

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida



Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de : Licence

Filière : Science

Spécialité : Chimie minérale

Thème :



Synthèse de Knoevenagel sans solvant catalysée par une argile naturelle de Saïda (Saïdite): Synthèse propre, verte et à bas coût.

Présenté par : Megherbi Mohamed Mhidi

: Kaddouri Kheireddine Amazigh

Soutenu le : 03/06/2015

Devant le jury composé de :

Mr B. Medjahed	Prèsident	MCB Université de SAIDA
Mme O.Kourat	Examineur	MAA Université de SAIDA
Mr B. Guezzen	Examineur	MCB Université de SAIDA
Mr M .Adjdir	Encadreur	MCB Université de SAIDA

Année universitaire : 2014-2015.

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université "Dr. Moulay Tahar" de Saïda, l'IGMO d'Oran, la faculté de Senia (Oran) et au laboratoire de la cimenterie El-Hssasna (Saïda).

Nous tenons à exprimer remercier le personnel, tout corps confondu des trois laboratoires, pour leur aide bienveillante et leurs conseils qu'ils nous ont toujours prodigué.

Notre plus grande appréciation pour la réalisation de ce mémoire est certainement celle envers Mr. M.Adjdir et Mr. Kamel qui nous ont appris les compétences nécessaires au travail quotidien au laboratoire et qui ont bien dirigé ce travail. Nous tenons à les remercier très sincèrement pour la confiance qu'ils nous ont accordée tout au long de ce travail, pour leurs esprits scientifique, leur compréhension, leur disponibilité et leurs conseils durant toute la période de préparation de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos plus profondes reconnaissances à :

- Mr. B.Medjahed, Mr. B.Guezzen, Mme. O.Kourat, Mr. K.Allali, Mr. G.Djellouli, Mr. A.Megherbi, Mr. A.Kaied pour leur soutien et leurs sacrifices.
- Mr. C.Megherbi, Mme. Ismahen, Mme. F.Tami et Mr. C.Ouezzan au laboratoire de GICA Saïda et au personnel au sein de cette société.
- La briqueterie de Sidi-Aïssa et Ben-Adouan et spécialement à Mr. M.Meftah pour les informations qu'il nous a données.
- Mr. Ben-M'hammed pour son aide et sa compréhension.
- Mme. Kourat et Mme. Slamet.
- FMIDAL de Sidi Bel Abbes.
- Personnel de la bibliothèque de la faculté des sciences et technologies et celle de la faculté d'Ain-Elhdjar.
- Notre collègue M.Moukhtari.

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents : Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

Ma mère(Samia), qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père (abderrahmen), qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères Fatmi, Tahar, Boubakar et ma petite sœur Halima qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Mes grands-mères et mon grand-père Sahraoui que j'aime bien. Mes professeurs qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

A mes oncles mes tantes, mes cousins, mes amis, et mes collègues, A mon binôme Kheireddine et toute la famille Megherbi et Kaddouri . Mes deux chers amis Sofiane et Mohammed Elhadi Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Megherbi Mohammed M'hibi

Dédicaces

A mes chers parents **Abdelkrim** et **Nassira** qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour ainsi qu'à ma très chère petite sœur **Hajer Rajaâ**.

A la mémoire de mon grand-père **Ahmed** et mon oncle **Abd-elhamid**.

A une très chère personne qui m'a soutenu tout au long de mon parcours de licence **Amina** je te remercie mille fois.

A mes grands-mères et mon grand-père.

A tous ceux qui me sont chers :

Mes oncles et mes tantes.

Mes cousins très particulièrement à **Abderrahmen**

Mon binôme et cher ami **Mohammed** qui a su partager ce travail pour qu'il soit abordable

Mes chers amis **Sofian**, **Mohammed Elhadi**, **Khalidi Amine**, **Chikhi noureddine**, **Sahraoui Reda**.

A mes amies et collègues **Meriem** et **Nahla** et **Zahia** et **Widad**.

Kaddouri Kheireddine Amazigh

Sommaire

Introduction Générale.....	7
I. Introduction :.....	8
I.1. Les argiles :.....	8
I.1.1. Les minéraux argileux :.....	8
I.1.2. Structures des minéraux argileux :.....	8
I.1.3. Types des minéraux argileux :	9
I.2. Propriétés des argiles :.....	11
I.2.1. Chimie de surface :.....	11
I.2.2. Classification des argiles :.....	11
I.2.3. Les minéraux les plus communs dans les argiles (Table 1.):.....	12
I.2.4. Les familles d'argiles :	13
I.2.5. Origine de la bentonite :	15
I.2.6. Echange ionique :.....	16
I.2.7. Capacité d'échange cationique (CEC) :	17
I.2.8. Localisation des cations échangeables :.....	18
I.1.9. Gonflement :.....	19
I.3. Application :	20
I.3.1. Rappel sur la réaction de condensation de Knoevenagel (l'aldolisation) :	20
I.3.2. Mécanisme de la condensation de Knoevenagel :.....	21
II. Les méthodes d'études des minéraux argileux :	23
II.1. La fluorescence X (XRF) :	23
II.1.1. Introduction :.....	23
II.1.2. Principes de la fluorescence X :	23
II.2. La diffraction des rayons X :	24
II.3. Résonance magnétique nucléaire.....	27

II.3.1.	Caractérisation par RMN ^{13}C	27
II.3.2.	DEPT 135(Transfert de polarisation) :.....	27
II.3.3.	Protons équivalents	27
II.3.4.	Définition du couplage	27
III.	Partie expérimentale :.....	32
III.1.	Argiles :	32
III.2.	Réactifs et matériels utilisés :	36
III.3.	Traitement des argiles :.....	36
III.4.	Réaction de condensation de Knoevenagel :	37
IV.	Partie expérimentale :.....	41
IV.1.	Appareillage :	41
IV.1.1.	Spectroscopie RMN :	41
IV.1.2.	Banc Kofler :	41
IV.1.3.	Diffraction au Rayon X :.....	41
IV.2.	Résultat et discussions :.....	41
IV.2.1.	Réaction de Knoevenagel :.....	41
IV.2.2.	Etude structurale du produit obtenu :	44
IV.3.	Identification des différentes argiles de Saida.....	49
	Conclusion et perspectives	56
	Références bibliographiques :.....	57

Sommaire des figures

Fig I-1 Représentation schématique d'une couche de phyllosilicates 2 / 1	9
Fig I-2 Structure de minérale argileuse « la kaolinite »	10
Fig I-3 Structure de minérale argileuse « la kaolinite »	10
Fig I-4 Structure de minérale argileuse « la chrolites »	11
Fig I-6 Structure de minérale argileuse « la Kaolinite »	13
Fig I-7 Structure de minérale argileuse « la halloysite »	13
Fig I-8 Structure de minérale argileuse « smectite »	14
Fig I-9 Structure de minérale argileuse « smectite »	14
Fig I-10 Structure de minérale argileuse « bentonite »	16
Fig I-12 Argile gonflante	19
Fig I-13 Condensation de Knoevenagel	20
Fig II-1 Analyseur XRF	23
Fig II-2 le principe du fluorescence X	24
Fig II-4 la loi de Bragg	25
Fig II-5 spectre de la famille à 7A°	25
Fig II-6 spectre de la famille à 10A°	26
Fig II-7 spectre de la famille à 14A°	26
Fig II-8 le triangle de Pascal RMN (¹³ C)	28
Fig II-9 Spectre de benzaldéhyde (¹ H)	28
Fig II-10 Spectre de benzaldéhyde (¹³ C)	29
Fig II-11 Spectre de méthylène actif (¹ H)	29
Fig II-12 Spectre du méthylène actif (¹³ C)	30
Fig III-1 Photo et position satellitaire d'argile de Sidi Aissa Saïda	32
Fig III-3 les couleurs des argiles (SA1 et SA2)	33
Fig III-4 Photo et position satellitaire d'argile de Ben-Adouan Saïda	33
Fig III-6 la couleur de l'argile de Ben-Adouan	34
Fig III-8 les couleurs des argiles de Boukhors	34
Fig III-9 Photo et position satellitaire d'argile de Hssasna Saïda	35
Fig III-10 la couleur de l'argile de Hssasna	35
Fig III-11 photo de la centrifugeuse utilisée pour la séparation	37
Fig III-12 Rotavapeur [24]	39
Fig IV-2 condensation de Knoevenagel au bain-marie	43
Fig IV-3 le produit obtenu à la réaction de Knoevenagel	43

Fig IV-4 le produit obtenu de couleur blanche	45
Fig IV-7 SPECTRE RMN ^1H	46
Fig IV-8 SPECTRE RMN ^{13}C DECOUPLE TOTALEMENT	47
Fig IV-9 SPECTRE RMN ^{13}C NON DECOUPLE TOTALEMENT.....	47
Fig IV-10 SPECTRE RMN ^{13}C DEPT 135	48
Fig IV-12 Spectre de Rayon-X de l'argile de Sidi Aissa 1 Saida.	49
Fig IV-14 Spectre de Rayon-X de l'argile de Sidi Aissa 2 Saida.	50
Fig IV-16 Spectre de Rayon-X de l'argile de Ben Adouane Saida.....	51
Fig IV-18 Spectre de Rayon-X de l'argile de Boukhors 1 Saida	52
Fig IV-20 Spectre de Rayon-X de l'argile de Boukhors 2 Saida.....	53
Fig IV-22 Spectre de diffraction des rayons X de l'argile de Hassasna Saida.....	54
Fig IV-23 Identification du spectre DRX d'une argile de Boukhors	55

Sommaire des tableaux

Tableau I-1.Classification des principaux groupes de minéraux argileux	12
Tableau I-2Caractéristiques des minéraux	17
Tableau II-1Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite	24
Tableau III-1.les coordonnées satellitaires de l'argile de Sidi Aissa	32
Tableau III-2.les coordonnées satellitaires de l'ak4rgile de Ben Adouan.....	33
Tableau III-3position satellitaire d'argile de Boukhors Saïda.	34
Tableau III-4 les coordonnées satellitaires de l'argile de Hssasna	35
Tableau IV-1.Résultats obtenu Argile de Saïda brute.....	43
Tableau IV-2Résultats obtenu Argile de Saïda sodé	44
Tableau IV-3.RMN 1H expérimental.....	45
Tableau IV-4.RMN 1H simulé par ChemDraw	45
Tableau IV-5..RMN 13C expérimental.....	46
Tableau IV-6.RMN 13C simulé par ChemDraw	46
Tableau IV-7.Composition élémentaire de l'argile de Sidi Aissa 1 saida	49
Tableau IV-8.Composition élémentaire de l'argile de Sidi Aissa 2 Saida.....	50
Tableau IV-9.Composition élémentaire de l'argile de Ben Adouane Saïda	51
Tableau IV-10..Composition élémentaire de l'argile de Boukhors 1 Saïda.....	52
Tableau IV-11..Composition élémentaire de l'argile de Boukhors 2 Saïda.....	53
Tableau IV-12..Composition élémentaire de l'argile de Hassasna Saïda	54

Introduction Générale

La nécessité de remplacer la catalyse homogène par la catalyse hétérogène est devenue une des priorités pour les chercheurs comme pour les gouvernements des différents Etats. La catalyse hétérogène est une voie privilégiée d'accès à une chimie propre et performante. Ce mémoire est une contribution pour diminuer l'impact des procédés homogène sur l'environnement et de réduire l'utilisation massique des solvants, des acides et des bases par l'utilisation des catalyseurs solides sans solvant. Le deuxième objectif de cette étude est la valorisation de l'argile de Saïda. Dans cette étude, on a choisi une réaction de type Knoevenagel à température ambiante et sous reflux qui sera catalysé par une argile de Saïda. La première partie est une partie théorique constituée de deux chapitres ; Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique sur les généralités sur les différents types d'argiles, leurs propriétés structurales et texturales, elle portera sur une courte introduction sur la condensation de Knoevenagel. Le deuxième chapitre est consacré pour les techniques d'analyses. La deuxième partie du mémoire est répartie en deux chapitres. Dans le chapitre trois, la partie expérimentale sera détaillé. Les différents résultats avec leur discussion seront présentés dans le chapitre quatre. Ce mémoire sera finalisé par une conclusion générale qui résume toutes les résultats de cette contribution.

Chapitre bibliographique

I. Introduction :

I.1. Les argiles :

Le mot "argile" désigne une formation rocheuse ainsi que la matière première qui en résulte, l'argile brute est un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique,...etc.), l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie [1], et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute contient également des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux .

I.1.1. Les minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent leur origine d'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Sur le plan chimique, ce sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les ions O^{2-} et OH^- mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare deux feuillets successifs. Tous les minéraux argileux sont de très petits cristaux colloïdaux. L'édifice cristallin peut être désorganisé, ce qui conduit à une diminution de cristallinité. Les substitutions d'atomes, fréquentes dans les feuillets, constituent les déséquilibres au niveau des charges; ces déséquilibres sont compensés par l'adsorption de cations dans l'espace interfoliaire, ceci traduit la capacité d'échange des argiles.

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement deux types: les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique/1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 tétraédrique pour 1 octaédrique).

I.1.2. Structures des minéraux argileux :

Les argiles sont des phyllosilicates dans lesquels les tétraèdres de SiO₄ forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2/1 ou 1/1. Les phyllosilicates sont également appelés simplement silicates lamellaires [2].

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O²⁻ et OH⁻. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O²⁻ et OH⁻) et tétraédriques O²⁻. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺) en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent suivant le plan z pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

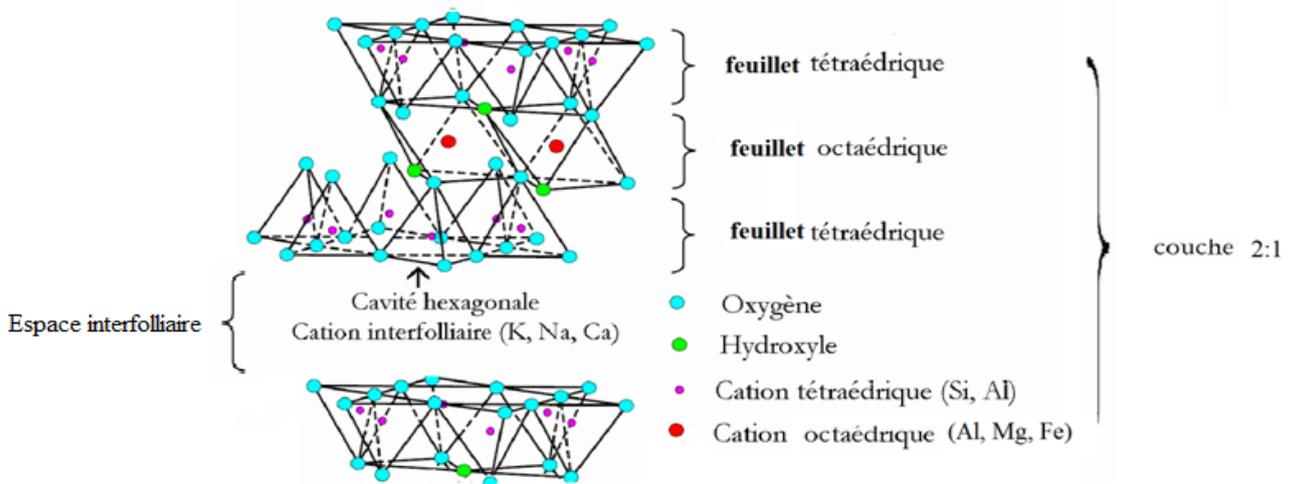


Fig I-1 Représentation schématique d'une couche de phyllosilicates 2 /1

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al³⁺ (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

I.1.3. Types des minéraux argileux :

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon:

- **Les minéraux de type 1/1 (ou T-O) :** ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite.

