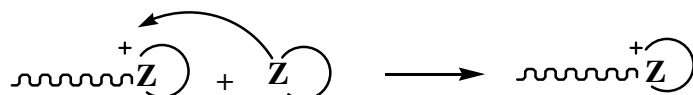


Figure II.1: mécanisme de polymérisation cationique par ouverture de cycle

En général. La polymérisation anionique par ouverture de cycle fait intervenir la formation de sites anioniques qui sont ensuite responsables de la propagation. La réaction se produit par attaque nucléophile de l'anion sur le monomère :



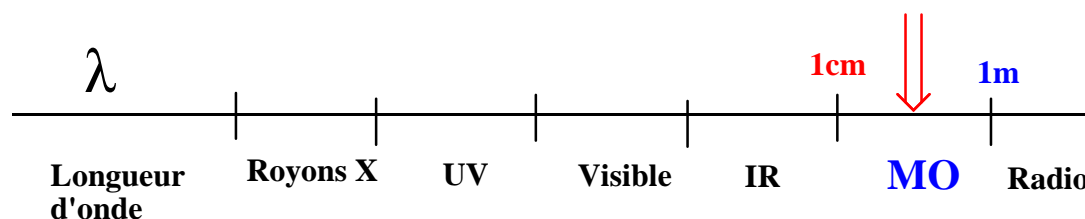
Figure II.2: mécanisme de polymérisation anionique par ouverture de cycle

Dans l'équation Z représente un groupe fonctionnel réactif tel que (O-C), (N-C), (Si-O), (CO-NH) , qu'on trouve dans les éthers , les amines les siloxanes , les esters et les amides , respectivement . dans l'équation Z^- représente un site anionique du type alkoxyde ou carboxylate, provenant d'un monomère cyclique [47].

II.2. Irradiation via aux micro-ondes

II.2.1. Généralités sur les micro-ondes

Dans le spectre électromagnétique, le micro-ondes occupent les domaines des valeurs de longueur d'onde comprises entre 1cm et 1 m.



La bande allouée par la législation internationale aux utilisations industrielles, scientifiques et domestiques correspond à une fréquence ν de 2450 Mhz (soit une longueur d'onde de 12,2 cm). L'énergie quantique mise en jeu peut être évaluée à l'aide de la loi de Planck:

$$E = h \frac{C}{\lambda} \leq 0.3 \text{ Cal/mol}$$

Cette énergie apportée est très insuffisante pour exciter les molécules ou provoquer des réactions.

Les interactions onde-matière sont en fait de nature électromagnétique, avec des profondeurs de pénétration dans la matière importantes (de l'ordre de λ) [53].

Tel n'est pas le cas avec les autres rayonnants de plus faibles longueurs d'onde, comme par exemple les infrarouges qui ne pénètrent la matière de l'ordre de quelques micros.

Au niveau macroscopique, les propriétés de ces ondes sont les suivantes [54].

- ☀ Elles peuvent se propager dans des atmosphères variées (argon, azote), sous vide ou sous pression.
- ☀ Elles traversent l'air, les plastiques (non polaires), le téflon, la porcelaine, les verres
- ☀ Elles sont réfléchies par les parois métalliques
- ☀ Elles sont absorbées par l'eau et les substances qui en contiennent. de manière analogue, toutes les molécules polaires absorbent les micro-ondes

L'irradiation des milieux réactionnels par les micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée en synthèse organique. Les premières synthèses organiques réalisées dans un four domestique furent décrites en 1986 par Gedye et Giguere. Aujourd'hui le nombre de publications dans ce domaine ne cesse d'augmenter exponentiellement [55].

Plusieurs auteurs travaillent en absence de solvant. L'intérêt d'opérer sans solvant est connu des chimistes depuis longtemps, il concerne la réactivité et parfois la sélectivité des réactions. Le principe est basé sur l'imprégnation des réactifs sur des supports ou sur un simple mélange de réactifs avec un catalyseur solide, liquide ou de transfert de phase. Le couplage avec des micro-ondes permet d'opérer en toute sécurité à pression atmosphérique dans tous types de fours (appareils de laboratoires ou domestiques (**Figure.II.3**) et réacteurs. Le caractère instantané du chauffage conduit à des réactions bien plus rapides et à une faible dégradation des produits.

D'autres auteurs pour se prévenir des inconvénients dus à l'utilisation de fours domestiques pour les réactions en présence de solvant, ont mis au point des réacteurs de type mono mode qui ont la propriété d'organiser les ondes et de contrôler la puissance et la température de réaction. Ce système ouvert offre ainsi la possibilité de travailler sans risque en milieu liquide [56].



FigureII.3 : Micro-Onde (MW, MO) 600W

II.2.2.Utilisation de micro –ondes en synthèse organique

II.2.2.1.Couplage micro –ondes / réactions en présence de supports solides et minéraux.

Dans cette technique Les rendements sont généralement accrus dans des conditions plus douces. Il est possible également de réaliser des économies d'énergie et de matières. De plus, la mise en œuvre est souvent simplifiée [57].

Sous micro-ondes, la sécurité est accrue car les réactions s'effectuent sous pression atmosphérique. enfin, un autre avantage réside dans l'augmentation des quantités utilisables.

Parmi les techniques très puissantes se révèlent très intéressantes en trouve, l'utilisation de supports solides et minéraux [58].

✚ Les supports solides disponibles sont les alumines, silices, argiles et zéolites.

II.2.2.2. Comparaisons micro-ondes / chauffage classique

Les interactions des micro-ondes (rayonnement électromagnétique $\nu=2480\text{MHz}$) avec la matière se traduisent par un échauffement selon un processus original aux caractéristiques suivantes:

- ✚ chauffage à cœur (dans toute la masse)
- ✚ chauffage homogène (sans surchauffe superficielle)

les gradients de température observés dans le cas d'un chauffage classique montrent une décroissance en s'éloignant des parois du récipient cas (a) alors que l'inverse est observé dans le cas d'un chauffage par micro-ondes cas (b). Dans ce dernier cas, alors que le chauffage est homogène, le refroidissement vers les parois est dû à l'atmosphère extérieure ambiante [59].

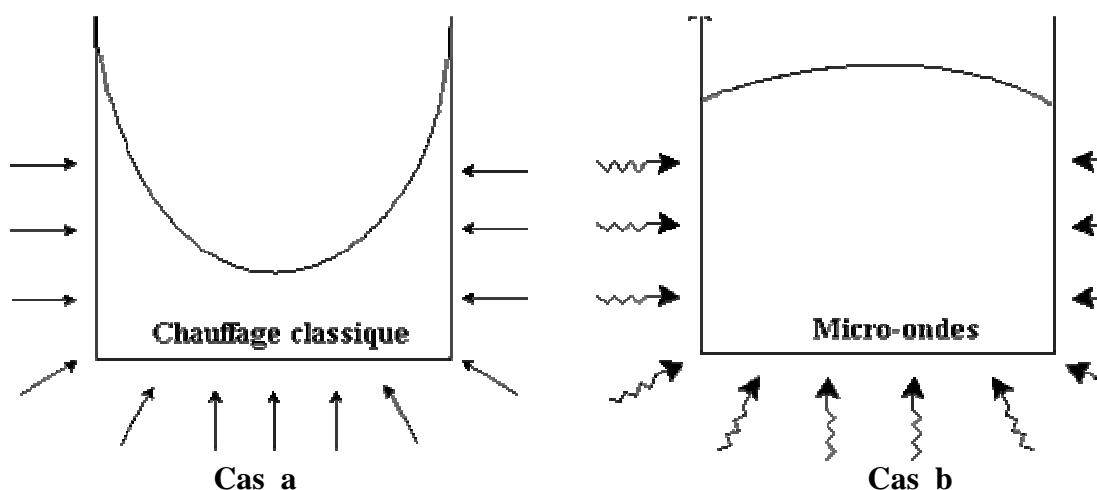


Figure II.4 : Répartition de la température au sein d'un milieu réactionnel selon le mode d'activation [60].

- ✚ Chauffage sélectif (molécules polaires)
- ✚ Chauffage quasi- instantané (jusqu'à $10^{\circ}\text{C}/\text{seconde}$)

L'utilisation des micro-ondes s'avère efficace notamment dans le cas des mauvais conducteurs de chaleur (tels que les oxydes minéraux). Cette technique peut se révéler excellente là où les autres méthodes de chauffage traditionnelles sont peut efficaces [61].

II.3. Réactions chimique par l'utilisation de chauffage moderne "micro-ondes".

De nombreuses réactions chimiques sont menées par activation micro-ondes. Les quelques exemples qui vont suivre ne sont qu'une très infime partie du panel de réactions possibles [1].

II.3.1. Acétylation sélective de l'ester méthylique de l'acide cholanique ondes [62].

