



HAL
open science

Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux

Ahmed Ait Aghzzaf

► **To cite this version:**

Ahmed Ait Aghzzaf. Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0049 . tel-01750755

HAL Id: tel-01750755

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750755>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
U.F.R. : Sciences et technologies
Ecole doctorale : SESAMES
Formation doctorale : Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse
présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de l'université de Lorraine, Nancy
en Chimie
par **Ahmed AIT AGHZZAF**

**Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion
métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour
la protection des métaux**

Soutenue publiquement le 14 juin 2014

Membres du Jury :

- Rapporteurs : Prof. Edouardo RUIZ-HITZKY Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Espagne
Prof. Abdellah GUENBOUR Université Mohammed V Agdal, Rabat, Maroc
- Examineurs : Prof Jaques YVON Université de Lorraine, Nancy, France
Olivier Devos, Maître de Conférences HDR, Université de Bordeaux,
France
Prof. Mohamed HAMDANI, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc
Prof. Aziza KHALIL, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
Emmanuel ROCCA, Maître de Conférences HDR, Université de Lorraine,
Nancy, France
Prof. Benaissa RHOUTA, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc

Institut Jean Lamour – UMR 7198
Département 2 : Chimie et Physique des Solides et des Surfaces
Equipe 206: Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux
Faculté des Sciences et Technologies



UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH



UNIVERSITE DE LORRAINE
FACULTE DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES - NANCY

THÈSE en Cotutelle

présentée à la Faculté pour obtenir le grade de :

Docteur

CED : Sciences et Techniques

Spécialité : Chimie et Développement

**Argiles en tant que Réservoirs d’Inhibiteurs de Corrosion métallique issus
de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux
(ARIC)**

par : **Ahmed AIT AGHZZAF**

(Mastère : Sciences et Techniques des Matériaux)

Soutenue le 14 Juin 2014 devant la commission d’examen :

Président : Mohamed HAMDANI, PES, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc

Examineurs : Edouardo RUIZ-HITZKY , Professeur, Conseil Supérieur de Recherches
Scientifiques (CSIC), Madrid, Espagne

Abdellah GUENBOUR, PES, Université Mohamed V Agdal, Rabat,
Maroc

Jacques YVON, Professeur, Université de Lorraine, Nancy, France

Olivier DEVOS Maître de Conférences, Université de Bordeaux1,
France

Aziza KHALIL, PH, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc

Emmanuel ROCCA, Maître de Conférences, Université de Lorraine,
Nancy, France

Benaissa RHOUTA, PES, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc

Remerciements

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et qui ont fait de ces quatre années de thèse, une expérience unique et inoubliable. Tous les travaux de cette thèse, ont été financés en grande partie par le programme d'Action Intégrée Volubilis référencé (MA/12/173) en collaboration entre l'Université Cadi Ayyad, Marrakech et l'Université de Lorraine, Nancy. La partie expérimentale de ce travail de recherche a été réalisée entre le Laboratoire de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN), Faculté des Sciences et Techniques (FSTG), Université Cadi Ayyad Marrakech et L'Institut Jean Lamour (IJL), Université de Lorraine, Nancy. J'exprime ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux Directeurs de ces deux entités de recherches pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et à leurs personnels de m'avoir facilité la tâche de mener à bien mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier, Mr Benaïssa RHOUTA, Professeur à la FSTG, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Mr Emmanuel ROCCA, Maître de Conférences à l'Université de Lorraine, Nancy et Mme Aziza KHALIL, Professeur Habilitée à la FSTG, Université Cadi Ayyad, Marrakech qui ont dirigé avec dynamisme, abnégation et dévouement les travaux de ma thèse. Je les remercie vivement pour le choix du sujet de ma thèse, pour leur disponibilité tout au long de la période de la réalisation des mes travaux de thèse, des efforts qu'ils ont déployés dans la supervision du déroulement des manipulations, de leur contribution substantielle dans l'analyse et l'interprétation des résultats, des corrections du manuscrit, des encouragements et des conseils qu'ils n'ont cessés de me prodiguer.