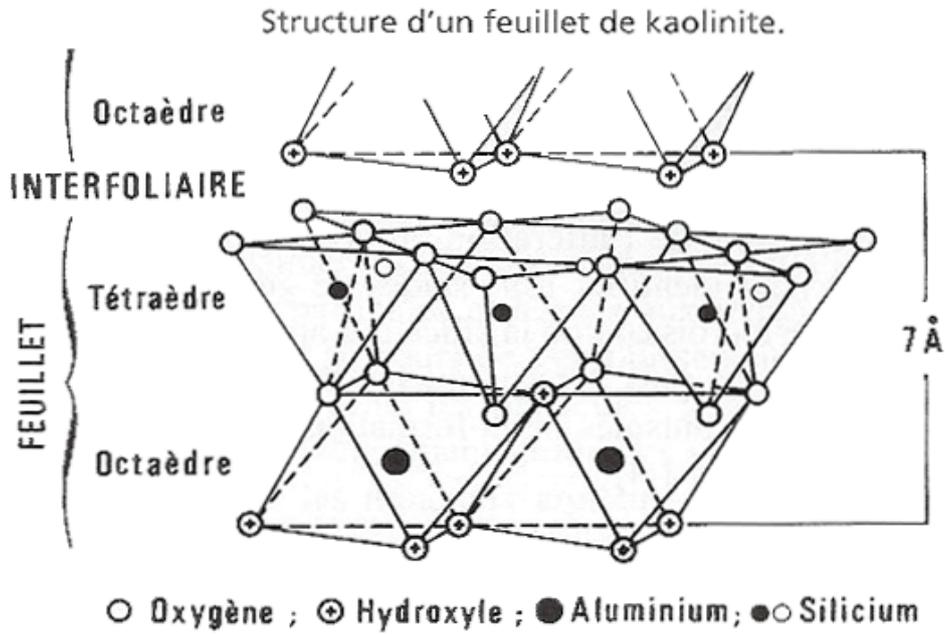


Fig I-2 Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».

- Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T) : ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.

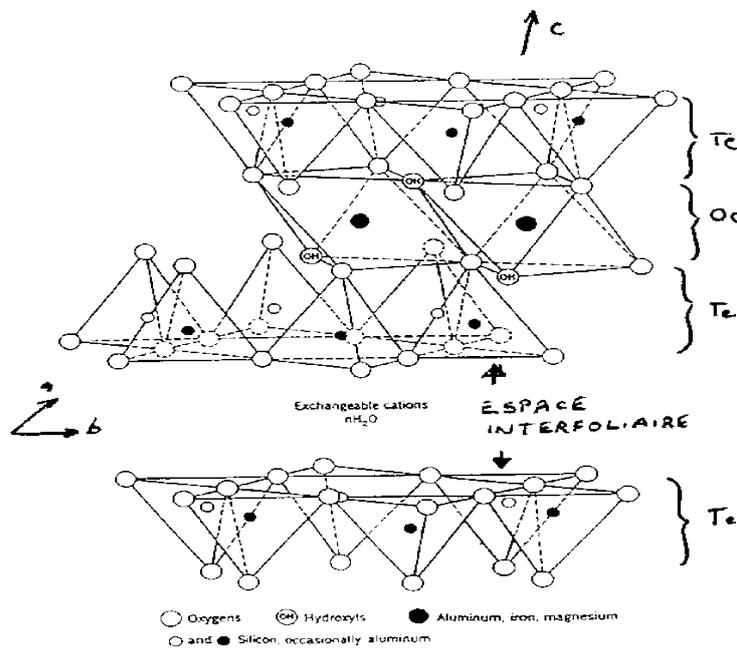


Fig I-3 Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».

- Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) : ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres.

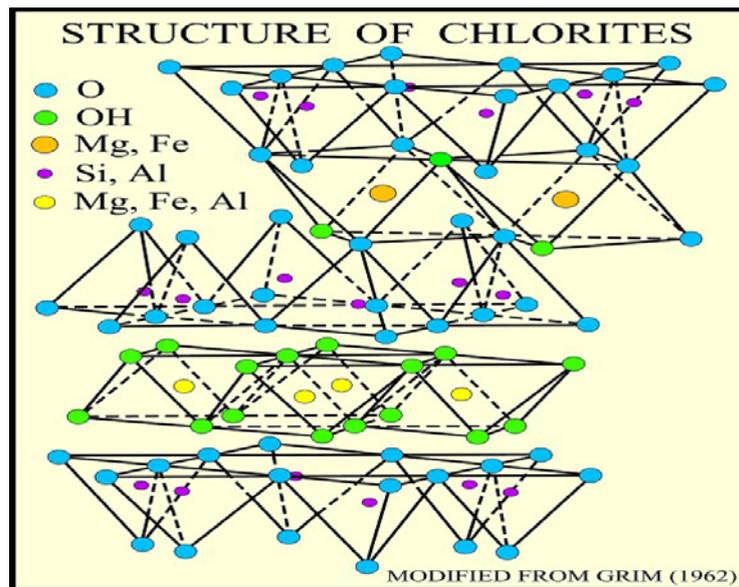


Fig I-4 Structure de minérale argileuse « la chlorite ».

L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å; à ce type correspond le groupe du chlorite.

- **Minéraux Interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

I.2. Propriétés des argiles :

I.2.1. Chimie de surface :

Les propriétés chimiques des surfaces des silicates et, en particulier, les minéraux sont fortement dépendants de leurs structures minérales. L'unité de base d'un cristal montmorillonite est une extension de couche composée d'un feuillet d'aluminium de symétrie octaédrique (O) entre deux feuillets de silice tétraédriques (T), forment une unité TOT. L'empilement des couches TOT produit les cristaux de montmorillonite. Les substitutions isomorphiques dans les feuillets octaédriques (on observe peu de substitutions de tétraèdres dans la montmorillonite) crée une charge structurale négative permanente délocalisée sur toute la maille. Les cations localisés entre deux couches consécutives contribuent à compenser la charge structurale négative et à garder les couches liés. Ces cations peuvent être facilement échangés malgré qu'ils soient retenus par des forces d'attractions électrostatiques.

I.2.2. Classification des argiles :

Les argiles sont classées en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (7Å° ou 10 Å° ou 14Å°), qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si^{+4} , Al^{+3}) et octaédriques (Al^{+3} , Ni^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Na^{+} , K^{+} , ...). L'espace interfoliaire entre les feuillets peut contenir de l'eau, ainsi que des ions. Il en résulte des variations de distance entre

feuillet, donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation) ou s'assèche (contraction) pouvant provoquer des fissures.

Tableau I-1. Classification des principaux groupes de minéraux argileux [3]

Minéraux Dioctaédrique	Minéraux Trioctaédrique	Caractéristiques des minéraux
1:1 Minéraux		
Kaolinite Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (7 or 10Å)	Serpentine Amesite, berthierine, chrysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite, . . .	Electrique charge de la couche #0 1T+1O+Int.Sp.=7Å
2:1 Minéraux		
Pyrophyllite	Talc	Electrique charge de la couche =0 1T+1O+1T+Int.Sp. = 9 Å
Smectites		
Al: montmorillonite, beidellite Fe: nontronite	Mg: saponite, stevensite, hectorite	Electrique charge de la couche : -0.2 to -0.6 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→ 18 Å
Vermiculites		Electrique charge de la couche : -0.6 to -0.9 1T+1O+1T+Int.Sp.=10→15Å
Illite, glauconite		Electrique charge de la couche = -0.9 to - 0.75 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
Micas		
Al: muscovite, phengite, paragonite, Fe: celadonite	Mg-Fe: phlogopite, biotite, lepidolite	Electrique charge de la couche = -1 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
Brittle micas Al: margarite, clintonite		Electrique charge de la couche = -2 1T+1O+1T+Int.Sp.=10Å
2:1:1 Minéraux		
Dioctahedral chlorites Donbassite	Trioctahedral chlorites Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, clinocllore, thuringite, ripidolite, sheridanite	1T+1O+1T+1O(Int.Sp)=14Å électrique charge variable

T : tétraédrique ; O : octaédrique ; Int.Sp : espace interne

I.2.3. Les familles d'argiles :

I.2.3.1. Kaolinite :

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [4].

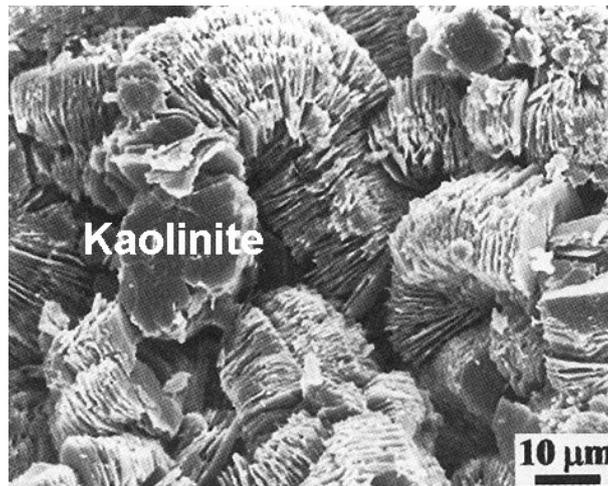


Fig I-5 Structure de minérale argileuse « la Kaolinite».

I.2.3.2. Halloysite :

Ce minéral se forme par altération de la kaolinite, suite à l'addition de couches d'eau entre les feuillets. L'interfoliaire augmente en conséquence. Ce minéral se présente sous forme de spirale. Après chauffage, l'halloysite se déshydrate irréversiblement en kaolinite

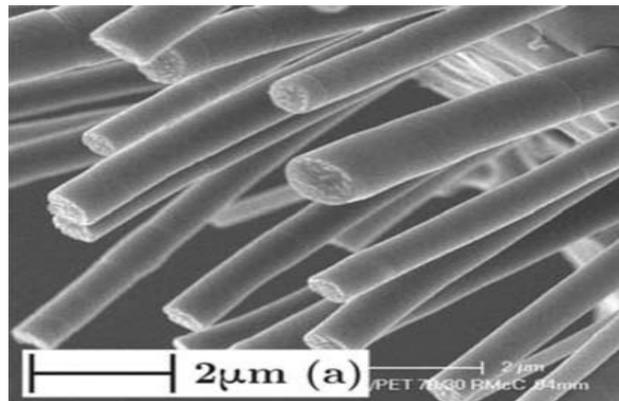


Fig I-6 Structure de minérale argileuse « la halloysite».

I.2.3.3. Smectites :

Elles se caractérisent par la présence d'eau interfoliaire avec une charge cationique χ ($\chi = 0.2-0.6$). La variation de composition du groupe des smectites est liée à la présence de différents cations échangeables, faiblement retenus, étant donné la faible charge cationique. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation, seulement de deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, (Montmorillonite, Beidellite, Nontronite). Les deuxièmes smectites trioctaédriques, l'ion en site octaédrique est en général le magnésium, parmi elles, Hectorite, Saponite. Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques (Al^{+3} par

Fe^{+2} ou Mg^{+2} , Si^{+4} par Al^{+3} ou Fe^{+3}), entraînent un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation, c'est la forme aqueuse de la solvation, elle dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espèces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme « d'argiles gonflantes ».

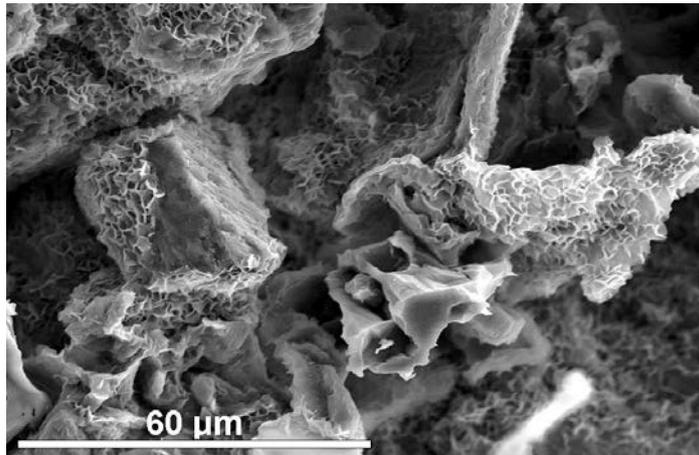


Fig I-7 Structure de minérale argileuse « smectite ».

I.2.3.4. Chlorites :

Cette structure incorpore entre des sandwiches 2/1 des couches supplémentaires de type brucite. La distance interfoliaire y est de 14 Å.

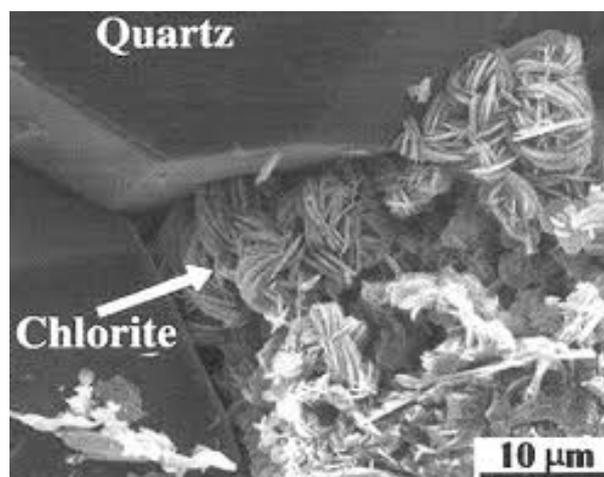


Fig I-8 Structure de minérale argileuse « Chlorite ».