Parmi ces réactions, notons l'acétylation de l'ester méthylique de l'acide cholanique. Ce stéroïde a été converti en son triacétate en trois minutes par irradiation micro-ondes. Il a ensuite été désacétylé sélectivement par action d'acide méthanesulfonique ou *paratoluènesulfonique* (catalyseur) dans le méthanol, toujours par irradiation micro-ondes. Le produit obtenu est le 12a-acétométhylchololate, composé monoacétylé, **schema.II.1**

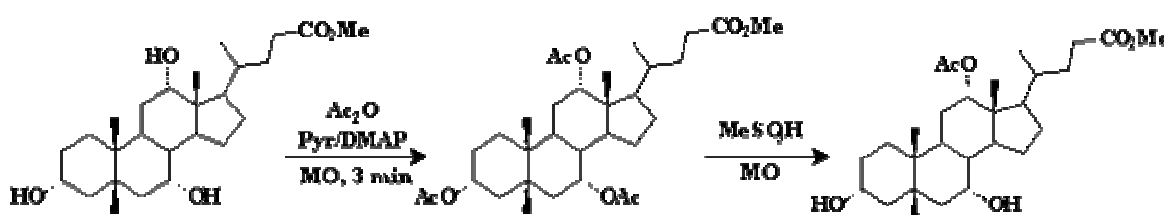
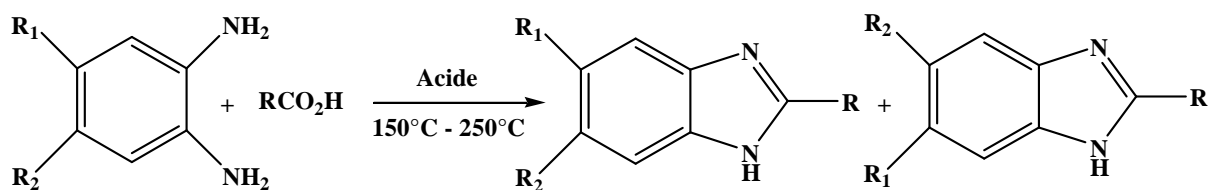


Schéma II.1

II.3.2. Synthèse d'arylimidazoles[1].

Les arylimidazoles sont obtenus sous l'effet d'un catalyseur acide par cyclocondensation d'orthophényldiamines avec des acides RCO₂H ou des B-céto esters **Schéma II.2**



schemaII.2

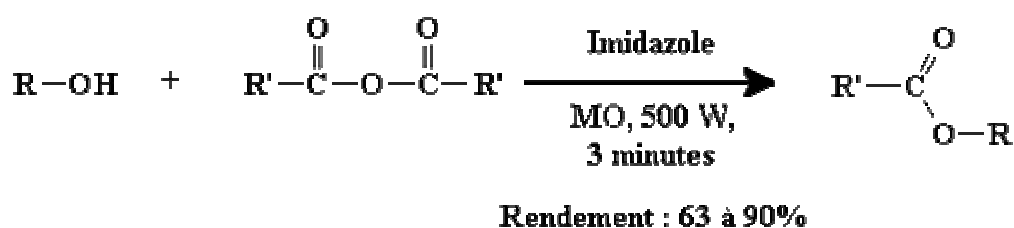
Classiquement, les réactions sont effectuées avec HCl ou H₃PO₄ avec tous les problèmes de manipulations qui en découlent.

En couplant les micro-ondes et les réactions sur argile (K10 ou KSF) des rendements $\geq 90\%$ sont obtenus après 4 minutes d'irradiation dans un four domestique ($p \geq 490\text{w}$). Toutes conditions égales par ailleurs, les rendements sont $\leq 2\%$ par chauffage conventionnel, soulignent là encore l'effet spécifique particulièrement important des micro-ondes.

En outre, l'activité catalytique de l'argile est préservée et celle-ci a pu être réutilisée 10 fois sans perte de rendement.

II.3.3. Acylation d'alcools par micro-ondes selon Hirose et coll [63]

Les réactions d'acylation d'alcools primaires, secondaires et mêmes tertiaires peuvent être réalisées en présence d'imidazole, par utilisation des micro-ondes. De bons rendements sont obtenus en seulement 3 minutes par utilisation de quantités stoechiométriques des différents réactifs, schéma II.3



R : alcools primaire, secondaire, tertiaire ou phénol

R' : alkyle ou aryle

Schéma II.3

II.3.4. Glycosylation par micro-ondes selon Loupy et coll [64].

Dans le but de synthétiser des tensioactifs biodégradables, Loupy et coll ont réalisé de nombreuses réactions de glycosylation par activation micro-ondes, sur des glucides protégés, comme le montre la schéma II.3 Ces réactions ont été réalisées en absence de solvant.

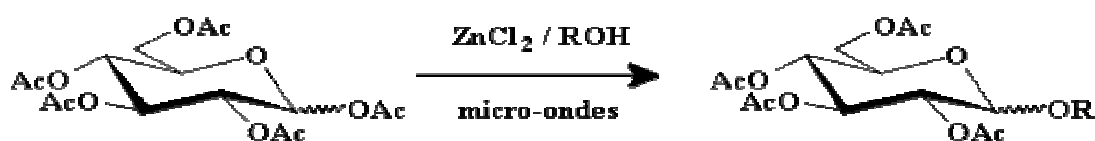


Schéma II.4

Toujours en sucrochimie, ce mode de réaction a été utilisé pour réaliser la synthèse stéréosélective de C-glycosides à partir de lactones par réaction de Wittig [65]. Enfin, les micro-ondes sont depuis peu utilisées pour le fractionnement des différents constituants de substances végétales [66].

Pour achever cette liste non exhaustive d'utilisations des micro-ondes dans le domaine de la chimie, on peut noter la réalisation de la réaction de métathèse des alcènes accélérée par irradiation micro-ondes [67,68], cette réaction ayant une importance considérable en synthèse organique.

II.4..Intérêt des Micro –Ondes (MO).

Les micro-onde échauffent la matière par un processus original, différent de tous les autres types de traitement. Ses avantages spécifiques sont les suivants [1]:

- ✚ Absence d'inertie ; seul le produit est chauffé.
- ✚ Facilité d'utilisation ; régulation de puissance aisée, arrêts et mises en route instantanés.
- ✚ Transfert rapide de l'énergie dans toute la masse, sans surchauffe superficielle.

Chapitre III

*Préparation de catalyseur et leur
Application*

III. Préparation de catalyseur et leur Application

III.1. Préparation de catalyseur (Kaolin)

III.1.1. Nature et origine de l'échantillon

L'échantillon de kaolin provient de gisement hydrothermal de djebel Debagh qu'est situé à 35 km au Nord – Ouest de la ville de Guelma (Est d'Algérie) (**figure. III.1**), et qui est l'un des plus important d'Algérie. Notre kaolin est caractérisé par sa blancheur et une bonne cristallinité.



Figure III.1 : Echantillon de kaolin naturel sous forme de poudre

III.1.2. Préparation de l'échantillon

Le kaolin d'origine hydrothermal appartenant à la famille halloysite, il a été fourni à l'état brut par l'entreprise de céramique et de vaisselle de l'Est algérien (ECVE). L'échantillon a été broyé et préalablement purifié au laboratoire selon le procédé décrit par Robert et all (**figure. III.2**).

III.1.3. Traitement de kaolin

La plupart des catalyseurs naturels ont des faibles propriétés catalytiques. En catalyse hétérogène, les réactions se produisent à la surface élevée qui est obtenue par création des pores lors de la préparation du catalyseur à partir de plusieurs modes de traitement [15].

Parmi ces modes des traitements on trouve le traitement chimique [acides, bases].

III.1.3.1. Traitement chimique de kaolin

III.1.3.1.1. Traitement au milieu acide.

Ce mécanisme de traitement a fait l'objet de nombreuses études dans le monde. Cependant il n'existe toujours pas de théorie universelle concernant le mécanisme physico-chimique d'un tel traitement. Des différentes recherches menées sur le traitement acide ont été retenues les hypothèses suivantes [70].

- A. Élimination de certaines impuretés telles le calcaire, la dolomie.
- B. Remplacement des cations en position échangeable (Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ ,.....).

- C. Élimination de l'eau et de certains cations métalliques (Li, Ti ...).
- D. Possibilités d'élimination des ions hydroxydes (OH⁻) des réseaux de kaolin.
- E. Emplacement de l'aluminium par l'hydrogène et passage de Al³⁺, Fe³⁺ en solution.
- F. Apparition de défautuosité dans la structure cristalline.
- G. Augmentation du volume poreux.
- H. Augmentation de la surface spécifique.