Je remercie Monsieur Mohamed HAMDANI, Professeur à l'Université Ibn Zohr, Agadir Maroc d'avoir rapporté ce travail d'une part et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse d'autre part. J'adresse également mes vifs et sincères remerciements à Messieurs Edouardo RUIZ-HITZKY, Professeur au Conseil Supérieur de Recherches Scientifiques (CSIC), Madrid, Espagne et Abdellah GUENBOUR, Professeur à l'Université Mohamed V Agdal, Rabat, Maroc, pour avoir analysé et évalué ce travail et d'avoir établi leurs rapports, et ce malgré leurs nombreuses occupations. J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur Jaques YVON, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, France et Monsieur Olivier DEVOS, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I, France pour avoir participé à ce jury en qualité d'examineurs.

Je voudrais remercier Mme Céline CAILLET, Ingénieure de recherche au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, pour les mesures électrocinétiques (potentiel zêta).

Mes Sincères remerciements vont aussi à Messieurs Jean STEINMETZ, Moulay Youssef ELAZHARI et Abdelmajid ELAOUUMARI pour l'aide et le soutien qu'ils n'ont cessés de me prodiguer tout le long de la préparation de ma thèse. Mes remerciements vont également à mes amis du travail Abdelkabir, Omar, Ali et Mohamed.

Enfin, je terminerai en remerciant ma femme qui m'a soutenu et supporté durant toutes ces années de thèse. Je voudrais qu'elle sache que cette thèse est en quelque sorte la sienne. Je remercie également mes parents, ma belle mère, mes frères et mes sœurs qui m'ont encouragé, aidé et soutenu.

Je souhaite dédier ce travail à la mémoire de ma grand-mère.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
Chapitre I : Revue bibliographique	5
I.1. Les argiles	6
I.1.1 Définitions	6
I.1.2 Classification des argiles.....	7
I.1.3 Les smectites.....	8
I.1.3.1 Définition.....	8
I.1.3.2 Description structurale.....	9
I.1.3.3 Organisation texturale des smectites.....	12
I.1.3.4 Différents espaces poreux.....	13
I.1.4 Les argiles fibreuses.....	14
I.1.5 Propriétés physicochimiques des phyllosilicates 2 :1.....	16
I.1.5.1 Surface spécifique.....	16
I.1.5.2 Charge électrique des smectites.....	17
a- Charge permanente du feuillet.....	17
b- Charge de bord.....	17
I.1.5.3 Capacité d'échange cationique (CEC).....	18
a- Définition.....	18
b- Origine de la CEC.....	18
I.1.5.4 Hydratation des smectites.....	19
I.1.6. Fonctionnalisation des smectites et des argiles fibreuses.....	20
I.1.6.1. Interaction des smectites avec des substances organiques.....	20
I.1.6.2 Intercalation des cations organiques.....	21
I.1.6.3 Interaction entre l'argile fibreuse et les substances organiques.....	24
I.1.6.4 Greffage des substances organiques.....	24
I.1.7 Nanocomposite minéral argileux- polymère.....	26

I.2 Protection contre la corrosion.....	27
I.2.1 Généralités.....	27
I.2.2 Moyens de protection contre la corrosion.....	28
I.2.3 Les inhibiteurs de la corrosion.....	30
I.2.3.1 Définitions.....	30
I.2.3.2 Classification des inhibiteurs de corrosion.....	30
I.2.3.3 Acides carboxyliques linéaires saturés à longues chaînes.....	32
I.2.3.4 Cations métalliques.....	34
I.2.3.5 Les inhibiteurs de corrosion dans les revêtements organiques.....	36
a- Les chromates.....	38
b- Dihydrogénotriphosphate d'aluminium.....	39
c- Molybdates.....	39
d- Les silicates.....	39
e- Silice échangée par le calcium.....	40
f- Les nouveaux inhibiteurs de corrosions à base des composés lamellaires.....	40
I.3 Conclusion.....	41
Références bibliographiques.....	43
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....	54
II.1 Matériaux.....	55
II.1.1 Localisation et quelques propriétés de la beidellite et de la palygorskite.....	55
II.1.2 Purification des argiles.....	57
II.1.3 Modifications du minéral argileux beidellite (Na^+ -BDT).....	60
II.1.3.1 Intercalation d'ions de calcium.....	60
II.1.3.2 Intercalation du biopolymère de chitosan.....	61
II.1.4 Modification de l'argile fibreuse: la palygorskite.....	62
II.1.4.1 Greffage de l'APTES sur la palygorskite.....	62
II.1.4.2 Adsorption de l'acide heptanoïque sur la palygorskite greffée l'APTES.....	63
a- Plan d'expérience.....	63
b- Étude cinétique de l'adsorption de l'acide heptanoïque palygorskite greffée.....	65
II.1.5 Préparation des électrodes métalliques.....	65
II.1.5.1 Électrodes sans revêtement de peinture.....	65
II.1.5.2 Électrodes pour revêtement de peinture.....	66