I.2.4. Origine de la bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites, les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne [5].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont, de ce fait, de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines telles que : épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons, des détergents et dans l'industrie pétrolière [6].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [7].

I.2.4.1. Définition :

C'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75% de montmorillonite, mais d'autres minéraux d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents. Certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minéraux non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. Le Quartz, et La cristobalite sont fréquemment présents en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même, change d'une bentonite à l'autre. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre.

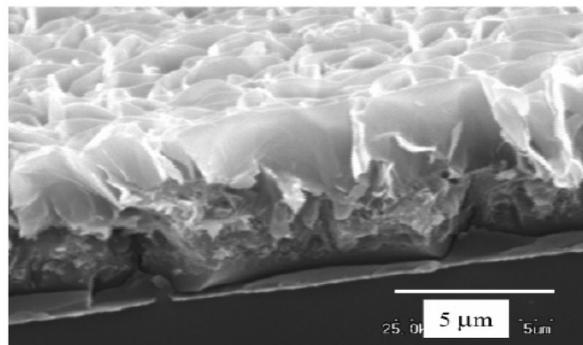


Fig I-9 Structure de minérale argileuse « bentonite ».

I.2.4.2. Les différents types de bentonites :

I.2.4.2.1. Bentonites calciques :

Elles constituent la plus grande partie des gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois du volume initial.

I.2.4.2.2. Bentonites sodique :

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 et 18 fois).

I.2.5. Echange ionique :

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué au moins de deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

-la phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges opposées, apportées par les ions de la solution.

-les charges portées par le solide sont, soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente, résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux). Les feuillets d'argile présentent des surfaces chargées négativement, des ions positifs peuvent donc s'y fixer, ce qui favorise des échanges, essentiels à la vie des plantes.

Dans l'eau, les molécules, qui sont électriquement neutres, se dissocient en ions chargés positivement, les cations, ou négativement, les anions.

Ainsi le sel NaCl se dissocie en cations Na^+ et anions Cl^- .

En présence de surfaces présentant des excès de charges électriques, les ions ont tendance à se fixer plus ou moins fortement sur la surface qui présente une charge opposée.

On dit qu'ils s'y adsorbent.

Une des caractéristiques des argiles est précisément de présenter des surfaces chargées négativement entre les feuillets. Les cations peuvent donc s'y fixer.

La présence de ces ions échangeables entre les feuillets d'argile est importante car elle permet la nutrition des plantes, en particulier pour l'assimilation de Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ .

Les processus d'échange ionique permettent de réaliser la fixation d'ions indésirables tels que des pesticides ou des déchets toxiques ou radioactifs.

Les minéraux argileux se différencient par trois propriétés principales :

1. La forme et la surface spécifique ;
2. Les capacités d'adsorption d'eau et de gonflement;
3. Les multiples possibilités d'échanges ioniques.

I.2.6. Capacité d'échange cationique (CEC) :

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes [3].

Tableau I-2Caractéristiques des minéraux

Minerai	Capacité d'échange cationique (mEq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux.

La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes [3]. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [8].

Langmuir [9] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance

plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite.

La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2/1 ; elle dépend donc des charges permanentes [3]. La substitution la plus fréquente est celle de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [10], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible.

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 mEq/100g) parmi tout les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [11].

I.2.8. Localisation des cations échangeables :

I.2.8.1. Cations internes :

Ce sont des cations situés entre les feuillets, leur capacité d'échange est de l'ordre de 75-80 meq/100g d'argile. L'hydratation interne permet l'échange de ces cations par les ions présents dans le milieu dispersif.

I.2.7.2. Cations superficiels :

Ils sont localisés à la surface des grains. Leur capacité d'échange est estimée à 20%. Ils sont responsables des propriétés de suspension pH. Ses cations superficiels se divisent en deux :

- a) Cations localisés sur les faces (001) des particules argileuses. Ils présentent la même nature que ceux situés entre les feuillets mais se comportent différemment.
- b) Cations localisés à la périphérie des feuillets, ils sont responsables des phénomènes de rigidité, des gels et de floculation.

I.1.9. Gonflement :

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écarter les uns des autres en créant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement [12].

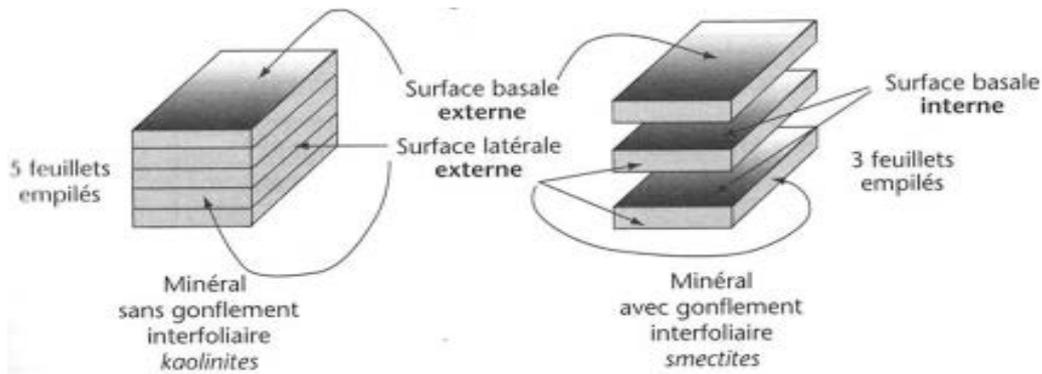


Fig I-10 Argile gonflante

a- Gonflement interfoliaire :

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires.

b- Gonflement inter particulaire :

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contres ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs : $Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Cs^{+} < NH_4^{+} < Rb^{+} < K^{+} < Na^{+} < Li^{+}$ [13].

I.3. Application :

I.3.1. Rappel sur la réaction de condensation de Knoevenagel (l'aldolisation) :

La réaction de Knoevenagel est la méthode la plus utile pour la synthèse des double liaison $C=C$, dans cette réaction les aldéhydes et les cétones réagissent avec les composés de méthylène actif en présence d'une base faible, pour avoir les composés α,β -insaturés de dicarbonyle avec la libération de l'eau. Emil Knoevenagel a rapporté en 1894, la condensation catalysée par diéthylamine du malonate diéthylique avec du formaldéhyde en lequel il a isolé le tetraethyl propane-1,1,3,3-tetracarboxylate. Deux ans après, il a effectué la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec l'acetoacetate éthylique utilisant la pipéridine comme catalyseur, il a obtenu l'acetoacetate éthylique de benzylidene comme produit final avec des très bons rendements [16] [17].

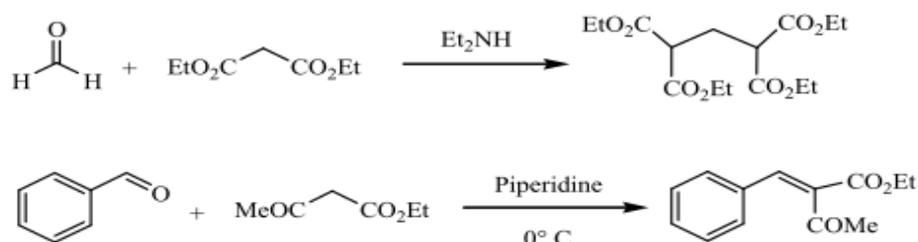


Fig I-11 Condensation de Knoevenagel.

I.3.2. Réactifs et conditions :

On peut effectuer cette réaction dans des conditions simples par la réaction d'un aldéhyde (les cétones peuvent également être utilisées, mais réagissent beaucoup plus lentement) avec un composé de méthylène actif dans l'acide acétique comme solvant (on peut utiliser d'autres solvants comme le DMF ou bien le H₂O)[16] [17] [18][19]. Les composés qui contiennent un méthylène actif doivent contenir deux groupes attracteurs d'électrons, et les exemples typiques incluent les esters et acides maloniques, malononitrile, et acétyl acétone. Les deux groupes retirant peuvent également être différents comme les esters acétylacétiques et le cyano acide acétique.

La réaction de condensation de Knoevenagel nécessite l'utilisation d'un catalyseur habituellement une amine primaire, secondaire ou tertiaire ou leurs sels d'ammonium.

I.3.2. Mécanisme de la condensation de Knoevenagel :

La condensation de Knoevenagel est un type de réaction d'aldolisation, et le mécanisme exact dépend du catalyseur utilisé [20]. Il y a deux mécanismes pour la réaction de Knoevenagel :

Le premier est le mécanisme de Hann-Lapworth. Proposé en 1904, le mécanisme concerne l'utilisation des amines tertiaires comme catalyseurs. Quand des amines tertiaires sont employées comme catalyseurs, on remarque une formation d'une intermédiaire de β -hydroxydicarbonyl [21].

I.3.4. Conclusion :

La condensation de Knoevenagel nous permet d'obtenir des composés contenant la double liaison C=C. On peut effectuer cette réaction dans des conditions simples, par la réaction d'un aldéhyde ou cétones avec un composé de méthylène actif qui doivent contenir deux groupes attracteurs d'électrons- dans l'acide acétique en présence d'un catalyseur habituellement une base. Pour avoir les composés α,β -insaturés.

Cette réaction est très utile du point de vue de son importance, en raison de la production des acides, des esters, et des nitriles insaturés dans la synthèse de composés hétérocycliques et dans la préparation des noyaux aromatiques synthétiques. Les produits finaux issus de la réaction de condensation possèdent une double liaison α, β -insaturée.

Chapitre d'analyses

II. Les méthodes d'études des minéraux argileux :

Les matières argileuses sont caractérisées par la présence d'une proportion de particules fines dont la taille supérieure est généralement fixée à 2 μm . Cette fraction est constituée par les minéraux argileux, mais on y trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes, cristallisés ou amorphes et des carbonates. L'analyse des aluminosilicates comme les argiles nécessite l'association de plusieurs techniques. Les rapports centésimaux des constituants majeurs (concentration supérieure à 0,1%) tels que SiO_2 ; Al_2O_3 ; TiO_2 ; Fe_2O_3 ; K_2O ; Na_2O peuvent varier dans des proportions considérables aussi toute méthode générale d'analyse est difficilement applicable à la grande diversité de produits aluminosilicatés issus du sol.

II.1. La fluorescence X (XRF) :

II.1.1. Introduction :

La fluorescence des rayons X (« ou fluorescence X ») est une technique d'essais non destructifs permettant de détecter et de mesurer la concentration d'éléments dans les objets. On appelle *fluorescence* l'absorption d'un rayonnement incident et sa réémission sous la forme d'un rayonnement de plus basse énergie. Un exemple de fluorescence est la lumière visible émise par les tee-shirts exposés à la lumière ultraviolette invisible d'une discothèque. Certains minéraux « fluorescent » : ils émettent de la lumière visible lorsqu'ils sont exposés à la lumière ultraviolette.

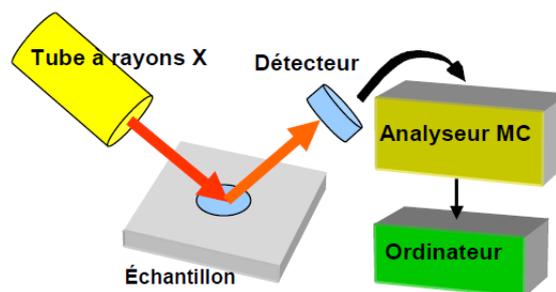


Fig II-1 Analyseur XRF

II.1.2. Principes de la fluorescence X :

Dans un analyseur FRX l'échantillon est bombardé par des rayons X. Ceci produit l'émission d'électrons, de rayons X du Bremsstrahlung et de raies caractéristiques de rayons X.

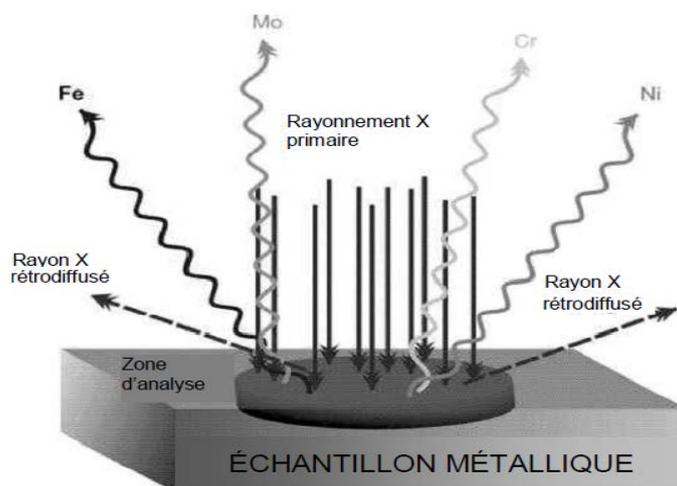


Fig II-2 le principe du fluorescence X

Certains rayons X interagissent avec les électrons des couches K et L dans l'échantillon ce qui provoque leur éjection. Les trous créés dans la couche K (ou L) sont immédiatement remplis par les électrons tombant des couches externes L, M ou N. Chaque transition électronique émet un rayon X caractéristique (photon de fluorescence) dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre deux couches d'un élément particulier.

Par exemple :

XRF d'argile bentonite de Meghnia :

Tableau II-1 Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite

Composant	%(massique)	composant	%(massique)
Na ₂ O	7.53	Cl	0.00
MgO	4.36	K ₂ O	5.51
Al ₂ O ₃	17.14	CaO	3.13
SiO ₂	58.45	Fe ₂ O ₃	3.47
SO ₃	0.22	TiO ₂	0.31

I.2. La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation nécessaire pour l'identification de type de phase cristalline du matériau. Dans notre travail, on va identifier les argiles saidite.

L'identification des spectres des argiles fait par comparaison avec ces données par la littérature [2].