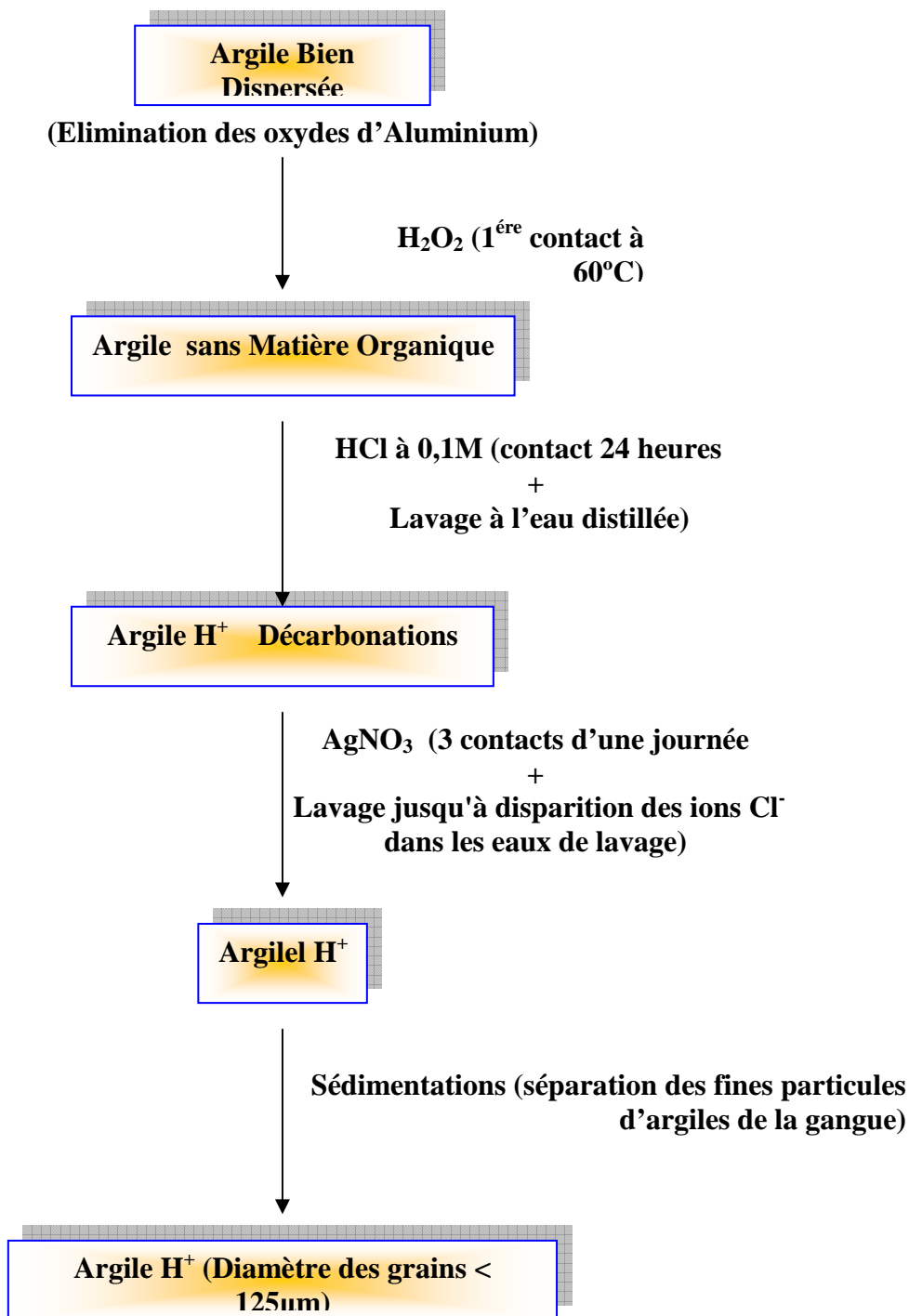


Figure III.2: Schéma de procédé de purification des argiles [69]

III.1.2. Caractérisation physico-chimique de catalyseur [kaolin]

III.1.2.1. Analyse Granulométrique

La granulométrie est une caractéristique fondamentale pour l'étude de la distribution de la taille des particules d'un solide divisé. Elle dépend des opérations unitaires de broyage mais aussi avec les phénomènes physico mécaniques [71]. Après la purification et le broyage, le kaolin a été tamisé par une série des tamiseurs (250 µm, 125 µm, 105 µm, 100 µm et 71 µm) les résultats de cette analyse sont présenté dans la figure III.3

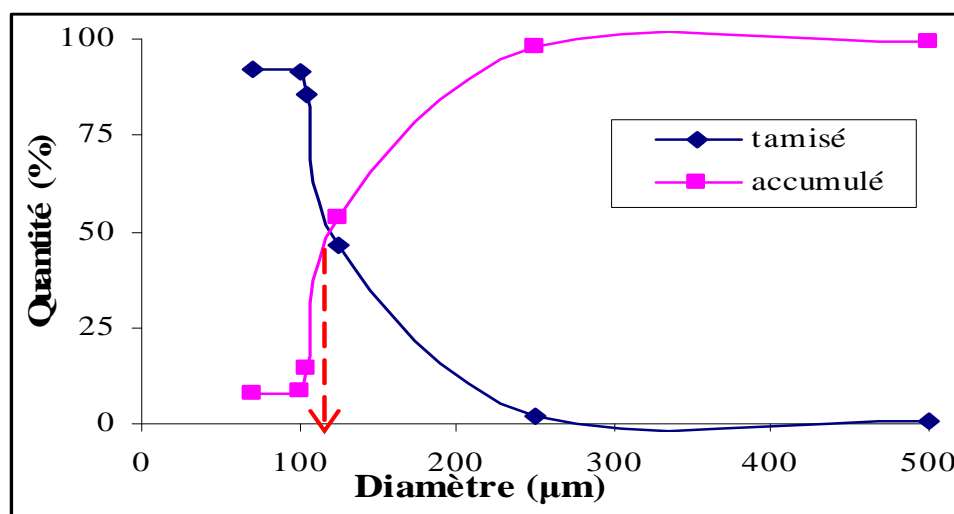


Figure III .3 : Courbe de l'analyse granulométrique de kaolin

L'étude de la distribution granulométrique des particules de kaolin broyé, nous permettons de déterminer la taille moyenne (D50). Cette taille est représentée par le 50% de la population des grains existant dans ce matériau. Cette étude montre également que le diamètre moyen (D50) des particules de ce matériau est approximativement égale à 125 µm. Les résultats de la granulométrie de l'échantillon kaolin montrent que le broyage a conduit à une distribution de taille étroite et moyenne qui se situe dans le domaine de petites particules.

Nous supposons que le broyage a permis d'obtenir des particules élémentaires, ce qui suggère que notre kaolin est de type halloysite.

III.1.2.2. Mesure de l'acidité de catalyseur [kaolin]

Le pH de suspension est assimilé au pH d'équilibre entre la phase solide d'un échantillon de kaolin et la phase liquide représentée par l'eau distillée. Il représente l'acidité actuelle du milieu et reflète la concentration d'ions H⁺ en solution. Le pH de suspension est mesuré à l'aide d'un pH

mètre « HANNA 211 » avec une précision (± 0.01) ; la valeur du pH de la suspension de kaolin traité par HCl à 0.1M est égale à 4.7.

Cette étude montre que ce type de matériaux caractérisés par une acidité de surface importante ; ce caractère peut être expliqué par l'acidité naturelle de la surface des matériaux aluminosilicate [44]. Ainsi que cette acidité est remarquable avec le processus de traitement.

III.1.2.3 .Composition chimique

L'analyse chimique élémentaire consiste à doser sous formes d'oxydes les différents éléments chimiques constituant le kaolin. Le dosage par la méthode de fluorescence X est appliqué sur des échantillons réduits en poudre. Cette méthode permet essentiellement une analyse élémentaire de l'échantillon. Elle se distingue des autres techniques spectroscopiques d'émission par la nature de la source de rayonnement.

Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur ce kaolin sont présentés dans le tableau suivant :

Oxydes	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaCO ₃	CaO	MgO	MnO	PAF
% massique	43.82	0.55	36.66	1.35	1.05	0.05	0.1	16.36

Tableau III.1 : Composition chimique de kaolin naturel. Djebel Debagh (KDG_n)

Les analyses chimiques qui ont été réalisées sur ce type de kaolin données dans le (tableau III.2). Elles montrent que le kaolin est relativement riche en silice (43.82%) et en alumine (36.66%) et qu'il contient également une faible quantité des oxydes. La perte au feu d'un kaolin pur peut s'estimer théoriquement à partir de la masse moléculaire de la kaolinite.

La masse molaire de la kaolinite (Al₂O₃, 2SiO₂, 2H₂O) est de 258 g.mol⁻¹ et celle des deux molécules d'eau de 36 g.mol⁻¹. La perte de masse d'un kaolin pur est évaluée à 16.36%.

III.1.2.4.Taux d'humidité

Pour déterminer la teneur en eau dans l'échantillon de kaolin étudié, nous avons le séché dans l'étuve à une température 105°C. Puis on mesure la différence de masse.

Le taux d'humidité relatif du kaolin est obtenu grâce à la relation suivante entre la pesée d'argile humide et celle d'argile sec (après séchage à 105°C).

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_{\text{Kaolin humide}} - m_{\text{Kaolin sec}}}{m_{\text{Kaolin humide}}} * 100$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci dessous :

Masse du kaolin avant séchage (g)	Masse du kaolin après séchage (g)	Taux d'humidité %
50	49.17	1.66

Tableau III .2: Taux d'humidité dans le kaolin

III.1.2.5. Mesure de surfaces spécifique.

La surface spécifique est déterminée par la technique de **BET [BRUNAUER, EMMETT ET TELLER (1938)]** qu'est la plus utilisée pour décrire l'adsorption physique. elle est basée sur trois hypothèses principales :

- ◆ L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche, sont égale à l'enthalpie de liquéfaction.
- ◆ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ◆ Le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante.

Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard. Le principe de cette méthode est fondé sur l'adsorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse déterminée de matière est soumise à un dégazage poussé par le vide. L'ensemble de la cellule de mesure est plongé dans un bain d'azote afin de maintenir sa température constante. Les quantités connues d'azote sont alors successivement introduites dans la cellule. La pression résiduelle permet de calculer la surface spécifique qui est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée. Les surfaces spécifiques sont évaluées à l'aide d'un appareil de BET de type **COULTRONIC Micromérétics 2100 E**. La précision de l'appareil est de 1%. Les valeurs obtenues de surfaces spécifiques de nos catalyseurs présentés dans ce **tableau. III.3.**

catalyseur	Kaolin naturel KDG_n	Kaolin traité par HCl kDG_t
Surface spécifique (m²/g)	48.75	56.45

Tableau III.3 : Surfaces spécifiques des (kaolin naturel et traité).

La détermination des surfaces spécifiques des supports préparés nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le kaolin naturel présente une surface spécifique moyennement petite de l'ordre 48.75 m²/g cela due la existence des molécule d'eau et d'autre produit adsorbé.
- Le traitement chimique permet d'éliminer les éléments d'inclusion tel que l'oxyde de fer, de Manganèse, de Calcium les matières organique d'origines naturelles adsorbées, ceci permet d'augmenter les diamètre des ports et surface spécifique 48.75 m²/g jusqu'au 56.45 m²/g.

III.2.Applications catalytiques

L'application de catalyseur dans la synthèse organique multi –étapes est remarquable « cyclisation, addition, substitution et ouverture des cycles.....etc.

Parmi ces modes de synthèse en trouve l'application de kaolin comme catalyseur dans une réaction de polymérisation par ouverture de cycle de THF en présence de l'anhydride acétique.