II.1.6 Préparation des peintures et leurs applications.....	66
II.2 Méthodes de caractérisation des matériaux.....	67
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	67
II.2.2 La Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF).....	67
II.2.3 Thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse (TG-SM).....	68
II.2.4 Thermogravimétrie couplée au générateur d'humidité (TG-CGH).....	68
II.2.5 Potentiel zêta	69
II.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	70
II.2.7 Spectroscopie d'absorption atomique.....	71
II.2.8 Analyse carbone – soufre.....	73
II.2.9 Titrage acido-basique.....	73
II.2.10 Techniques de caractérisations électrochimiques.....	75
II.2.10.1 Description des cellules électrochimiques.....	75
II.2.10.2 Suivi du potentiel de corrosion.....	77
II.2.10.3 Polarisation $i = f(E)$	77
II.2.10.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	78
a- Principe.....	78
b- Impédance des différents phénomènes se produisant à l'interface.....	78
électrode/électrolyte	
c- Modélisation.....	80
Références bibliographiques.....	81
Chapitre III : Microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion à base.....	83
de la beidellite et de la palygorskite	
III.1 La Beidellite avant et après modifications.....	84
III.1.1 Caractérisation de l'argile brute (BDT).....	84
III.1.2 Caractérisation de la fraction argileuse homoionisée Na^+ -BDT.....	89
III.1.2.1 Diffraction des rayons X.....	89
III.1.2.2 Microscopie électronique à balayage.....	91
III.1.2.3 Thermogravimétrie couplée à la spectroscopie.....	91
III.1.3 Caractérisation de la beidellite calcique Ca^{2+} -BDT.....	92
III.1.3.1 Diffraction des rayons X.....	92
III.1.3.2 Étude de l'hydratation de la beidellite calcique et sodique.....	93
III.1.3.3 Microscopie électronique à balayage.....	96
III.1.4 Caractérisations du nanocomposite C_7^- -CHT-BDT.....	96

III.1.4.1	Caractérisations structurales du nanocomposite C ₇ ⁻ -CTS-BDT.....	97
III.1.4.2	Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	101
III.1.4.3	Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse	103
	a- Chitosan.....	103
	b- Nanocomposite C ₇ ⁻ -CTS-BDT.....	105
III.1.5	Conclusion.....	106
III.2	Caractérisation de la palygorskite	107
III.2.1	Microstructure et structure cristallographique.....	107
III.2.2	Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier.....	109
III.2.3	Analyse thermogravimétrique.....	111
III.2.4	Caractérisation de la palygorskite modifiée par greffage de l'APTES.....	112
	III.2.4.1 Diffraction des rayons X.....	113
	III.2.4.2 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier.....	114
	III.2.4.3 Mesure du potentiel Zêta.....	115
	III.2.4.4 Analyse thermique couplée à la spectroscopie de masse.....	119
	III.2.4.5 Dosage du carbone et détermination du taux de greffage de l'APTES sur la palygorskite	121
III.2.5	Adsorption de l'acide heptanoïque sur la palygorskite.....	123
	III.2.5.1 Modélisation de l'adsorption.....	124
	III.2.5.2 Cinétique de l'adsorption de HC ₇ sur Na ⁺ -Pal et APTES-Pal.....	126
III.2.4	Conclusion.....	128
	Références bibliographiques.....	129
	Chapitre IV : Étude de l'effet inhibiteur des minéraux argileux modifiés sur le zinc et l'acier doux.....	134
IV.1	Comportement en corrosion du zinc en présence de beidellites modifiées.....	135
IV.1.1	Étude des beidellites en milieu NaCl.....	135
	IV.1.1.1 Comportement électrochimique au potentiel de corrosion.....	136
	IV.1.1.2 Comportement potentiodynamique.....	141
	IV.1.1.3 Caractérisation des produits de corrosion.....	142
	IV.1.1.4 Mécanisme d'actions des argiles modifiées : relargage et inhibition...	145
IV.1.2	Conclusion.....	146