La figure (II-1) représente un spectre théorique de diffraction des rayons X d'une argile. Un faisceau

de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg II-
 $2n\lambda=2d\sin\theta$

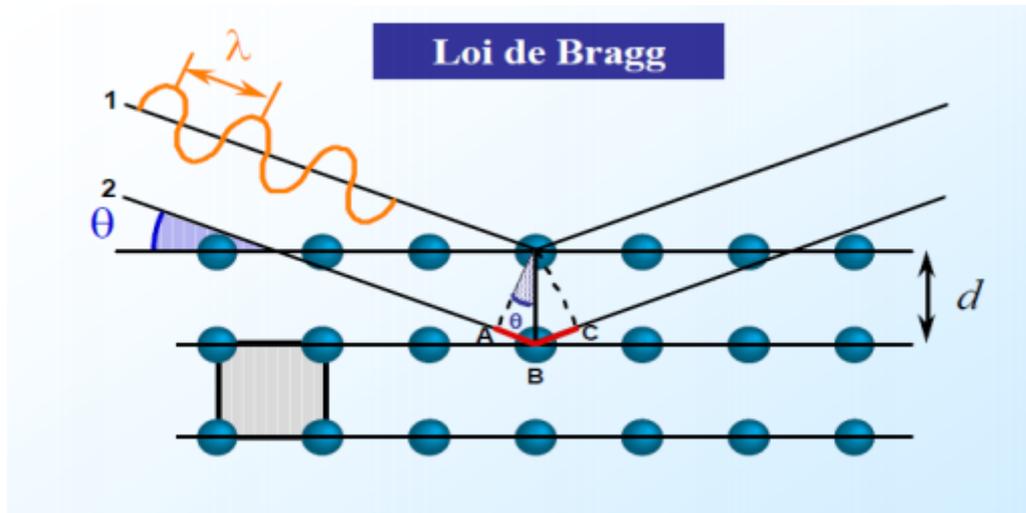


Fig II-3 la loi de Bragg

Les spectres suivant sont des spectres théoriques pour chaque famille des argiles

La famille 7A° (exemple KAOLINITE) :

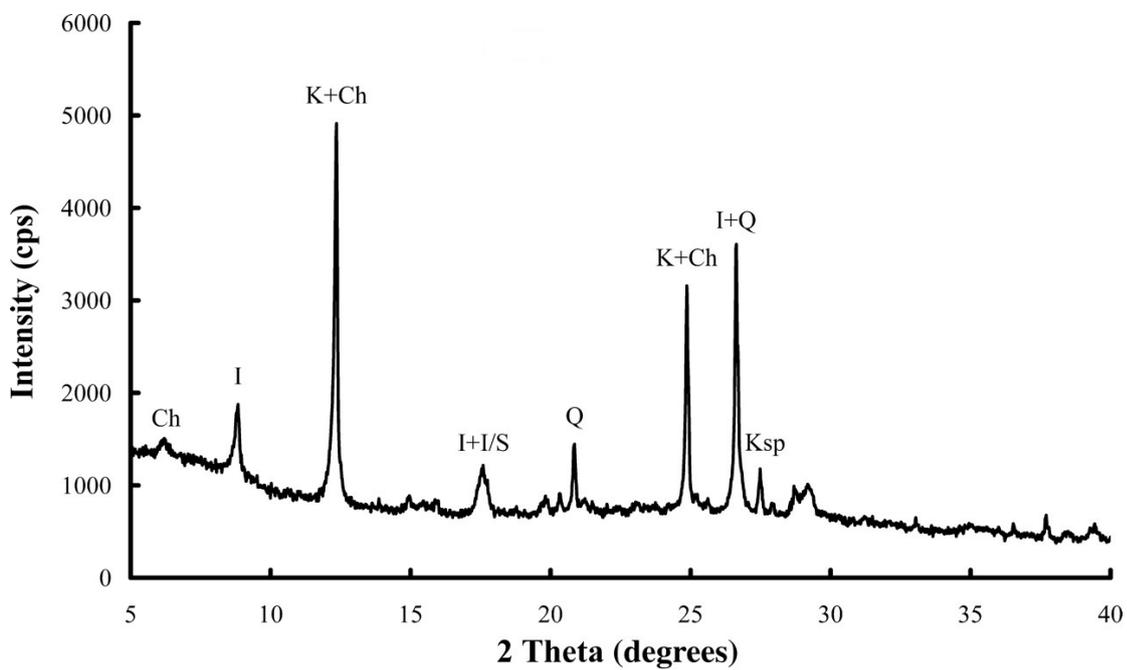


Fig II-4 spectre de la famille à 7A°

La famille 10A° (exemple ILITE) :

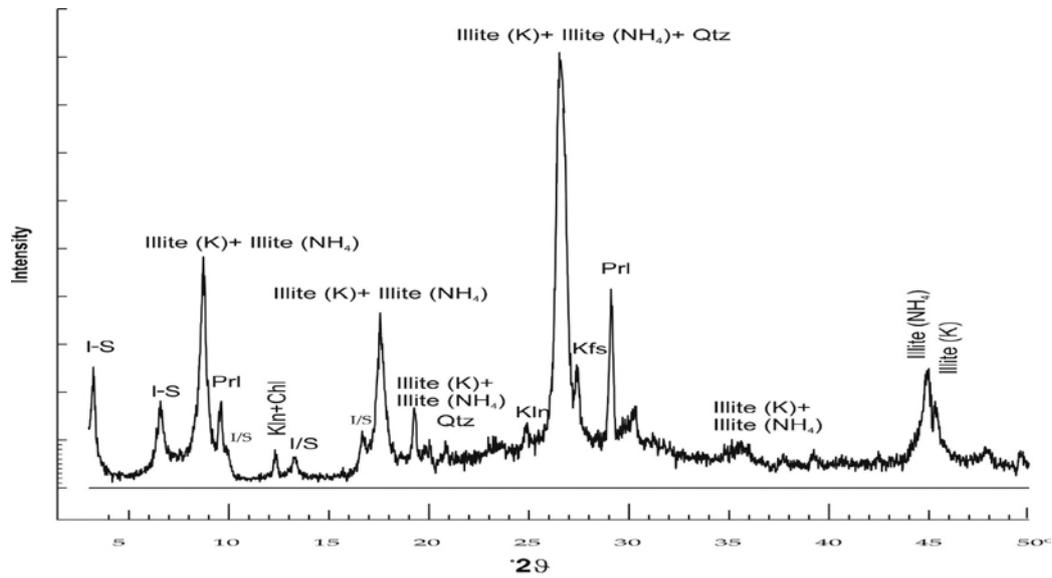


Fig II-5 spectre de la famille à 10A°

La famille 14A° (exemple MONTOMORILONITE) :

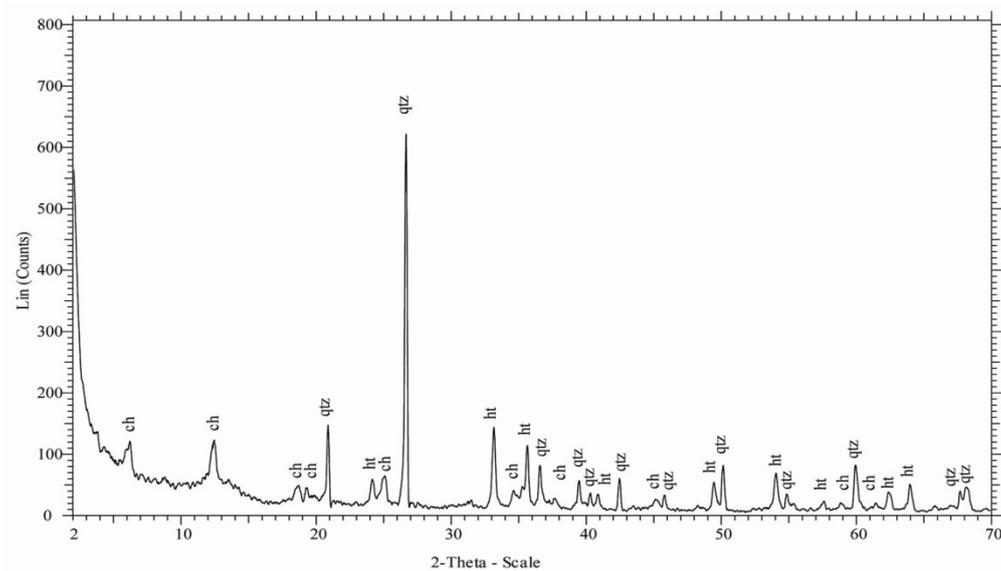


Fig II-6 spectre de la famille à 14A°

I.3. Résonance magnétique nucléaire

La RMN est une technique de détermination des structures moléculaires reposent sur la réponse des noyaux atomiques (d'où le terme nucléaire) placé dans un état physique particulier (appelé résonance) par l'action combiné d'un champ magnétique statique et d'un champ magnétique oscillant (appelé champ radiofréquence (RF) car il oscille à des fréquences dans le domaine des fréquences radio).

I.3.1. Caractérisation par RMN ^{13}C

Caractérisation par RMN ^{13}C La RMN ^{13}C est une méthode spectroscopique de résonance magnétique nucléaire. Elle permet l'analyse des atomes de carbone dans une molécule organique, elle est identique à la RMN de proton qui identifie des atomes d'hydrogène.

I.3.2. DEPT 135(Transfert de polarisation) :

DEPT 135 est une technique d'analyse qui suit le déplacement chimique de tous les carbones.

Le principe de cette technique d'analyse c'est de chercher les propriétés magnétiques des protons aux carbones liés à ces protons (\rightarrow observation des carbones avec une sensibilité proche de 1H)

I.3.3. Protons équivalents

Les protons sont dits équivalents s'ils sont portés par un même atome ou si la molécule est symétrique. Les protons équivalents ont donc le même environnement chimique (même voisin...), ils ont donc, le même déplacement chimique.

Avant d'entamer la réaction de Knoevenagel, nous avons analysé les produits de départ et le produit d'arrivée par RMN ^1H et ^{13}C .

Le benzaldéhyde présente deux signaux, le premier entre 7-8 ppm qui correspond au phényle, le deuxième apparait vers 10ppm, c'est celui de l'hydrogène de la fonction aldéhyde.

II.3.4. Définition du couplage

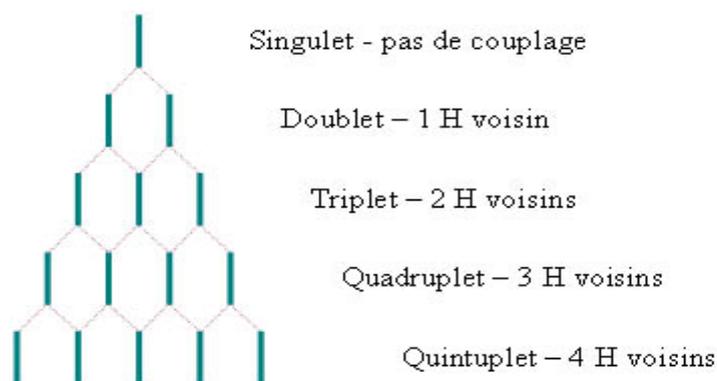
On appelle un système faiblement couplé si le déplacement chimique est important par rapport à la constante de couple. Chaque groupe de pic est alors bien séparé. C'est l'inverse pour les systèmes fortement couplés.

Pour les systèmes faiblement couplés, on obtient $2nI+1$ pics ou n est le nombre de voisins.

Dans le cas de la RMN du proton, $I=1/2$, on a donc $n+1$ pics.

En effet chaque H voisins aura 2 populations différentes $m=1/2$ et $m=-1/2$. S'il y a un $2^{\text{ème}}$

noyau d'H, il va séparer encore les niveaux par 2 donc 1 qui sera en commun car on a la même constante de couplage. On aura donc 3 écrans différents donc 3 pics. Les intensités des pics vont suivre le triangle de Pascal.¹



www.lachimie.fr

Fig II-7 le triangle de Pascal RMN (¹³C)

Benzaldéhyde²

ChemNMR ¹H Estimation

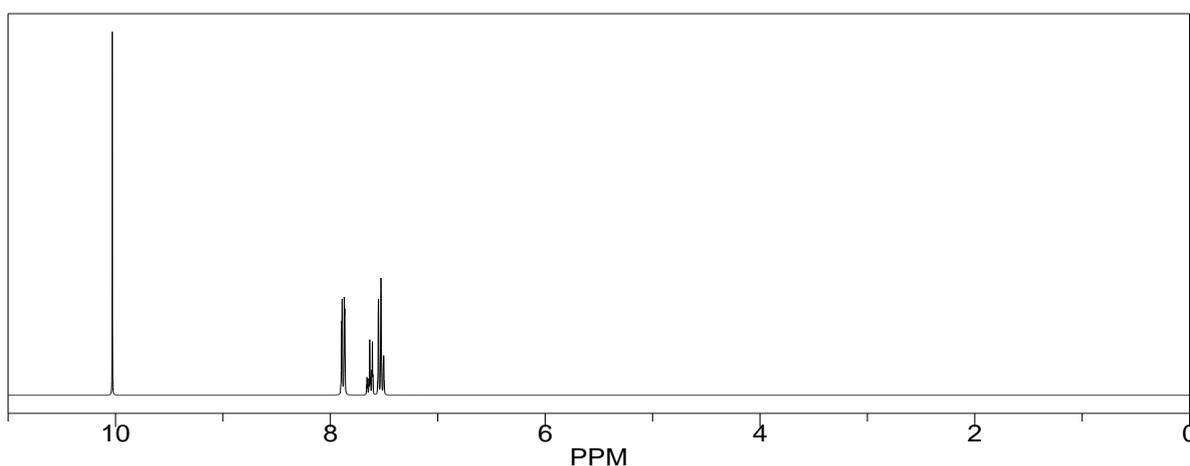
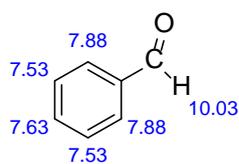


Fig II-8 Spectre de benzaldéhyde (¹H)

ChemNMR ^{13}C Estimation

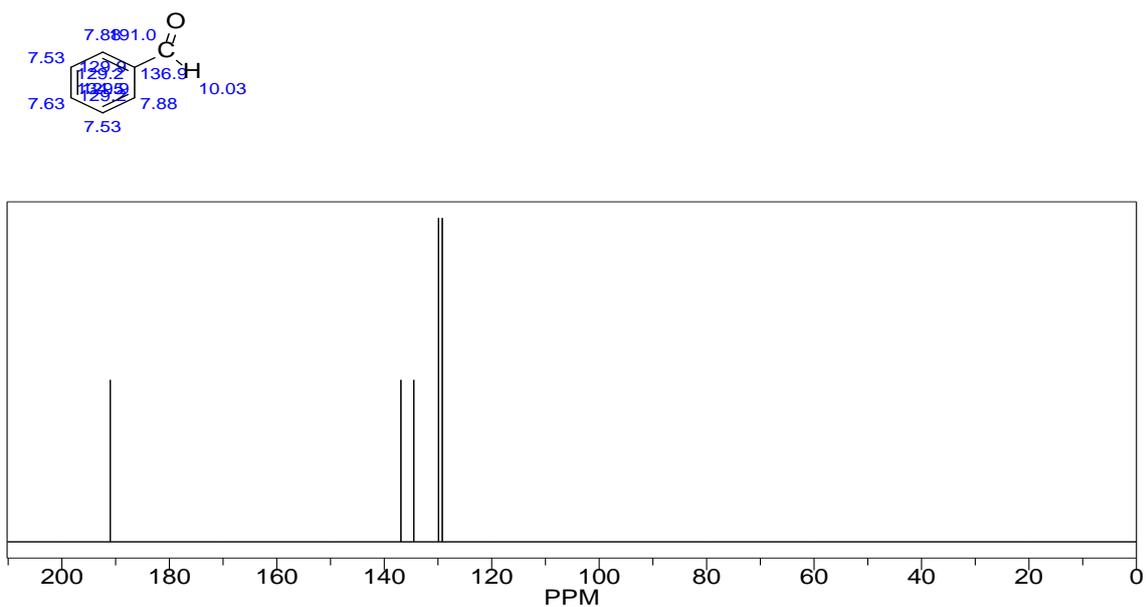


Fig II-9 Spectre de benzaldéhyde (^{13}C)