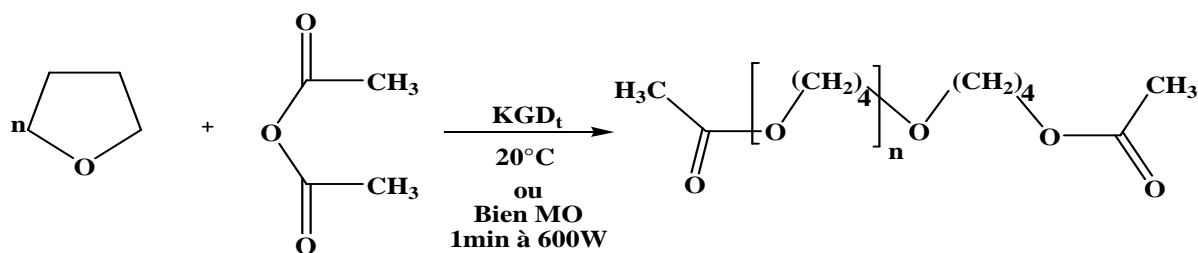
III.2.1.Synthèse de Poly THF.

III.2.1.1.Synthese de PolyTHF par voie classique

La présence de l'anhydride acétique permet d'effectuer la polymérisation du THF en présence du kaolin traité.

III.2.1.1.1.Réaction Chimique.

La formation de Poly THF et due par l'addition de Anhydride Acétique sur le catalyseur "KDG_t" pour conduire a une centre actif "intermédiaire" (1) et en suite l'attaque nucléophile pour formé l'ion (2), et ouverture de cycle de THF compose (3) "Poly THF", les schéma III.2, III.3, III.4, III.5, et III.6.



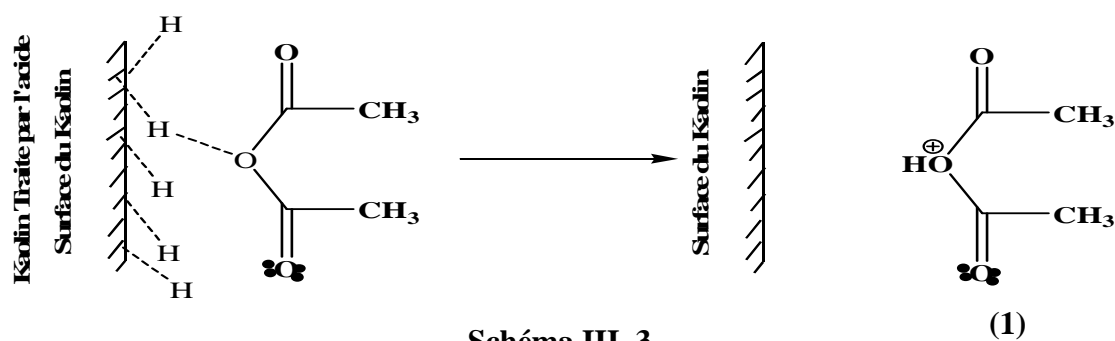
III.2.1.1.2. Mécanisme Réactionnelle

On considère la polymérisation de polyTHF débute seulement à travers un chemin cationique. D'après les résultats obtenus on peut proposer le mécanisme réactionnel suivant :

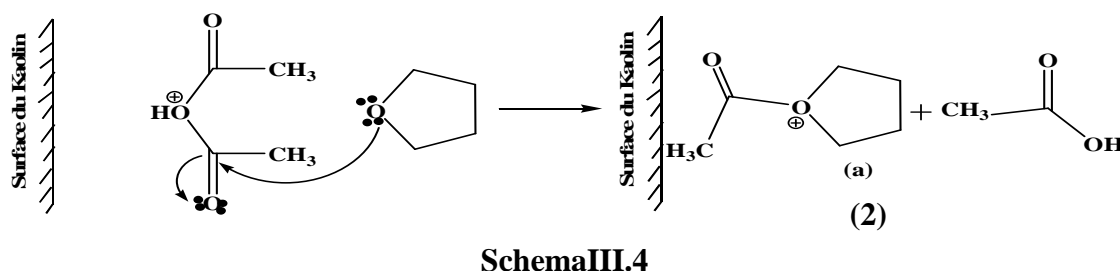
🌟 Etape 1: Amorçage

L'amorçage de la polymérisation du THF ne fait pas directement par le kaolin, la présence de l'anhydride acétique qui joue le rôle d'un agent de transfert rend la polymérisation possible. on distingue deux sous étapes d'amorçage :

- 🔹 La première étape commence par l'addition protonique de kaolin traitée à l'anhydride acétique, voir schéma réactionnel III.3.

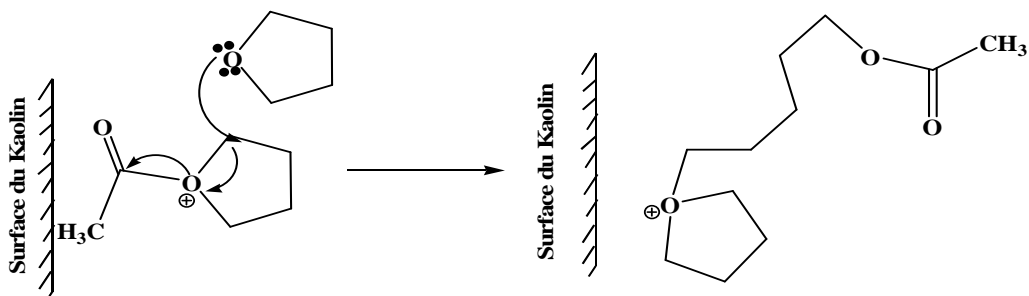


La deuxième étape serait l'attaque nucléophile de l'anhydride acétique protonée par une molécule de monomère, dans cette réaction en remarque la formation d'une molécule d'acide acétique, le schéma réactionnel III.4.



Étape 2: Propagation

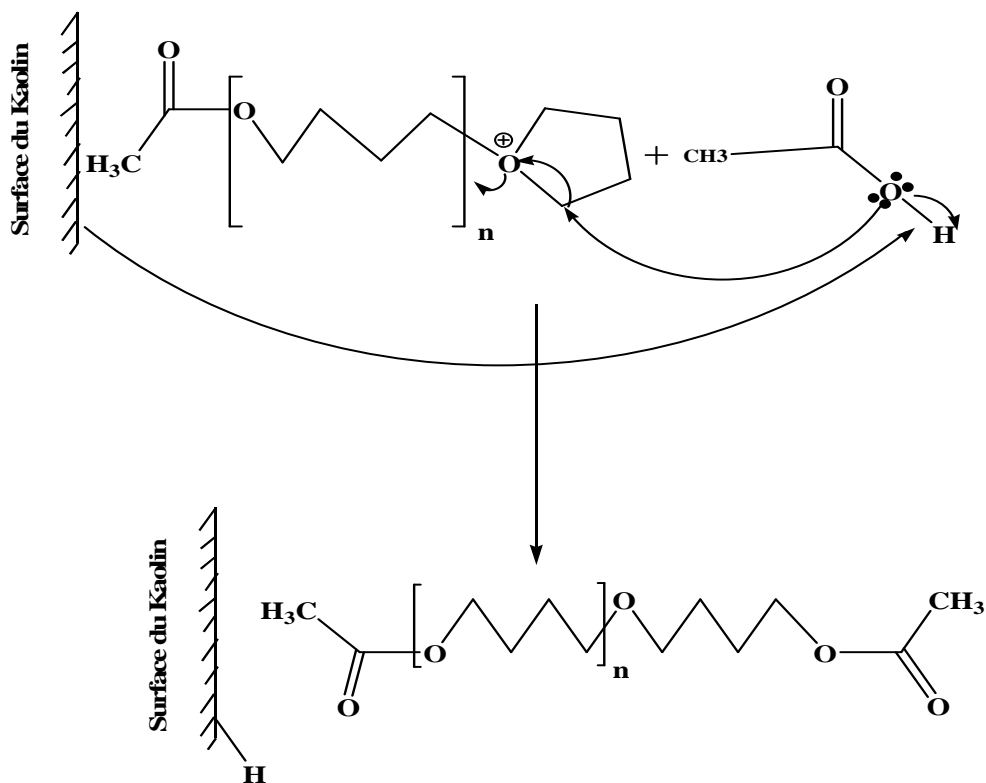
La propagation continué avec la surface du kaolin traitée comme un comptoir ionique, et consisterait en l'ouverture du cycle de la molécule (a) pour avoir une chaîne linéaire stable énergétiquement, le **schéma réactionnel III. 5.**



SchémaIII. 5

Étape 3: Terminaison

L'arrêt de croissance de la chaîne ou bien la terminaison de la chaîne et le résultat de la présence de l'acide acétique de l'étape d'amorçage, le **schéma réactionnel III. 6.**



SchémaIII.6)

III.2.2.Synthèse de Poly THF via Micro-onde.

Parallèlement à ce travail on a synthétisé Poly THF (ouverture de cycle) par l'utilisation d'une nouvelle technique moderne ce le Micro-onde domestique.

II.2.2.1.Comparaisons entre la synthèse de polyTHF par la méthode classique et via micro-ondes.

Les résultats sont explicites dans le **tableau III.5**, la réaction est quantitative sous micro-ondes pour différents temps de réaction et à puissance 600W, alors qu'elle n'est pas démarrée dans le cas d'utilisation du chauffage classique.

Temps du réaction (min)	% Massique du Kaolin	Taux de conversion%	
		Méthodes	
		Micro- ondes	Classique
1	1	32.3	0
1	2	34.5	/
1	3	29.2	/

Tableau III.4 : Comparaisons entre la synthèse de polyTHF par la méthode classique et via micro-ondes.

D'après ces résultats on remarque que les méthodes classiques ne permettraient pas auparavant la polymérisation pour des temps très courts, au contraire la réaction sous micro- ondes dans les même conditions le THF a été polymériser avec des taux de conversion accrus par rapport aux méthodes classiques.

Cette méthode est très simple et rapide et efficace. Le catalyseur est recyclable et les résultats montrent indéniablement l'avantage procuré par les effets non thermiques des micro-ondes.