IV.2 Acier électrozingué peint par un revêtement organique chargé.....	147
IV.2.1 Description des diagrammes d'impédance.....	158
IV.2.2 Modélisation des résultats par un circuit électrique équivalent.....	153
IV.2.3 Bilan.....	159
IV.3 Étude électrochimique sur acier doux et acier doux revêtu.....	161
IV.3.1 Effet inhibiteur de la palygorskite fonctionnalisée sur acier doux.....	161
IV.3.1.1 Potentiel de corrosion.....	161
IV.3.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	162
IV.3.1.3 Comportement potentiodynamique	165
IV.3.1.4 Caractérisation des produits de corrosion.....	165
IV.3.2. Comportement électrochimique de l'acier doux revêtu par résine.....	167
alkyde en phase organique chargé par palygorskite modifiée	
IV.3.2.1 Analyse électrochimique par spectroscopie d'impédance.....	167
électrochimique	
IV.3.2.2 Étude des variations des différents paramètres en fonction.....	171
du temps d'immersion	
IV.3.3 Bilan : mécanisme d'action de la palygorskite modifiée.....	176
Références bibliographiques.....	178
Conclusion générale et perspectives.....	182

Annexe

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que l'homme a réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. La corrosion est de plus en plus perçue comme une préoccupation permanente et commune dans plusieurs secteurs industriels aussi bien au Maroc que d'autres pays. C'est donc un ennemi industriel redoutable qui cause la détérioration des équipements et des installations. La gravité du phénomène n'est plus à démontrer. En effet, les pertes résultantes chaque année de la corrosion sont estimées à des centaines de milliards de dollars. Généralement, les experts évaluent le coût de la corrosion de 3 à 5% du PIB, selon les pays. Par exemple, en France, le Centre Français de l'Anticorrosion, CEFACOR évalue les pertes économiques générées par la corrosion à 28 milliards d'euros chaque année[1]. Au Maroc, une étude de COMACAC (Confédération Marocaine pour la Certification en Anti-Corrosion) estime la charge de la lutte contre la corrosion à 5% du PIB national [2]. Pour l'économie américaine seule, le coût en 1998 de corrosion a été évalué à 275,7 milliards \$ / an [3]. Ces pertes économiques sont provoquées par les interruptions de production, accidents et réparations. Pour l'industrie du transport maritime des États-Unis, les coûts annuels liés à la corrosion sont estimés à 2,7 milliards de dollars[3]. Les statistiques montrent que 90 % des pannes de navires sont attribuées à la corrosion [3]. Un coût qui va croissant d'autant plus que le phénomène n'épargne aucun secteur de l'économie: l'industrie chimique, l'énergie, le transport, l'agroalimentaire, le bâtiment, l'environnement. Ce coût énorme de la corrosion alerte les scientifiques à développer des techniques de protection des métaux contre la corrosion.