Méthylène actif

ChemNMR ^1H Estimation

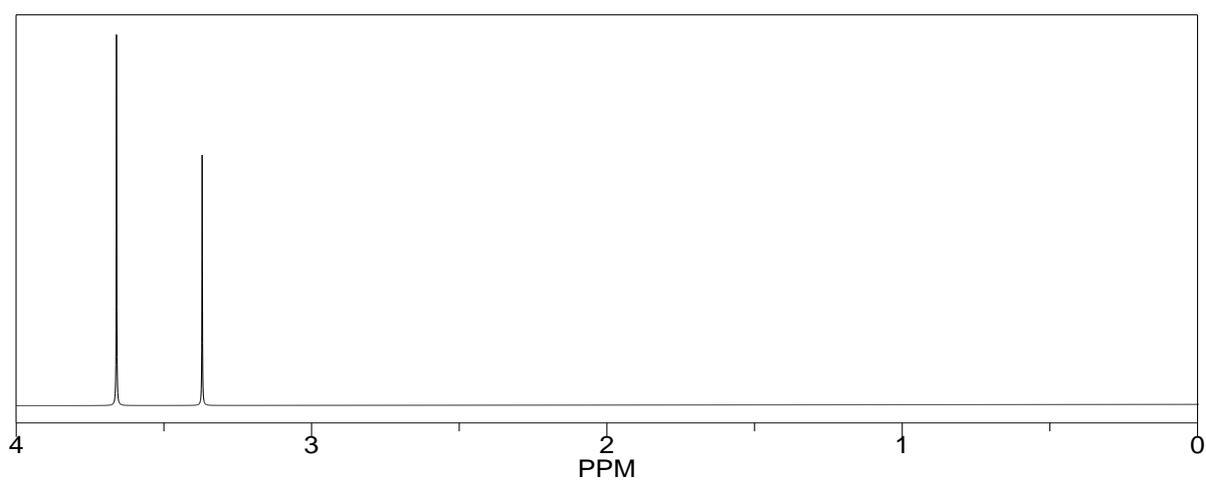
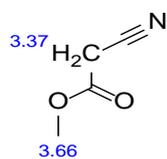


Fig II-10 Spectre de méthylène actif (^1H)

ChemNMR ^{13}C Estimation

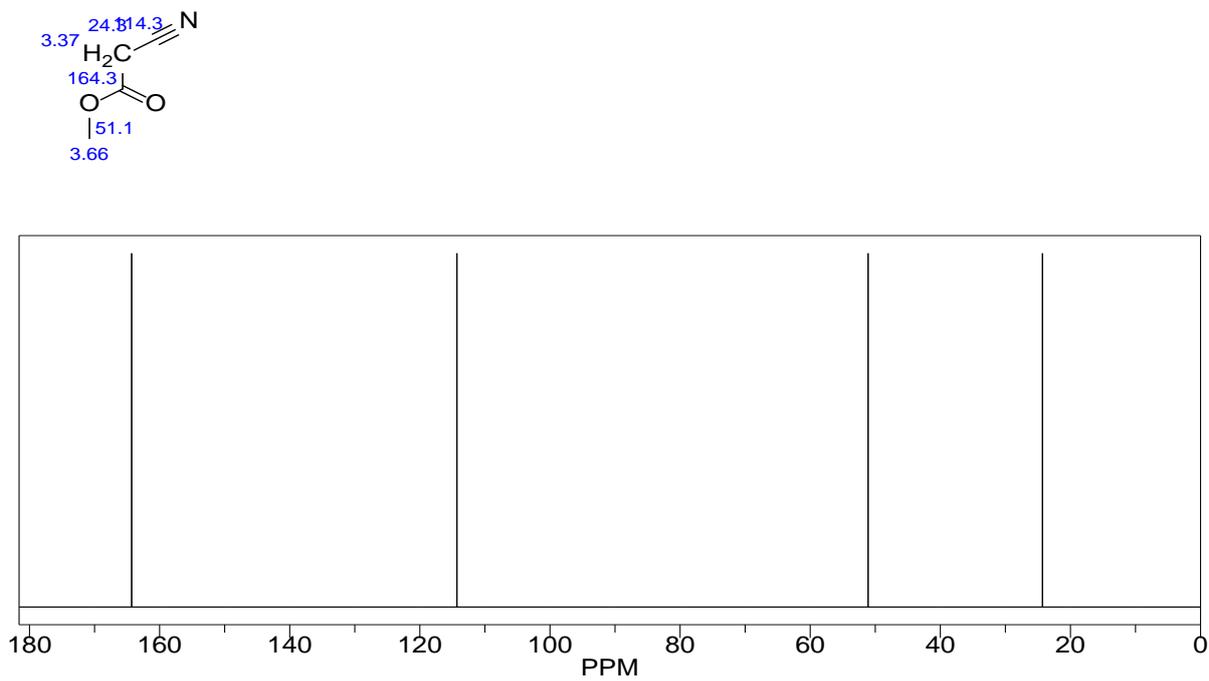


Fig II-11 Spectre du méthylène actif (^{13}C)

Chapitre expérimental

III. Partie expérimentale :

III.1. Argiles :

Les différentes argiles utilisées dans cette étude, sont tous recueillies des différents endroits de Saïda. Leurs positions satellitaires et leurs photos spatiales sont présentés dans les figures III. 1a-d.

a) Gisement de Sidi Aissa (SA1 et SA2) :



Fig III-1 Photo et position satellitaire d’argile de Sidi Aissa Saïda.

Tableau III-1.les coordonnées satellitaires de l’argile de Sidi Aissa

	Latitude	Longitude	L’altitude
Gisement de Sidi Aissa (SA1 et SA2)	34°58’16,61“N	0°13’26,78“E	732m



Fig III-2 les couleurs des argiles (SA1 et SA2)

b) Gisement Ben-Adouane (Bn) :



Fig III-3 Photo et position satellitaire d'argile de Ben-Adouan Saïda.

Tableau III-2.les coordonnées satellitaires de l'ak4rgile de Ben Adouan.

Gisement de Ben-Adouan (Bn)	Latitude	Longitude	L'altitude
	34°47'36,18"N	0°0,45'0,4"E	918m



Fig III-4 la couleur de l'argile de Ben-Adouan

c) Gisement de Boukhors (B2)



Tableau III-3 position satellitaire d'argile de Boukhors Saïda.

	Latitude	Longitude	L'altitude
Gisement de Boukhors (B1 et B2)	34°51'04,40"N	0°08'09,44"E	781m



Fig III-5 les couleurs des argiles de Boukhors

d) Gisement de Hsasna :



Fig III-6 Photo et position satellitaire d'argile de Hssasna Saïda.

Tableau III-4 les coordonnées satellitaires de l'argile de Hssasna .

Gisement de Hsasna (H)	Latitude	Longitude	L'altitude
	34°45'20,3"N	0°10'28,04"E	1169m



Fig III-7 la couleur de l'argile de Hssasna

III.2. Réactifs et matériels utilisés :

Les réactifs utilisés dans le traitement de différentes argiles de Saida et dans la réaction de condensation de Knoevenagel sont les suivants :

- ❖ Argile brute de Saïda
- ❖ NaCl ($M_w=58.44\text{g/mol}$, $p=98.5\%$, Riedel de Haen)
- ❖ Dichloro methane (CH_2Cl_2 , $M_w=64.93\text{ g/mole}$, $P=99\%$, Biochem)
- ❖ Acetone
- ❖ Banzaldehyde ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, $M_w=106.13\text{ g/mole}$, $P=98.5\%$, Riedel de Haen)
- ❖ Diethyl ether ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $M_w=74.12\text{ g/mole}$, $P=99\%$, Riedel de Haen)
- ❖ Ether pétrolier (Biochem)
- ❖ Plaques chromatographie sur couche mince (CCM).

Matériels :

- ❖ Spectrophotométrie (rayon X, RMN).
- ❖ Agitateur magnétique avec plaque chauffante
- ❖ étuve
- ❖ Fourre
- ❖ broyeur
- ❖ Balance
- ❖ Thermomètre
- ❖ Erlenmeyer
- ❖ Bécher
- ❖ Fiole de jaugée
- ❖ Des barreaux magnétiques et Verre de montre
- ❖ Pipette et pro-pipette
- ❖ Des entonnoirs
- ❖ centrifugeuse

III.3. Traitement des argiles :

L'argile utilisée dans ce travail est une argile naturelle. Ces différentes argiles sont traitées par NaCl (1M) selon le processus suivant :

- **Séchage** : On prend des petits morceaux de chaque type et on effectue le séchage dans une étuve pendant 24h à une température $T=100^\circ\text{C}$.
- **Broyage** : Après le séchage on fait broyer l'argile à l'aide d'un mortier à porcelaine.

- **Saturation par « NaCl » :** On a mélangé 20g de chaque argile dans une solution de NaCl (1M) sous agitation pendant 24h.
- **Séparation :** Pour préserver le maximum de la masse de différentes argiles de Saida, on a utilisé la méthode de centrifugation (2000 tr/min pendant 5 min) pour toutes les argiles, les ions « Cl⁻ » sont éliminés par le lavage avec l'eau distillée (3 fois) jusqu'au teste négatif de AgNO₃.



Fig III-8 photo de la centrifugeuse utilisée pour la séparation

- **Séchage :**Après la séparation, les différentes argiles de Saida sont séchés pendant 24h à une température T=100c° dans une étuve.

On refait les mêmes étapes (2 fois) pour compenser le maximum des cations échangeables par l'ion « Na⁺ ».

III.4. Réaction de condensation de Knoevenagel :

a) Réaction à température ambiante (argile brute) :

Dans un tube à essai, 0.092g d'argile brute (catalyseur) et 9.42mmol de 2-cyanoacétate de méthyle sont mélangés avec 9.42mmol de benzaldéhyde sous agitation à température ambiante la réaction est suivie par CCM. Après 24 h de réaction le mélange est extrait avec du dichlorométhane et évaporé sous pression réduite. Malheureusement, nous avons constaté que la réaction conduit qu'aux produits de départ.

b) Réaction au bain-marie (argile brute) :

Au bain-marie et dans un tube à essai qui contient 0.092g d'argile brute, nous avons mélangé 9.42mmol de 2-cyanoacétate de méthyle avec 9.42mmol de benzaldéhyde sous agitation. Après 6 heures le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante, on extrait le produit avec 3x25mL de dichlorométhane, après filtration le solvant est éliminer à l'évaporateur rotatif est le brut réactionnel est analysé par RMN ^1H .

c) Réaction à température ambiante (argile sodée) :

Dans un tube à essai, 0.092g d'argile sodée (catalyseur) avec 9.42mmol de 2-cyanoacétate de méthyle sont mélangés avec 9.42mmol de benzaldéhyde sous agitation à température ambiante la réaction est suivie par CCM. Après 24 h de réaction le mélange est extrait avec du dichlorométhane et évaporé sous pression réduite. Malheureusement, nous avons constaté que la réaction conduit qu'aux produits de départ.

d) Réaction au bain-marie (argile sodée) :

Au bain-marie et dans un tube à essai qui contient 0.092g d'argile sodée, nous avons mélangé 9.42mmol de 2-cyanoacétate de méthyle avec 9.42mmol de benzaldéhyde sous agitation. Après 6 heures le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante, on extrait le produit avec 3x25mL de dichlorométhane, après filtration le solvant est éliminer à l'évaporateur rotatif est le brut réactionnel est analysé par RMN ^1H .

Filtration :

Le mélange est constitué du produit final de la réaction entre le (methyl (E)-2-cyano-3-phenylacrylate et le dichlorométhane, La séparation entre le produit final et le catalyseur a été effectué par l'ajout du dichlorométhane comme solvant à l'aide du rotavapeur à pression réduite (voire Figure III. 12). Après la séparation les produits finaux sont analysés par RMN ^1H et ^{13}C .



Fig III-9 Rotavapeur [24]

Chapitre des résultats et discussions

I. Partie expérimentale :

I.1. Appareillage :

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé :

IV.1.1. Spectroscopie RMN :

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à 300 MHz à l'aide d'un appareil à transformée de Fourier BRUKER AV 300.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à 75 MHz à l'aide des appareils à transformée de Fourier, BRUKER AV 300.

Le solvant utilisé pour l'enregistrement des spectres de RMN ^1H et ^{13}C est indiqué pour chaque spectre. Les constantes de couplages sont exprimées en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes ont été adoptées quant à la multiplicité des signaux : **s** (singulet), **sl** (singulet large), **d** (doublet), **dd** (doublet de doublet), **dt** (doublet de triplet), **dm** (doublet de multiplet), **t** (triplet), **td** (triplet de doublet), **tt** (triplet de triplet), **tq** (triplet de quadruplet), **q** (quadruplet), **qt** (quadruplet de triplet), **qm** (quadruplet de multiplet), **m** (multiplet), **syst. aa', bb'** (système aa', bb').

IV.1.2. Banc Kofler :

Les points de fusion, exprimés en degré Celsius (88 °C) ont été mesurés sur un banc Kofler Leica VMHB.

IV.1.3. Diffraction au Rayon X :

Les diagrammes de poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips PW3710 équipé d'un système goniométrique X'PERT et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_{β} de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 30 mA. Les data Collector et Graphics and Identify – sont utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction.

IV.2. Résultat et discussions :

IV.2.1. Réaction de Knoevenagel :

La réaction de Knoevenagel est une méthode simple d'obtention des oléfines. En effet cette réaction est catalysée soit en milieu acide soit en milieu basique en utilisant des solvants polluant.

Afin d'éviter les solvants organique dangereux et les catalyseurs toxiques, plusieurs investigation ont été entreprise pour déterminer les conditions opératoire.