III.3. Les effets de quelques facteurs sur le taux de conversion

III.3.1. Influence de la quantité de catalyseur sur le taux de conversion

Cette étude permet de connaître les effets de la concentration du catalyseur sur la conversion du THF, elle montre les variations du taux de conversion en fonction de la concentration du kaolin traité qui varie de 0 à 10%.

Fraction de kaolin en%	Taux de conversion en%
0	0.9
1	5.8
3	13
5	33.5
8	49.2
10	10.1

Tableau III.5 : la variation de taux de conversion en fonction de fraction de kaolin.

On a fait varier la quantité de catalyseur de 0% à 10% tout en gardant les quantités des réactifs constants. La conversion sans kaolin est inférieure à 5% par contre on remarque une augmentation, de 5.8% à 49,2% avec la quantité de catalyseur, ces résultats confirment que l'augmentation de la charge en catalyseur augmente la conversion du THF qui est due à une élévation du nombre de sites acides disponibles pour la réaction.

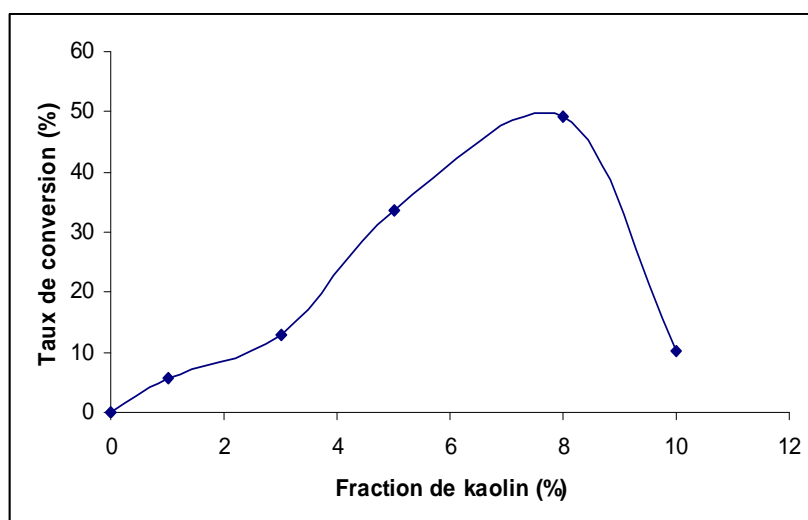


Figure III .5: évolution de la conversion du THF en fonction de la fraction du KGD_t 3%AA et 20h de réaction

Il est à noter que la vitesse initiale est pratiquement identique quelle que soit la quantité de catalyseur utilisée. Lorsque la quantité du catalyseur augmente, le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction est plus important et de ce fait, permet l'obtention d'une conversion finale plus élevée. Normalement, de plus, lors de 10% de kaolin, l'activité catalytique a fortement chuté, faisant passer la conversion de 49.2 % à 10.1 %.

D'après les auteurs [72], la perte d'activité est essentiellement due à deux phénomènes qui se produisent durant la réaction de polymérisation: la formation des poisons, par polycondensation des produits, et son accumulation au niveau des sites actifs de kaolin et la désalumination du catalyseur par l'acide acétique formé lors de la réaction. Les problèmes de diffusion des réactifs et des produits, dans et vers l'extérieur des pores de kaolin, pourraient également jouer un rôle non négligeable dans la désactivation observée. Une adsorption compétitive entre les produits de réaction et les réactifs sur les sites actifs pourrait être également responsable de la désactivation observée.

III.3.2. Influence du temps de réaction

L'influence de temps sur le taux de conversion de réaction est décrite par les résultats présentés sur et dans le tableau III.7 et figure III.1

Temps (heure)	Taux de conversion (%)
1	3.1
3	14.8
5	26.3
7	11.5
20	10.1
24	9.1

Tableau III .6: la variation de taux de conversion en fonction de temps

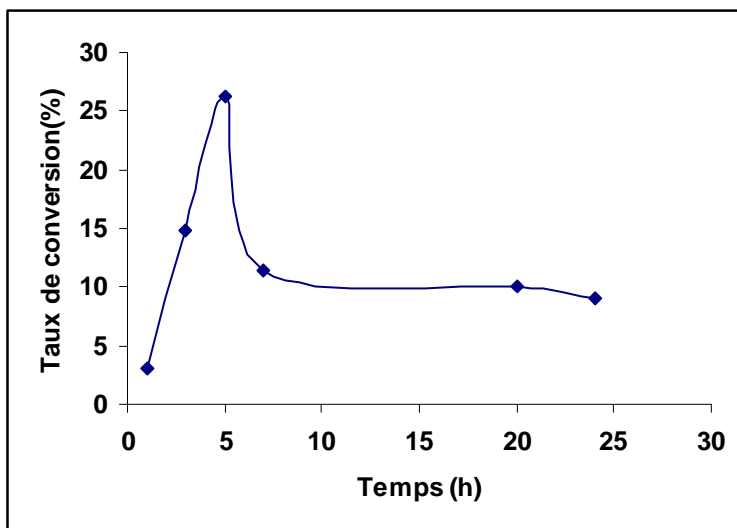


Figure III .6: variation du taux de conversion du THF en fonction du temps de réaction pour une fraction du KD_t de 10% et 3% AA.

Ceci indique que lors du démarrage de la réaction, le kaolin a une très bonne activité catalytique et d'autre part la réaction semble être plus rapide : les maxima sont atteints au bout de 5h, mais qu'elle diminue avec le temps cette diminution de l'activité catalytique au cours du réaction est attribuée à plusieurs facteurs :

- ◆ Une ré-adsorption ou une accumulation des produits de réaction sur les sites catalytiques ou à l'entrée des pores ce qui rend plus difficile l'accession des réactifs aux sites actifs.
- ◆ Un appauvrissement de l'un ou de l'autre des réactifs dans le milieu réactionnel, ce qui Diminue la concentration des réactifs et par conséquent la vitesse de réaction, l'activité catalytique est élevée au début du test et diminue au cours du temps, c'est à dire l'activité catalytique décroît au cours du temps, ce qui est en bon accord avec des phénomènes de ré-adsorption des produits sur les sites actifs. La conversion du Poly-THF passe de 26.3 % à 9.1 % au bout de 24h.

Les résultats montrés qu'au bout de 7 heures la conversion avait chute de 26.3% à 11.5 %. Cette chute a été attribuée à la formation de produits organiques lourds à l'intérieur du réseau microporeux de kaolin bloquant ainsi l'accès des sites actifs aux réactifs.

Il se pourrait que le flux de réactifs prenne un chemin préférentiel et de ce fait, une partie du catalyseur peut ne pas être en contact avec les réactifs.

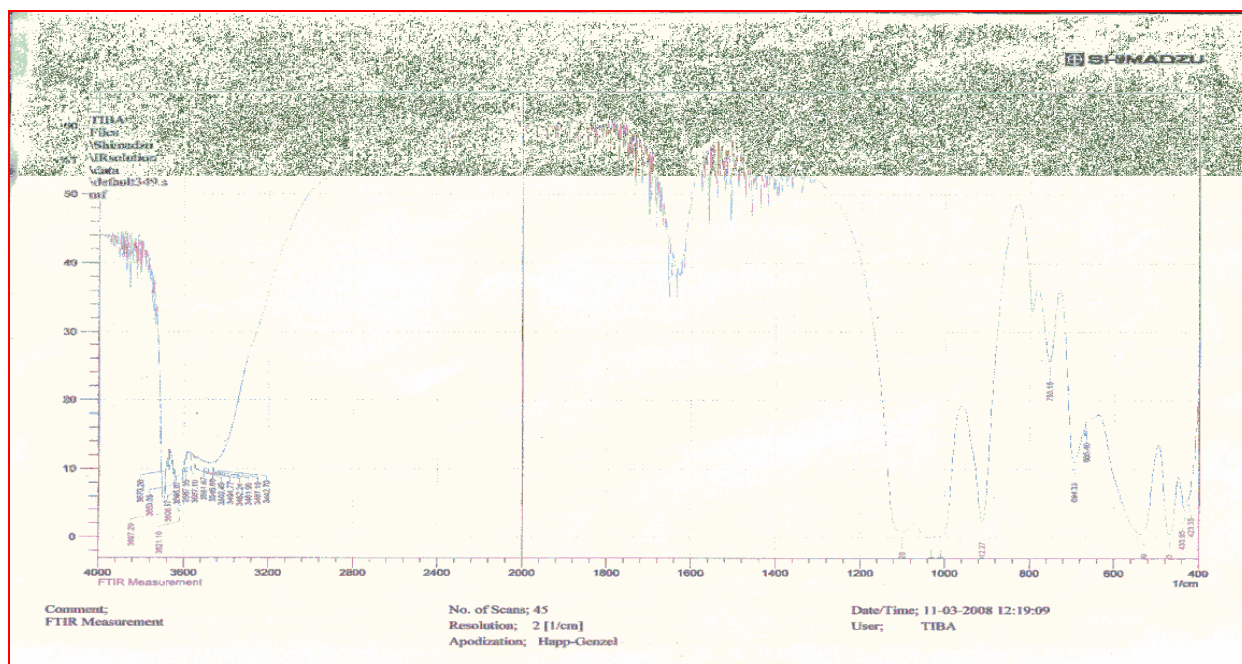
III.4.Étude structurale

Les structures de produits synthétisés (polymère le PolyTHF), et de catalyseur kaolin naturel (KDG_n) et traité (KDG_t) ont été établies sur la base des données spectroscopiques usuelles ; infrarouge, résonance magnétique nucléaire (1H , ^{29}Si et ^{27}Al ,) et RX.

III.4.1.Le Kaolin traité et naturel

☀ En **infrarouge**, les fonctions de kaolin traité sont confirmées par les bandes d'absorption suivantes **Spectre 1** :

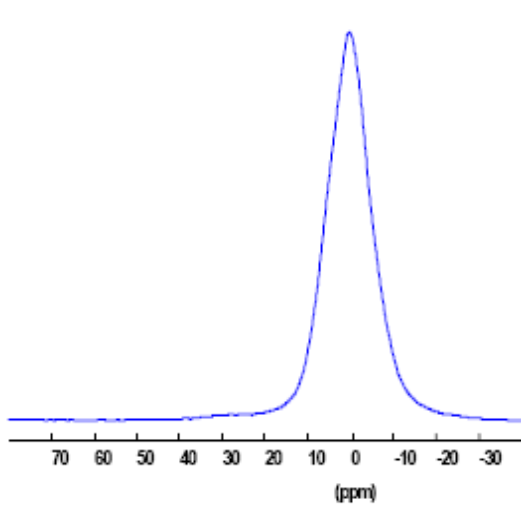
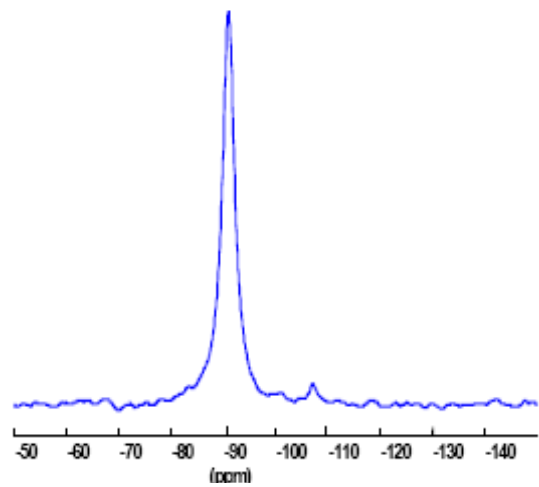
- ☀ Hydroxyles OH- à 3650 cm^{-1}
- ☀ liaison Al-OH à 912 cm^{-1}
- ☀ Liaison Si-O à $1128, \text{ cm}^{-1}$



Spectre 1: spectre FT-IR de l'échantillon (KDG_t)

☀ En **RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al (KDG_n)**

Les spectre 2et 3et présentent respectivement les spectres RMN du ^{27}Al et ^{29}Si de kaolin ; le spectre de RMN du ^{27}Al est constitué d'une raie intense à 0 ppm représentant les atomes d'aluminium hexacoordonné constituant la couche octaédrique de la kaolinite ainsi que le spectre de RMN du ^{29}Si est constitué d'une raie intense fine vers -91 ppm représentant des sites de silicium de type Q 3 organisé et d'une raie plus discrète vers -107 ppm due à la présence en grande quantité de quartz dans la structure cristallographique.**Spectre 2,3**

Spectre 2 : RMN du ^{27}Al de kaolin (KDG_n)Spectre 3 : RMN du ^{29}Si de kaolin (KDG_n)

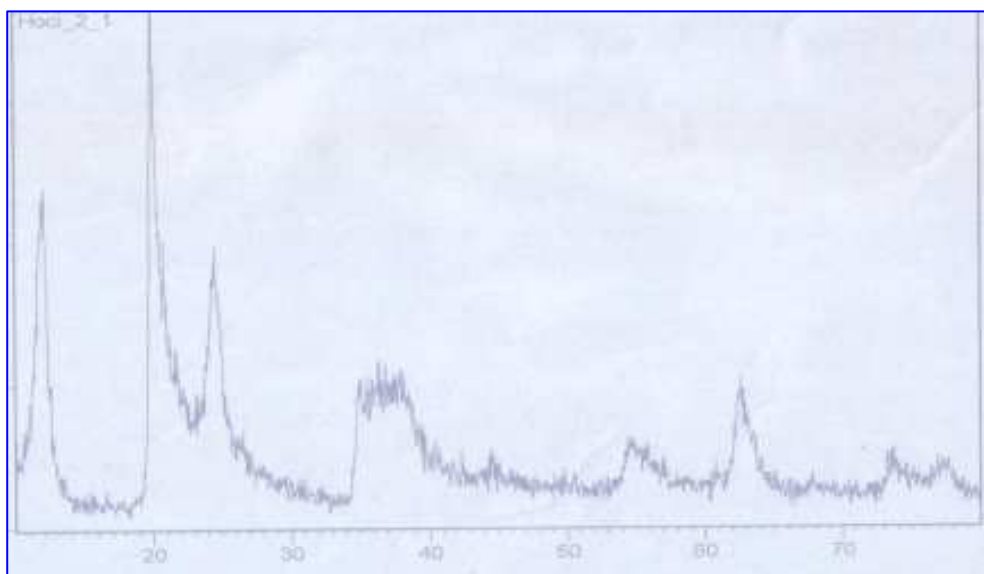
🚦 En diffraction des rayons x :

Les résultats de DRX obtenus pour notre kaolin naturel montre :

La position de raie harmonique 001 observées sur le diffractogramme à 12.05 (2θ). Nous voyons sur le spectre de DRX du kaolin renferme peu de pics en comparaison par exemple avec la kaolinite ce qui confirme que le kaolin est une métahalloysite

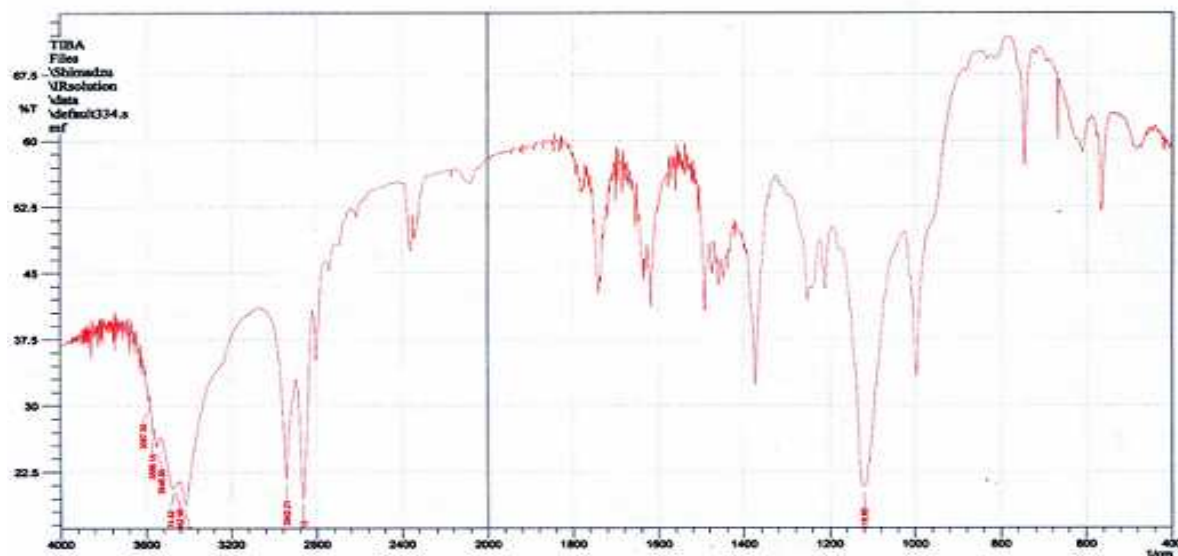
Raie 001 à 3.35 \AA^0 (2θ) 12.05, la raie 02.11 à 4.42 \AA^0 (2θ) 20.14). Et la raie 002 à 3.57 \AA^0 (2θ) 24.50).

Sont celles de la métahalloysite naturel selon la littérature [72]. Aussi nous constatons que la plupart des pics sont larges et dissymétriques. **Spectre 4**

Spectre 4: diffraction de R-X de kaolin naturel (KDG_n)

III.4.2. le PolyTHF (Polymère).

- ✚ En **infrarouge**, la structure de PolyTHF est confirmée par les bandes d'absorption suivantes :
 - ◆ Une bande d'absorption située à **1739 cm⁻¹** correspondant au groupement carbonyle (C=O) de l'ester.
 - ◆ Une bande d'absorption à **2857cm⁻¹**, attribuée à la vibration de la liaison C-H du groupement méthyle.
 - ◆ Troisième bande à **1113 cm⁻¹** correspondant à la fonction éther (C-O) .**Spectre 5**



Spectre 5 : Spectre FT-IR du PolyTHF obtenu après 5h de réaction , pour une fraction de kaolin de 5% et de 3% en masse de monomère de (AA).

- ✚ En **RMN ¹H**, la structure de PolyTHF est caractérisée par la disparition du signal du (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-) vers **1.65 ppm** et l'apparition du signal leur déplacement chimique **3.4 ppm** correspondant au (-CH₂-CH₂-CH₂-O-), l'apparition d'un signal situé dans l'intervalle **4.00 – 4.1 ppm** correspondant au (O=C-O-[CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-) la disparition du signal d'un groupement méthyle (2CH₃) résonne entre **1.9 – 2.00 ppm**. **Spectre 6**

Chapitre IV

*Techniques d'analyse et protocole
expérimental*

IV.1. Techniques d'analyse

Tous les produits synthétisés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles (Infra-Rouge, Résonance Magnétique Nucléaire du proton, RX).