Nous avons essayé de valorisé l'argile de Saïda (Saïdite) dans ces deux aspects, argile naturelle et argile sodé dans la réaction de Knoevenagel. Ainsi, nous avons choisi 6 différentes argiles selon leurs localisations géographiques dans la willaya de Saïda. La réaction de benzaldéhyde sur le 2-cyanoacétate de méthyle en présence d'une quantité catalytique d'argile naturelle ou sodé sans solvant a été réalisée avec deux conditions différentes

A notre connaissance la réaction de Knoevenagel catalysé par l'argile de Saïda n'est pas décrite dans la littérature

a) Réaction à température ambiante :

En effet, la réaction avec les différents catalyseurs (Saïdite sodé et naturelle) à température ambiante et sans solvant a conduit malheureusement qu'aux produits de départs, même après plusieurs heurs de réaction (24heurs).

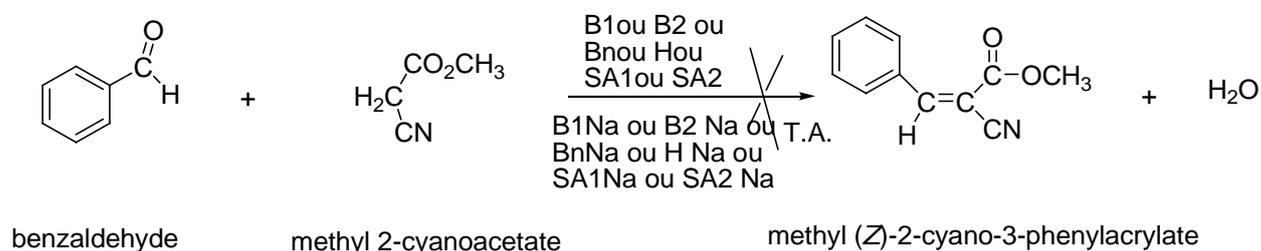


Fig IV-1 Condensation de Knoevenagel à T° ambiante

b) Réaction par chauffage au bain-marie :

Nous avons entrepris la réaction de Knoevenagel dans un tube à essai. En effet, un mélange stœchiométrique de benzaldéhyde et de 2-cyanoacétate de méthyle est introduit avec différents catalyseurs à 80°C durant 9h pour l'argile sodée et 6heurs pour l'argile naturelle, la réaction est suivie par CCM.

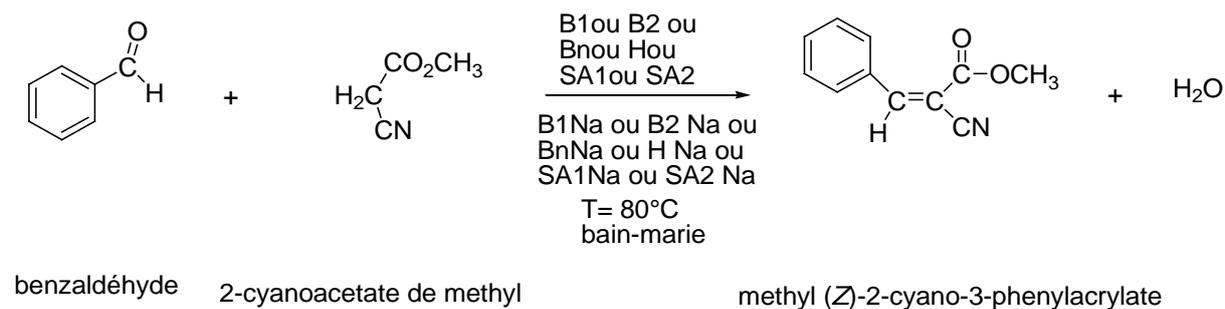


Fig IV-2 condensation de Knoevenagel au bain-marie

Après extraction et évaporation sous pression réduite le brut réactionnel est analysé par RMN 1H. L'avancement de la réaction est rassemblé dans les tableaux suivants :

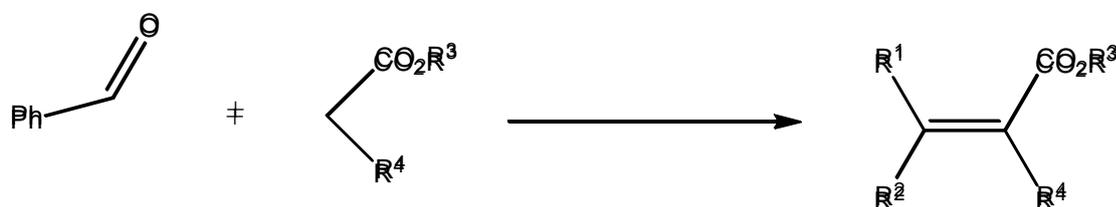


Fig IV-3 le produit obtenu à la réaction de Knoevenagel

Tableau IV-1. Résultats obtenu Argile de Saïda brute

R1	R2	R3	R4	ARGILE	AVANCEMENT	
					T.A.	Δ (T=80°C)
Ph	H	CO ₂ CH ₃	CN			
				B1	0	50%
				B2	0	45%
				Bn	0	54%
				H	0	60%
				SA1	0	70%
				SA2	0	50%

Tableau IV-2 Résultats obtenu Argile de Saïda sodé .

R1	R2	R3	R4	ARGILE	AVANCEMENT	
					TA	Δ (T=80°C)
Ph	H	CO ₂ CH ₃	CN			
				B1	0	12%
				B2	0	10 %
				Bn	0	11%
				H	0	14 %
				SA1	0	18 %
				SA2	0	18 %

Il apparait clairement que la réaction conduite avec les argiles de Saïda naturelle conduit à l'oléfine avec des rendements meilleurs que celle réalisé avec l'argile sodée.

Ainsi, L'avancement de la réaction dépend de la nature de leur localisation géographique dans la wilaya de Saïda.

La réaction s'avère diastéréosélective. En effet, un seul composé éthylénique de configuration E est obtenu. Le 2-cyano-3-phenylacrylate de méthyle obtenu est analysé par les méthodes spectroscopiques usuelles, et la structure est établie sans ambiguïté, comme cela est discuté dans la suite du mémoire.

IV.2.2. Etude structurale du produit obtenu :

Le 2-cyano-3-phenylacrylate de méthyle obtenue par réaction de Knoevenagel est caractérisé par RMN du proton et du carbone 13.

a- RMN ¹H :

La disparition des signaux de CH₂ à 3.56 ppm dans le 2-cyanoacétate de méthyle et du proton du carbonyle à 9.97 ppm du Benzaldéhyde et l'apparition d'un singulet qui est du à l'hydrogène vinylique à 8.26 ppm confirme l'obtention du 2-cyano-3-phenylacrylate de méthyle.

Ainsi, les caractéristiques RMN ¹H sont en accord avec les structures proposées. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Tableau IV-3.RMN 1H expérimental

R1	R2	R3	R4	δR1	δR2	δR3
Ph	H	CH ₃	CN	7.10-8.00	8.26	3.93

Tableau IV-4.RMN 1H simulé par ChemDraw

R1	R2	R3	R4	δR1	δR2	δR3
Ph	H	CH ₃	CN	7.14-7.30	7.84	3.76

La comparaison des spectres obtenus avec le spectre simulé confirme l'obtention du produit. Il faut signaler que la réaction est diastéréosélective car nous avons observé qu'un seul isomère (E).

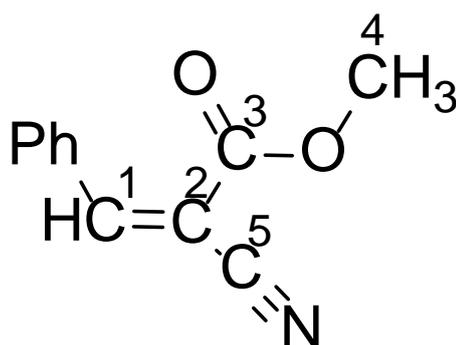


Fig IV-4 le produit obtenu de couleur blanche

b- RMN ¹³C :

Elle confirme les structures proposées, les déplacements chimiques du ¹³C sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-5..RMN 13C expérimental

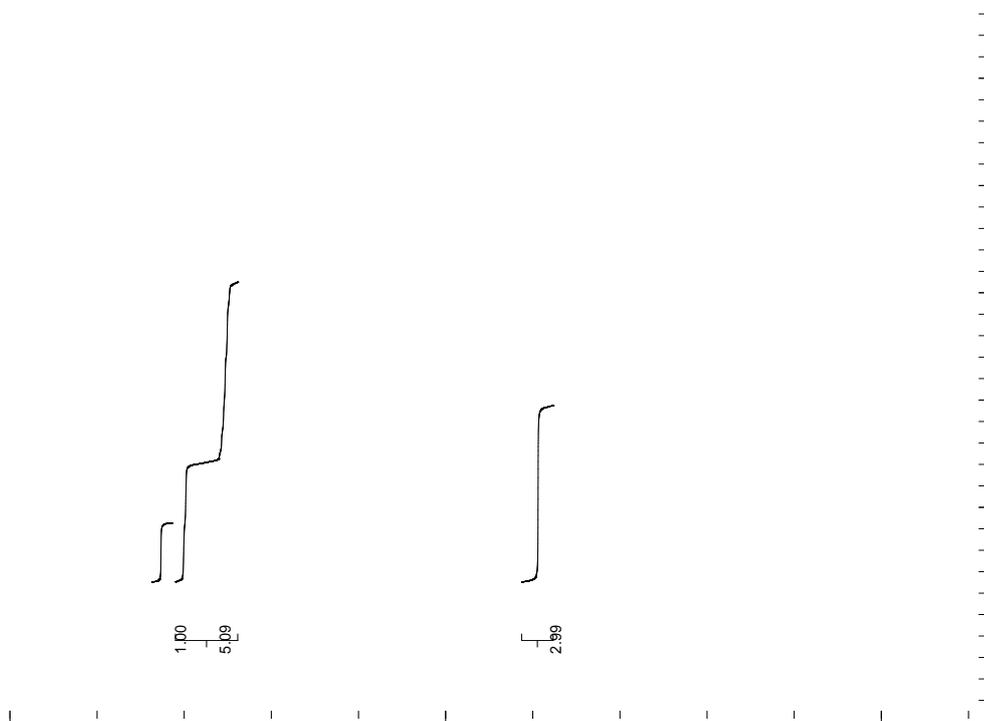
R1	R2	R3	R4	δ_{Ph}	δC^1	δC^2	δC^3	δC^4	δC^5
Ph	H	CH ₃	CN	129.30-133.42	155.31	102.55	162.98	53.41	115.45

Tableau IV-6.RMN 13C simulé par ChemDraw

R1	R2	R3	R4	δ_{Ph}	δC^1	δC^2	δC^3	δC^4	δC^5
Ph	H	CH ₃	CN	126.4-135.2	153.2	89.4	165.7	51.5	115.9

L'étude des spectres ¹³C découplés permet l'attribution sans ambiguïté des déplacements chimiques des différents carbones. En effet, on observe le signal du CH vinylique à 155.31, le carbonyle du groupement ester résonne vers 162 ppm.

- SPECTRES RMN

Fig IV-5 SPECTRE RMN ¹H

SPECTRE



Fig IV-6 SPECTRE RMN 13C DECOUPLE TOTALEMENT



Fig IV-7 SPECTRE RMN 13C NON DECOUPLE TOTALEMENT

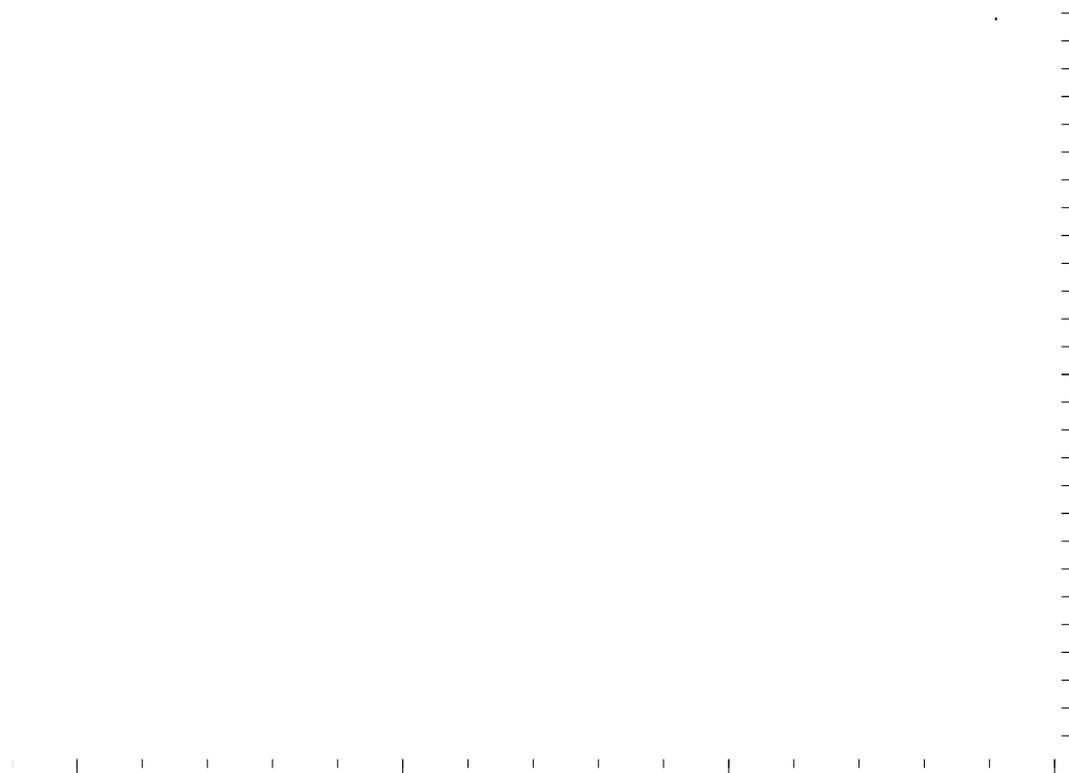


Fig IV-8 SPECTRE RMN ^{13}C DEPT 135

RMN ^1H

(300MHZ, CDCl_3) ΔPPM : 3.93(S,3H) ; 7.50-8.00(M,5H) ; 8.26(S,1H)

RMN ^{13}C

(75MHZ, CDCl_3) ΔPPM : 53.41(Q, C^4H_3); 102.55(S, C^2); 115.45(S, C^5); 155.31(D, C^1H);
162.98(S, $\text{C}^3=\text{O}$)

I.3. Identification des différentes argiles de Saida

Tableau IV-7. Composition élémentaire de l'argile de Sidi Aissa 1 saida

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	L.O.I	Σ %
Wt. %	39.79	13.00	8.67	24.06	1.63	0.78	16.18	104.11