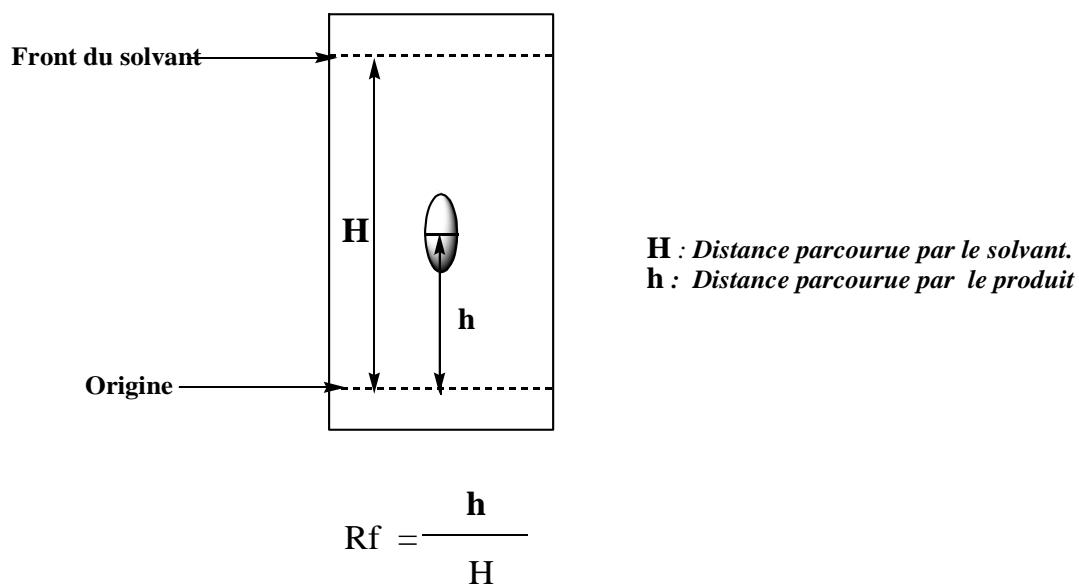
IV.1.1. Point de fusion:

Le point de fusion non corrigé a été déterminé en capillaire sur un appareil Électrothermal IA9000 SERIES (*Digital Meeting Point Apparatus*).

IV.1.2. Chromatographie sur couche mince :

La chromatographie sur couche mince (CCM) a été réalisée sur des plaques de silice *Merck 60 F354 (Art.5554)*. Les produits ont été révélés à la lumière UV (245nm). Le comportement d'un composé particulier dans un système chromatographique est souvent déterminé par le « Rf » qui représente le rapport de la distance parcourue par le solvant à la distance parcourue par le produit (**Figure. IV.1.**).

Le Rf varie de [0 – 1].



-Figure IV.1: plaquette de CCM

IV.1.3. Résonance magnétique RMN :

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil : *AC 200 BRUKER*, *AC 250 BRUKER*. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en **ppm** par rapport au signal CDCl_3 fixé à 7.24 ppm ou DMSO-d^6 fixé à 2.49 ppm et TMS pris comme référence interne. La multiplicité des signaux est indiquée par une ou plusieurs lettres

Signaux	singlet	doublet	triplet	quadruplet	doublet dédoublé	multiples
Lettres	s	d	t	q	dd	m

IV.1.4. Spectroscopie infrarouge:

Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés sur un spectromètre FTIR-8201 PC SCHIMADZU ou Perkin-Elmer FT-1600.

IV.1.5. diffraction de R-X

Le diffractomètre RX utilisé est un appareil Philips pw 1710, avec une cathode en cuivre, utilisant la raie $\text{Cu } \alpha$, avec $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

IV.2. Préparation de catalyseur (Kaolin de djebel dbagh GUELMA)

IV.2.1. Mode Opérateur

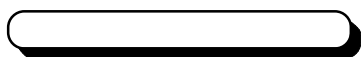
Dans un réacteur de 1000 ml on introduit le kaolin ainsi préparé et séché à 60°C puis la solution d'acide HCl (0.1M). Le mélange a été maintenue à température ambiante, température que l'on maintien constante durant tous le processus d'activation.

L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive détruira les minéraux argileux. Le temps de contact a été fixé à 24 heures

IV. 2.1.1 Traitement

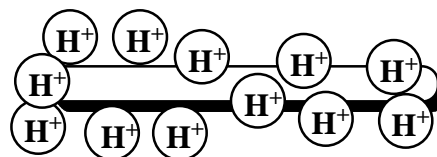
Le kaolin traité est par la suite filtré sur bûcheur, Puis lavé avec l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions (Cl⁻) Introduits par ce traitement acide soient éliminés. On le vérifie lors du : Action d'une solution saturée de nitrate d'argent (AgNO₃) sur le filtra. L'absence de précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) indique l'élimination des ions Cl⁻ introduits par ce traitement. Il est par la suite séché durant une nuit à l'étuve, à 105°C.

Les figures suivantes représente le (KDG_n) et (KDG_v).



Kaolin Naturel

Figure.IV.2



Kaolin traite par l'acide

Figure.IV.3

◆ IR (KBr.) : **3650 cm⁻¹** (OH), **912** (AL-OH) , **1128** (Si-O)

📊 BET : 56.45

📊 L'acidité :4.7

📊 Le teneur d'eau : 1.66

📊 Composition chimique : **SiO₂=43.82%**, **Fe₂O₃=0.55%**, **Al₂O₃=36.66%**,
CaCO₃=1.35%, **CaO=1.05%**, **MgO=0.05%**, **MnO=0.1%**, **PAF=16.36%**

IV.3. Synthèse de Poly THF.

- **Les Principaux réactifs**

1. Les réactifs utilisés au cours de ce travail sont :
2. Le tétrahydrofurane (THF)
3. Anhydride acétique (AA)
4. Le méthanol (MeOH)

- **Le catalyseur**

Le catalyseur utilisé est le (KDG_t)

IV.3.1. Synthèse par l'utilisation de la méthode classique

IV.3.1.1. Procédé de synthèse

Dans un bicol de 250ml équipé d'un agitateur magnétique on introduit 10g (0.138 mol) de (THF), 1g (0.0098mol) d'anhydride acétique (AA) on ajoute au mélange le kaolin traité, déshydraté et refroidi à température ambiante, les quantités de kaolin varient de 1% à 10% par rapport au poids de monomère des réactions préliminaires ont permis d'optimiser la quantité d'anhydride acétique dans le mélange réactionnel à 3% en masse de monomère le mélange réactionnel a été maintenu à température ambiante et sous argon et pour des temps de réaction variables, la réaction suivie par (CCM) qui montre l'apparition d'un produit révélé à l'iode.

IV .3.1. 1.1. Traitement

Le traitement consiste à récupérer le catalyseur (KDG_t) par simple filtration. Le polymère est précipité dans un excès de méthanol à froid et séché sous vide.

Le produit recueilli est recristallisé dans le méthanol pour conduire à un solide blanc.



Figure IV.4 : Echantillon de polyTHF sous forme des cristaux

IV.3.2. Synthèse de Poly THF via Micro-onde:

IV.3.2.1. Procédé de synthèse

Dans un four domestique de Micro-onde (100 à 600w) marque SAMSUNG, on introduit un erlenmeyer de 50mL on met dans ce dernier 10g (0.138 mol) de (THF), 0.3g (0.0029mol) d'anhydride acétique (AA), on ajoute au mélange le kaolin traité, déshydraté, les quantités de kaolin varient de 1% à 3% par rapport au poids de monomère.

Le mélange réactionnel est laissé pendant 1min à 600W jusqu'à la fin de réaction, l'évolution de la réaction est suivie sur CCM, qui montre la formation d'un produit apolaire révélé à l'iode.

IV.3.2.1.1. Traitement

Le catalyseur (K_2CO_3) est récupéré par simple filtration. le polymère est précipité dans un excès de méthanol absolu à froid et séché sous vide.

Le produit recueilli est recristallisé dans le méthanol pour obtenir un solide blanc avec un bon rendement.

IV.4. Détermination de la structure de polymère

La structure de poly THF a été identifiée par spectroscopie 1H RMN. La nature des fonctions est confirmée par spectroscopie IR.

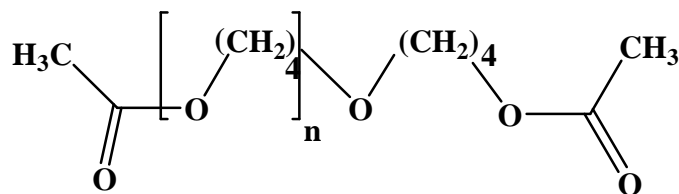


Schéma IV.1: structure de poly THF

- $T_f = 41\text{ }^\circ\text{C}$
- $R_f = 0,7$ [CH_2Cl_2 : MeOH, (9 :1)]
- IR (KBr. ν en cm^{-1}) : 1739(C=O) et 2857 (CH), 1113(C-O)
- RMN 1H ($CDCl_3$, δ en ppm): 1.65 ppm ($CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$); 3.4 ppm ($-CH_2-CH_2-CH_2-O-$), 4.00 – 4.1 ppm ($O=C-O-[CH_2-CH_2-CH_2]$) 1.9 – 2.00 ppm ($2CH_3$).

conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons montré qu'il est possible d'activer la polymérisation en masse par ouverture de cycle du THF par le kaolin de djebel debagh (Guelma). En l'absence de tous produits toxiques non récupérables, le mécanisme d'amorçage semble cationique, le polyTHF n'étant obtenu que par cette voie.

Dans une première partie nous avons préparé notre catalyseur [purifié et traité (HCl 0.1M)] Suivi par la caractérisation physico-chimique à partir de BET, fluorescence X, MAS RMN, FTIR, RX

En effet cette étude a montrée que le kaolin possède un caractère acide hérité des cations présents dans le minéral pour assurer l'équilibre de charge résultant des substitutions isomorphique du Si par Al dans les couches tétraédriques et aux groupements silanols et aluminols de surface et de bord. Un broyage fin de l'argile augmente la quantité des hydroxyles de surface. Le traitement acide confère une plus grande acidité au kaolin. Cette acidité peut être estimée par l'échelle de Hammett.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'application catalytique du kaolin comme catalyseur dans la réaction de polymérisation de THF en présence de l'anhydride acétique selon deux modes d'activation (classique, micro-ondes).

Les résultats montrent que le kaolin a une activité certaine dans la polymérisation du THF ; un taux de conversion du THF de 49.2% est obtenu avec 8% en kaolin alors que, sans kaolin, dans les mêmes conditions, ce taux reste inférieur à 2%.

La présence de l'argile influence la cinétique de réaction ; dans un temps de 5h en a un taux de conversion de 26.3%.

L'efficacité de l'argile est prouvée, car les résultats comparatifs obtenus lors de la polymérisation du THF avec et sans kaolin sont explicites. la présence de kaolin influence les taux de conversion .

Une étude sur la méthode d'activation moderne via micro -onde, montre l'efficacité de cette dernière sur le taux de conversion par apport à la méthode classique.

L'intérêt de cette étude d'une façon générale réside dans l'étude de l'effet catalytique des catalyseurs solides minéraux dans les réactions de polymérisation de l'hétérocycliques ex : THF

Références Bibliographiques

Bibliographie

1. A. Loupy, A. Haucréchy, effets de milieu en synthèse organique. Sciences de l'ingénieur. Masson, Paris, **1996**
2. D. H. Solomon, M. J. Rosser. *J. Appl. Polym. Sci.* **9** **1965**.
3. D. H. Solomon, J. D. Swift, *J. Appl. Polym. Sci.* **11** **1967**.
4. D. Njopwouod, G. Roques, R. Wardji, *Revue de l'industrie minérale* **10** **1987**. 11.
5. R. Mghabare and All, *Polymer* **44**. **2003**. 4097.
6. H. Merwein, *German patent*, **1977**. 478
7. W. Heitz, H. J. Kress. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2** **1981**. 427.
8. W. Heitz, W. Stix, J. Kress. *Iupac International Symposium. Mainz, Germany*. **1979**. 200
9. H. Muller, H. Hucher, H. Hoffmann. *Us Patent*. **1988**. 799
10. N. Ouis and All, *C.R. Chimie IIV*. **2004**. 962.
11. M. Belbachir, A. Bensaoula. *Us patent. N° 527 Bi*; **2001**. 274.
12. A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir. *Intg Mol Sci.* **3** **2002**. 790
13. Gérard Scacchi, Michel Bouchy, *Cinétique et Catalyse Paris*, **1996**.
14. Semche Eddine Chitour. *Chimie de surface introduction a la catalyse et catalyse*, II Edition **1981**.
15. Naccache, C., Guisnet, M., *Technique D'ingénieur*. JB2 Mars **2006**.
16. Mackenzie R. C., *Natura Lutorum, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and Clay Minerals, Pergamon Press*, **11** **1963**. 28
17. Agricola G., *Natura Fossilium*, 1546
18. Guggenheim S., Martin R. T., *Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, Clays and Clay Minerals*, **43** (2). **1995**. 255.
19. Bailey S. W., *Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, Clays and Clay Minerals*, **28**, **1980**. 73.
20. Douillard J-M., Salles F., *Phenomenology of water adsorption at clay surfaces*, in "Clay Surfaces: Fundamentals and Applications", **2004**. F. Wypych and K. G. Satyanarayana, Eds. Academic Press.
21. Salles F., *Etude des propriétés structurales et des énergies de surface de composés lamellaires naturels, Rapport de D.E.A Université des Sciences de Montpellier*, **2003**.
22. Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des Argiles, Classification et Nomenclature*, II^{ème} édition, Masson, Paris, **1982**.
23. Bruno G., *Etude expérimentale des mécanismes de réduction et oxydation du fer d'une argile*

naturelle. Evolution de ses propriétés physiques et chimiques, Thèse de l'Université de Poitiers, 1993.

24. Besson G., Decarreau A., Manceau A., Sanz J., Suquet H., in *Matériaux Argileux : Structure, propriétés et applications, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1990.*

25. These de Konan

26. Sposito G., "*The surface chemistry of soils*", Oxford University Pres. 277. **1984.**

27. Tombàcz E., Libor Z., Illés E., Majzik A. Klumpp E. *Organic Geochemistry, Vol. 35, 2004.* 257.

28. Tanabe K., Hölderich W.F. *Appl. Catal. A*, 181, **1999.**399

29. Authier wine G. these de doctorat. *Synthèse de zéolithe BETA sur du B-Sio et dans des nanotubes de carbone université louis pasteur Strasbourg. 2004.*

30. Laszlop. Lucchettig. *Tetrahedron. Lett.* 25. **1984.** 2147

31. Roudier J.F. Faucauda., *Proceedings of the nato advanced work shop on chemical reactions in organic and inorganic constrained systems, les bezards, r. selton. reidel dortrecht, 229. 1985.*

32. Aqams J, M. Daviess .E . Grahams. H. Thomasj. M. *J. Catal.* 78. 1982. 197.

33. Leed. G. Nour El-Dinna., *Tetrahedron. Lett* 22, **1981.** 4889

34. Velde B., "*Introduction to clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance*", Chapman et Hall, London. 256. **1992.**

35. Baron A., Bernard A., Deloye FX, Louvrier J., Millet J., Sierra R., Struillou R. et Voïnovitch I., "*L'analyse minéralogique des sols argileux*", Ed. Eyrolles, Paris, **1971.** 50.

36. Dana D.J., « Manual of mineralogy », C.S. Hurlbut, Jr. and C. Klein (after James D. Dana). John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., **1977.** 532.

37. Chen P.Y., Lin M.L., Zhi Z., **1997,** 1.

38. Murray H.H. *Clay Minerals*, N° 34, 1999. 39.

39. Murray H.H., Harvey C., Smith J.M. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 25. **1977.** 1

40. Wilson I.R. *Clay Minerals*. Vol. 39, **2004.** 1.

41. Wilson I.R., De Souza Santos H., De Souza Santos P., *Clay Minerals*, Vol. 41, N°3, **2006.** 697.

42. Choo C.O., Kim S.J. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 52, N°6. **2004,** 749.

43. Hanson R.F., Zamora R., Keller W.D. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 29, N° 6. **1981,** 451.

44. Salvador S. Ponso. *J. Construction and Building Materials*, 14, **2000.** 109.

45. C. Marcill, *Catalyse acido-basique application au raffinage de la pétrochimie*, vol I et II Technip, paris. **2003.** 29

-
46. Bich, C., thèse de doctorat .*contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique* . lyon. **2005**.
47. G. Odian . *La polymérisation: principes et Application*. III^{ème}. John Wiley and Sons Inc, **1994**.
Chap. I. 1
48. Frisch, K.C. and S .L. Reagan, Eds., *Ring-opening polymerization*, Marcel Dekker, New York, **1969**.
49. Ivin, K.J. and T. Saegusa, Eds., *Ring-opening Polymerization*, Vol. 1, 2, Elsevier, London, **1984**.
50. Saegusa, T. and E .Goethals, Eds., *Ring-Opening Polymerization*, American chemical society, D.C., **1977**.
51. Allcock, H.R., *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.* C4, 149 (1970).
52. Sawada, H., *Thermodynamics of Polymerization* , Marcel Dekker, New York , **1976**, chap IV.
53. Todaf. T. Akomi H.-Akehim. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 12. **1990**.
54. Todaf. Tanaka K., Kagaway. Sakainoy. *Chem. Lett.*, 373. **1990**.
55. Geyde, R.; Smith, F.; West Away, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Roussel, J. *Tetrahedron Lett.*, 27. **1986**. 279.
56. Michael, D. ; Mingos, P. ; Baghurst, D.R. *Application of Microwaves Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry, Microwave-Enhanced Chemistry*, Edited by Kingston, H.M. and Haswell, S.J., **1997**, Chap. I.
57. Willyw .E. Mckeand .R. Garciab. A.-Bull. Chem. Soc. J. P.N. 49, **1989**.
58. Jenkins H.D.B. *Handbook of chemistry and physics*, **1993**, CRC suppress.
59. Todaf. Shigemasat.-*J. Chem. Soc. perkin trans. I*, 209. **1989**.
60. P Jandura ; B Riedl ; BV Kokta, *Polym. Degrad. Stab.*, 70. **2000** , 387.
61. Todaf. Morik.-*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1245. **1989**.
62. AK Bose; MS Manhas ; SN Ganguly ; AH Sharma ; BK Banik, *Synthesis*, 2002, **11**, 1578
63. T Hirose ; BG Kopek ; ZH Wang ; R Yusa ; BW Baldwin, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 1831.
64. T Hirose ; BG Kopek ; ZH Wang ; R Yusa ; BW Baldwin, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 183.
65. C Limousin; J Cléophax ; A Petit ; A Loupy ; G Lukacs, *J. Carbohydr. Chem.*, 1997, **16**, 327-342.
66. Y Lakhri ; C Taille fumier ; M Lakhri ; Y Chapleur, *Tetrahedron Asym.*, **2000**, **11**, 417.
67. J Lundqvist ; A Jacobs ; M Palm ; G Zacchi ; O Dahlman ; H Stålbbrand, *Carbohydr. Polym.*, **2003**, **51**, 203.
68. KG Mayo ; EH Nearhoof ; JJ Kiddle, *Org. Lett.*, **2002**, **4**, 1567.
69. F , Iddir. these de magister . *contribution a l'etude de la bentonite de mostaganem et echange des cations Cu⁺⁺ et Zn⁺⁺*. Ecole national polytechnique alger . **1983**

-
70. . Robert, M., and D. Tessier. *Méthode de préparation des argiles des sols pour des études Minéralogiques .annal.argon.25, 1974.859-882*
71. C. Berlier, and al Bol.Soc.ESP.Ceram. **2003**, 43.148
72. Rupert .j.p;Granquist w.T.*catalytic proprerties of clay minerals. Chemistry of clay minerals.mineralogical society. London.1987.371-422*
73. A.boulmkh ,and Al .*reserch journal of applied scienes 2.2007.435-440*