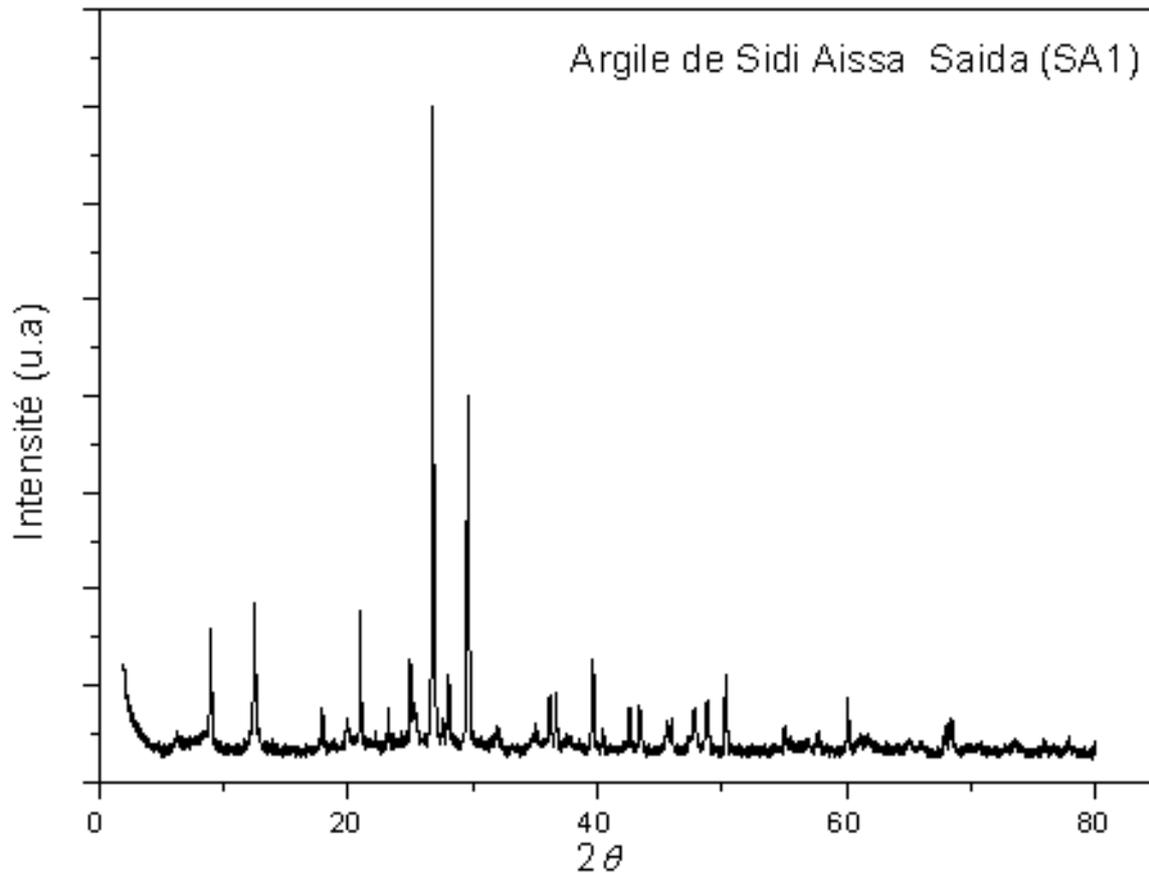


Fig IV-9 Spectre de Rayon-X de l'argile de Sidi Aissa 1 Saida.

Tableau IV-8. Composition élémentaire de l'argile de Sidi Aissa 2 Saida

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	L.O.I	Σ %
Wt. %	44.69	16.11	13.05	20.04	1.8	0.94	12.1	108.73

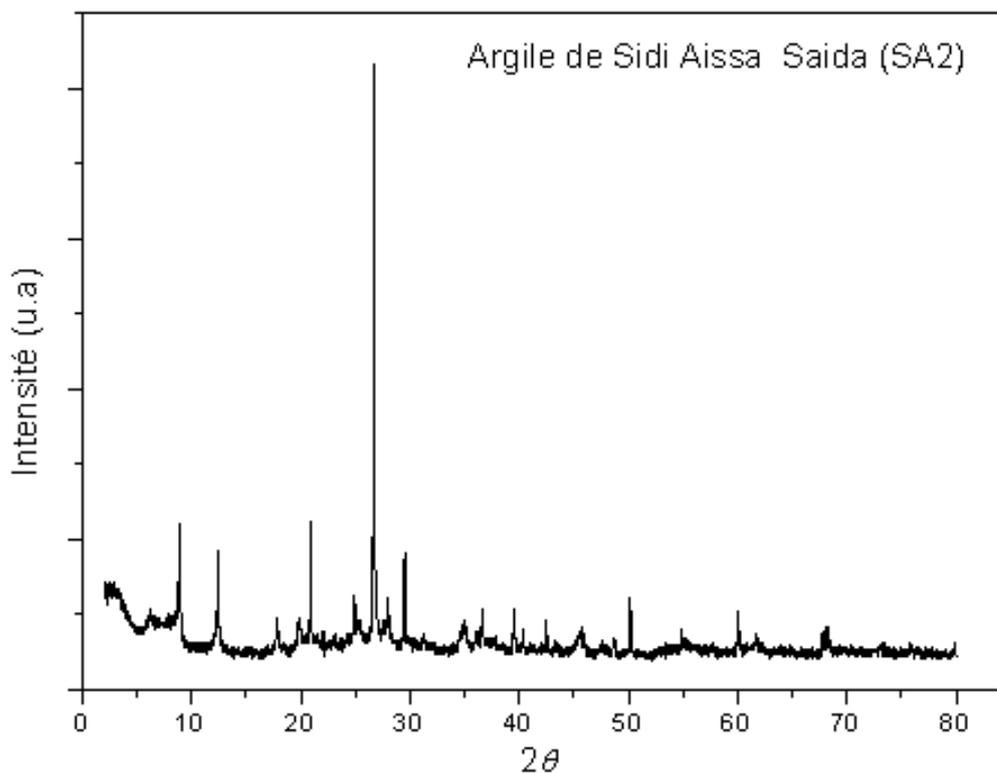


Fig IV-10 Spectre de Rayon-X de l'argile de Sidi Aissa 2 Saida.

Tableau IV-9. Composition élémentaire de l'argile de Ben Adouane Saida

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	L.O.I	Σ %
Wt. %	48.24	15.8	12.76	18.59	1.84	0.78	8.53	106.54

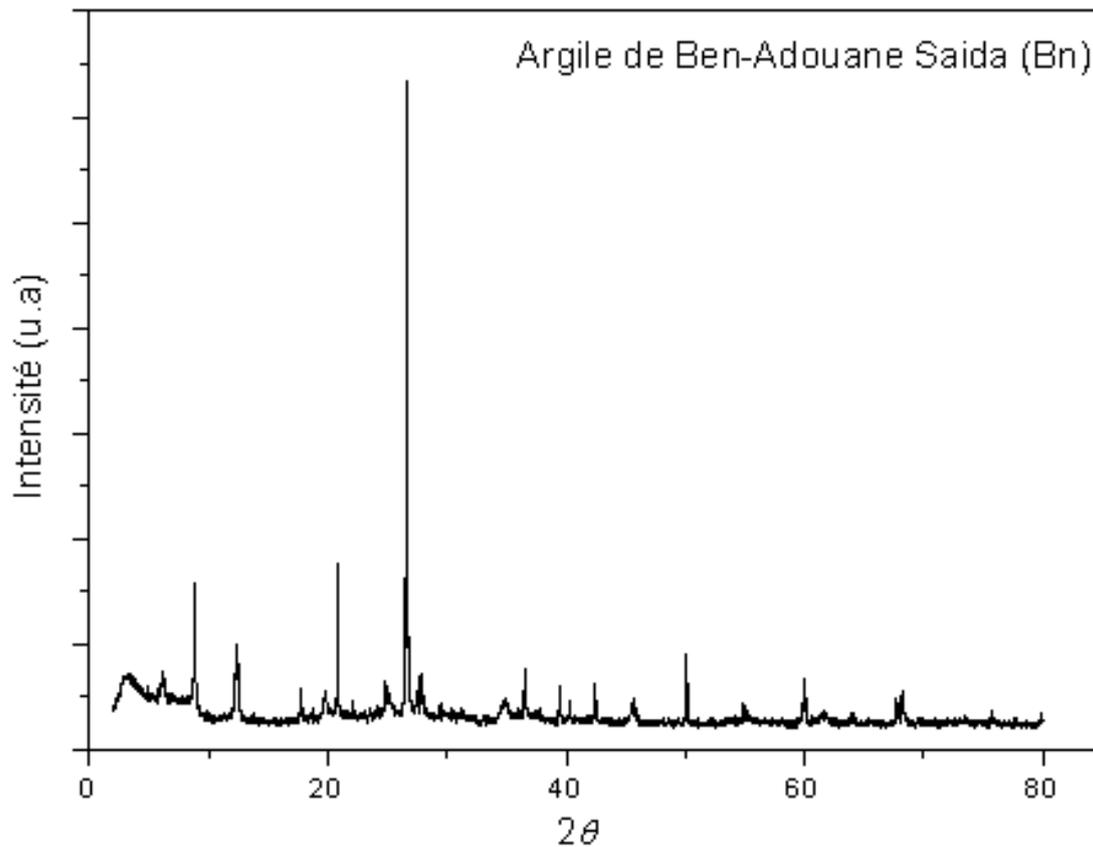


Fig IV-11 Spectre de Rayon-X de l'argile de Ben Adouane Saida.

Tableau IV-10..Composition élémentaire de l'argile de Boukhors 1 Saida

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	L.O.I	Σ %
Wt.%	46.89	15.62	12.34	18.8	1.82	1.42	8.55	105.44

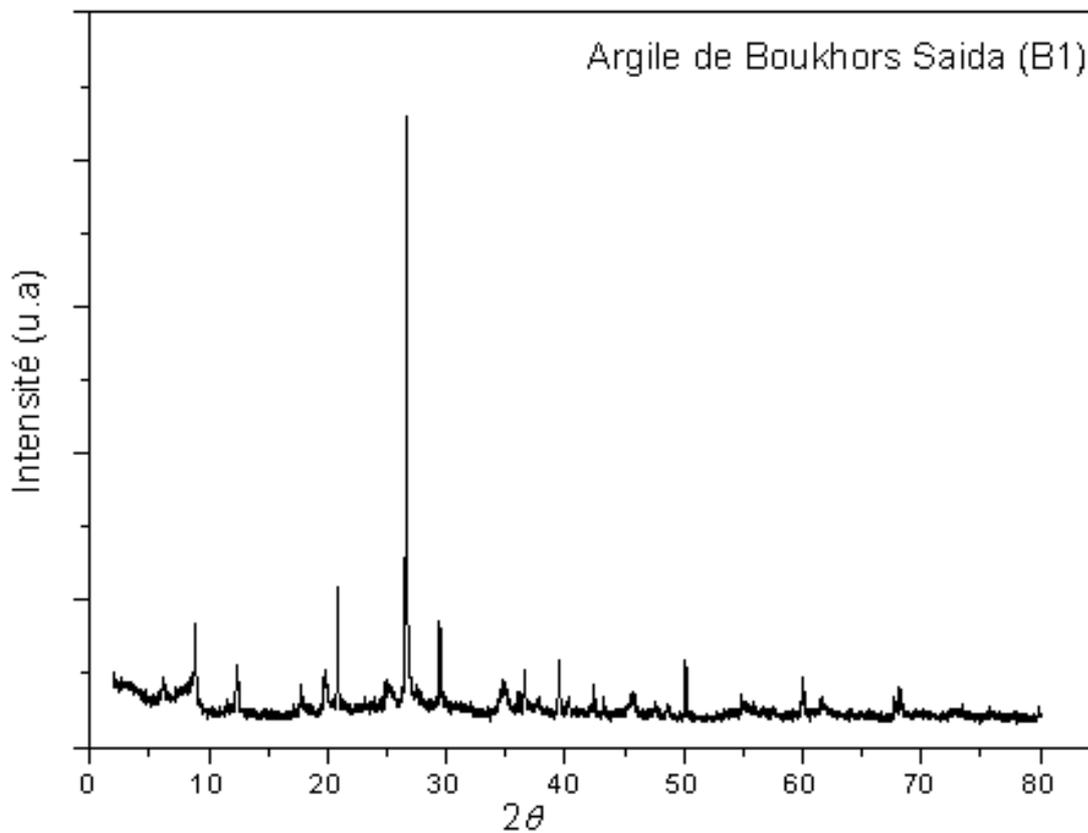


Fig IV-12 Spectre de Rayon-X de l'argile de Boukhors 1 Saida

Tableau IV-11..Composition élémentaire de l'argile de Boukhors 2 Saida

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	L.O.I	Σ %
Wt.%	45.73	15.84	11.07	19.53	1.79	1.5	11.9	107.3

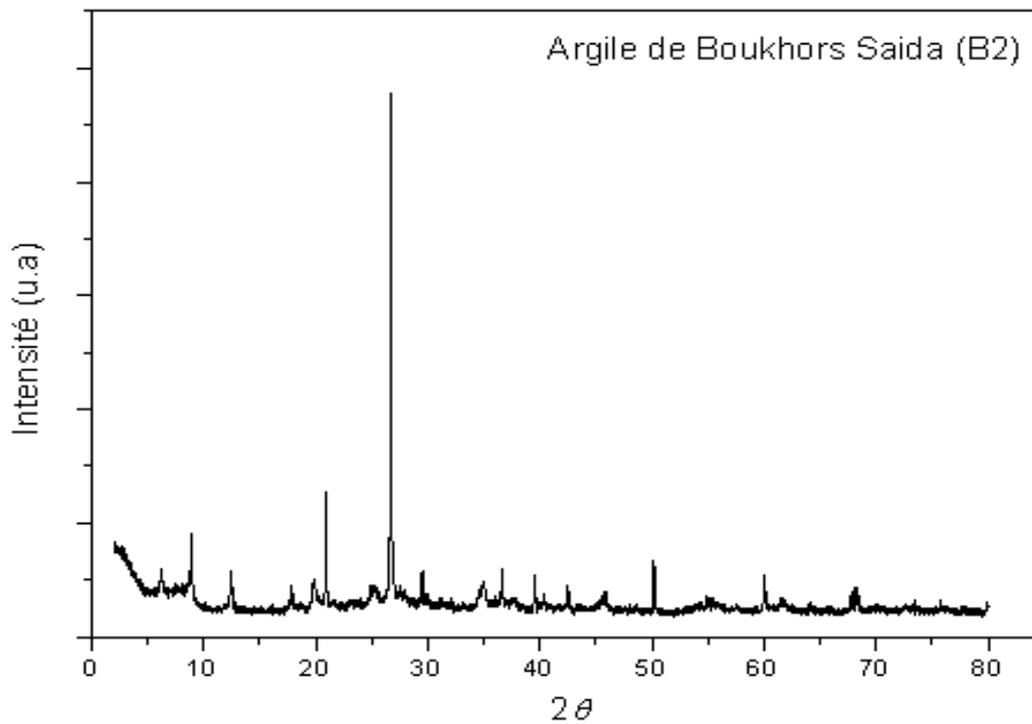


Fig IV-13 Spectre de Rayon-X de l'argile de Boukhors 2 Saida

Tableau IV-12..Composition élémentaire de l'argile de Hassasna Saida

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	L.O.I	Σ %
Wt. %	45.06	15.12	11.07	20.35	1.77	1.09	12.8	107.26

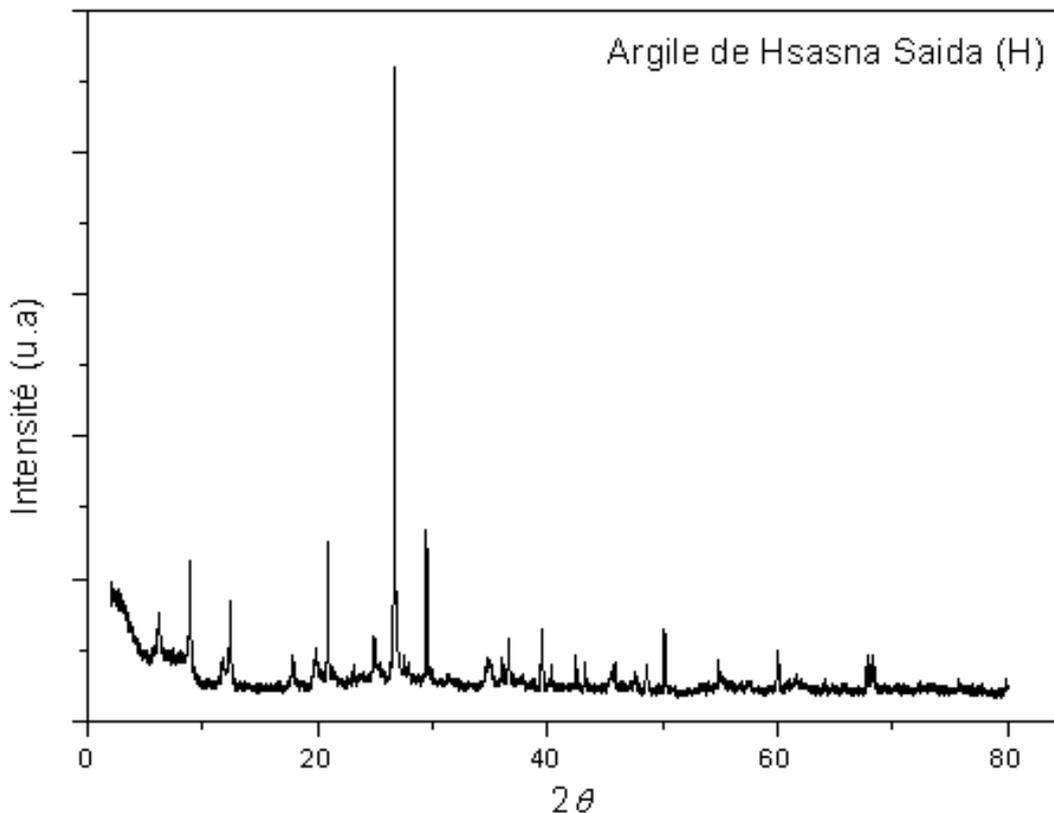


Fig IV-14 Spectre de diffraction des rayons X de l'argile de Hassasna Saida

En combinant les résultats de diffraction des rayons X des différentes argiles de Saida qui présentent les mêmes réflexions et les résultats de fluorescence des rayons X; on peut supposer que la région de Saida possède la même qualité d'argile quelque soit l'endroit du gisement. En plus l'analyse des Fluorescence des rayons X nous affirme que leurs compositions élémentaires restent néanmoins différentes au niveau de la teneur de chaque élément. Le rapport SiO₂/Al₂O₃ pour toutes ces argiles reste appartenir au rapport des smectite. En revanche la teneur en Fer de ces différentes argiles reste très élevée en comparant avec l'argile de maghnia, on peut supposer que ces argiles sont des argiles Nontronite. L'identification d'une de ces argiles prise comme référence nous confirme cette nature Nontronite (voir Figure 28).

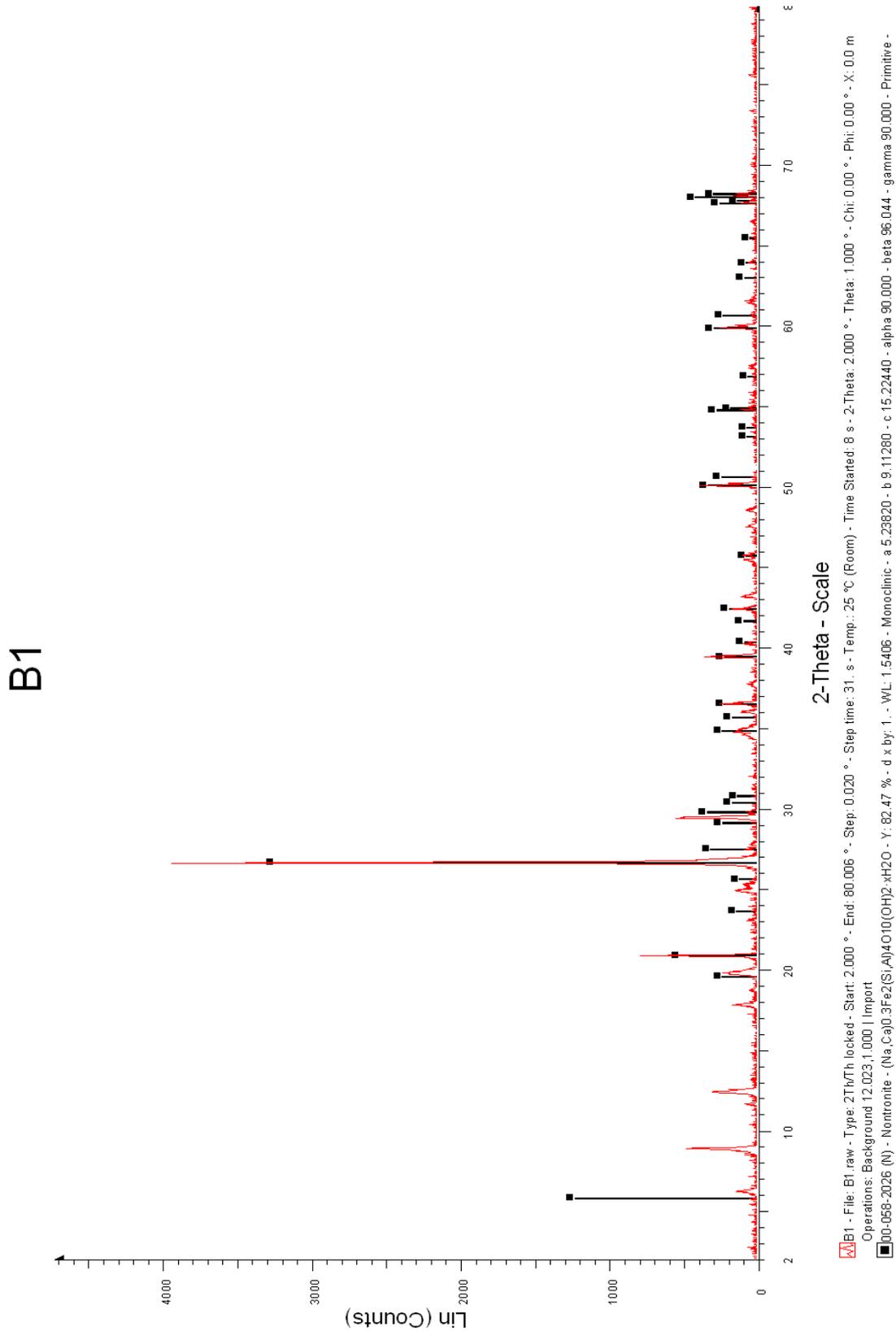


Fig IV-15 Identification du spectre DRX d'une argile de Boukhors

Conclusion et perspectives

L'objet de ce travail est l'utilisation des différentes argiles de Saïda brute et sodé dans la catalyse hétérogène de la condensation de Knoevenagel sans solvant à température ambiante et sous reflux à 80 °C.

Nous avons préparés et caractérisés ces différentes argiles nous avons révélé la structure de ces argiles, comme étant une argile de type Nontronite (riche en Fe).

Les résultats ont montré une bonne activité catalytique pour la Nontronite brute à 80 °C.

La caractérisation des différentes argiles prélevés de 4 endroits différents (Sidi Aissa , Ben Adouan, Hasasna , Boukhors) par la diffraction des rayons X en combinaison avec la fluorescence des rayons X a montré qu'ils ont une compositions élémentaires très proches, elles sont constituées de SiO₂ (39.79% à 48.24%); Al₂O₃ (13.00% à 16.11%); Fe₂O₃ (8.67 % à 13.05%) ; K₂O (1.63% à 1.84%) ; CaO(18.59 % à 24.06%) ; MgO(0.78% à 1.5%); K₂O (1.63% à 1.84 %) et présentent une même structure de type Nontronite.

Perspectives

Les résultats obtenus sont encourageants et méritent d'être poursuivis ,le présent travail a donné une multitude de résultats concernant la nature des argile de Saïda ,quel que soit l'emplacement du gisement ,et l'efficacité de leurs pouvoirs catalytique sans l'utilisation des solvants organiques. Ce qui permet d'étendre nos recherches vers d'autres applications catalytiques de ces argiles.

Nous envisagerons le greffage d'autres fonctions sur ces argiles pour améliorer les résultats obtenus et une étude approfondie pourra être suivie sur l'utilisation de ces argiles comme source de silice, d'aluminium et de fer.

Enfin, une étude de sélectivité pourra être effectuée en utilisant des molécules chirales.

Résumé :

Ce travail porte en premier lieu sur la caractérisation des argiles de Saïda brute et sodé par les méthodes physico-chimiques: DRX, fluorescence des rayons X, RMN ¹H et RMN ¹³C, en second lieu, étude des propriétés catalytiques de l'argile dans une réaction de condensation de type Knoevenagel sans solvant, à température ambiante et sous reflux à 80 °C, la structure de ces argiles est de type Nontronite (riche en Fe).

Les résultats sont prometteuses et d'autres applications catalytiques sont envisagées : greffage d'autres fonctions, sélectivité Etc.

المخلص :

يتضمن هذا العمل في المقام الأول تحليل الطين المتواجد بولاية سعيدة في الصورة الطبيعية والمعالج بالصودا بالطرق الفيزيائية الكيميائية : التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي والتحليل السيني وفي المقام الثاني دراسة الخواص التحفيزية للطين من خلال تفاعل التكاثف من نوع كنفناج ال (knoevenagle) بدون استعمال المذيب و في درجة الحرارة العادية وفي درجة 80° بالتراجع , الطين هو من نوع نوثرانيت (nontronite) (الغني بالحديد)

النتائج المتحصلة عليها مشجعة على متابعة الدراسة التحفيزية باستخدام وظائف عضوية أخرى , الانتقائية.... الخ.

Références bibliographiques :

- [1] A.Chauvel, G.Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C.R.Acad. Sci., 264,série D, 1969-1972 (1976)
- [2] Lepluard L., Nanocomposites epoxy/amine/ montmorillonite : Rôle des interaction sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux.
- [3] N.Jozja étude de matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. The de doctorat de l'université d'Orléans (2003).
- [4] A. Meunier, Clays, Edt Springer, 2003
- [5] M.Deribere, A.Esme, La bentonite, Dunod, Edition 2(1943)
- [6]M.Deribere, A.Esme, La bentonite/Les argiles colloïdales et leurs emplois. ED.Dunod (1941)
- [7] C.Abdelouahab, H.Ait Amar ? T.Z Obertenov et A. Gaid , Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. Analysis,16,292-299,(1988)
- [8] S.Caillere,S. Henin. Minéralogie des argiles, Masson 1954
- [9]D. Langmuir, Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, p. 600 (1997)
- [10] S.Caillere,S. Henin.,Rautaureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).
- [11] J.M. Adams and S. Evans, Determination of cation-exchange capacity (rayer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, dyfed, SY23NE,U.K. (24 April1978)
- [12] B.Frederic, prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. Thèse doctorat, Ecole Nationale des ponts et chaussées, Paris (2001)

- [13] Swartzen et Coll, surface and colloïde chemistry of clay. Chemical reviews vol. 74(3):385-400,(1974)
- [14] Georgeta Postole a, Biswajit Chowdhury ^{b,*}, Bikash Karmakar ^c, Kumari Pinki ^b, Julie Banerji ^c, Aline Auroux ^{a,*}
- [15] Lutz F.Tietze, Uwe Beifuss Comprehensive Organic Synthesis Volume2, Pages 341-394 (2010).
- [16] Georgeta Postole a, Biswajit Chowdhury ^{b,*}, Bikash Karmakar ^c, Kumari Pinki ^b, Julie Banerji ^c, Aline Auroux ^{a,*}
- [7] Lutz F.Tietze, Uwe Beifuss Comprehensive Organic Synthesis Volume2, Pages 341-394 (2010).
- [18] M.Duque, C.Allais, N.Isambert, T.Constantieux, and J.Rodriguez *Top Heterocycl Chem* (2010) 23 : 227-277
- [19] James Mc Nulty,* Jennifer A, Steere and sonja Wolf tetrahedron letters 39 (1998) 8013-8016
- [20] K. C. Majumdar*, Abu Taher, Krishanu Ray Tetrahedron Letters 50 (2009) 3889-3891
- [21] Mohit L. Deb and Pulak J.Bhuyan* Tetrahedron Letters 46 (2005) 6453-6456
- [22] Xiongfu Z a,1, E. Sau Man Lai a, R. M.Aranda b, K. Yeung a,* *Applied Catalysis A : General* 261 (2004) 109-118
- [23] Junfeng Huang, Stephen C. Bergmeier* *tetrahedron* 64 (2008) 6434-6439
- [24]Adjdir, M., T. Ali-Dahmane, et al. (2009). "The synthesis of Al-MCM-41 from volclay — A low-cost Al and Si source." *Applied Clay Science*46(2): 185-189.