Parmi les moyens utilisés est le revêtement des métaux par des peintures qui contiennent des pigments anticorrosion appelés aussi inhibiteurs de corrosion. Les pigments anticorrosion donnant une bonne protection sont à base des chromates. Cependant, ces derniers ont montré des effets nocifs aussi bien sur l'environnement que sur la santé humaine du fait qu'ils sont considérés comme cancérogènes[4]. Pour ces raisons, au cours de ces dernières années, les travaux de recherches sont concentrés sur l'étude de nouvelles familles d'inhibiteurs de corrosion respectueuses de l'environnement et de la santé humaine, à base de phosphates (phosphate de zinc, dihydrogénotriphosphate d'aluminium...), d'amines, ou d'acides carboxyliques[5-9]. L'effet inhibiteur de ces composés est assuré par leurs groupes fonctionnels (-POOH, -NH₂, -COOH, ...) qui forment de liaison fortes avec les cations métalliques ou le substrat métallique.

Toutefois, les sites fonctionnels de ces inhibiteurs de corrosion peuvent réagir avec les résines polymères composant le revêtement; ce qui entrave leur diffusion vers le métal, ou ils peuvent subir une libération non contrôlée dans l'environnement.

Pour y remédier, les recherches se sont focalisées récemment sur l'utilisation de composés servant de microréservoirs d'inhibiteurs pouvant être libérés au contact d'un milieu agressif ou lors d'un changement d'environnement dû à un phénomène de corrosion. Parmi les matériaux utilisés comme supports, on peut citer les hydroxydes doubles lamellaires, ou les minéraux argileux, Ces derniers, en l'occurrence la famille des smectites et des minéraux fibreux, sont très récemment devenus à cet égard des candidats potentiels en raison de leur structure lamellaires, leurs propriétés d'échange cationiques et/ou de leur densité élevée en sites silanol qui permettent des fonctionnalisations de surface.

L'intérêt des minéraux argileux est multiple :

- Ce sont des ressources minérales naturelles très abondantes notamment au Maroc.
- Ce sont des composés déjà utilisés dans les peintures comme charge minérale pour ajuster la rhéologie des peintures liquides ou les caractéristiques mécaniques du film sec.

Notre étude a pour but de développer des nouvelles formulations d'inhibiteurs de corrosion à base de ces matériaux naturels d'origine marocaine.

L'objectif est de former des réservoirs de taille micrométrique pour des ions très connus par leur effet inhibiteur de la corrosion métallique. Ces microréservoirs devront assurer une protection longue durée contre la corrosion en fonction de leur microstructure, de leur capacité à libérer les composés inhibiteurs et de leur propriété de fixer les ions moteurs de la corrosion (Cl^- , OH^- , H_3O^+ ...).

Deux types de minéraux argileux d'origine marocaine, beidellite et palygorskite, seront utilisés, et différent à la fois par leur structure cristallographie et composition, et par leur morphologie.

Les nouvelles charges argileuses sont fonctionnalisées :

- Soit par réaction d'intercalation directe de composés cationiques, ou par intercalation de composés anioniques via le biopolymère chitosane (CTS) dans l'espace interfoliaire du minéral smectite de type beidellite (BDT)
- Soit par greffage de composés de type silane sur les fonctions de surfaces du minéral argileux fibreux: la palygorskite (Pal). Dans ce cas, l'agent de greffage utilisé sera l'alkoxysilane : 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

Les inhibiteurs de corrosion seront soit des cations métalliques, Ca^{2+} , Ce^{3+} ou des composés anioniques tels que l'ion heptanoate $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO}^-$. L'action inhibitrice des composés préparés sera évaluée à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires (mesure du potentiel de corrosion, courbes de polarisation) et dynamiques (spectroscopie d'impédance électrochimique). Les performances des revêtements organiques contenant ces microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion seront comparées à celles de l'inhibiteur de corrosion commercialement connu sous le nom de Dihydrogénotriphosphate d'aluminium (TPA) par le biais de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce mémoire de thèse s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique ayant trait aux minéraux argileux, plus précisément les structures et les propriétés physico-chimiques des smectites et des argiles fibreuses, et aux inhibiteurs de corrosion utilisés dans le domaine des peintures.
- Le deuxième chapitre décrit les méthodes de préparations des différents matériaux et les techniques expérimentales et d'analyses utilisées dans ce travail.
- La caractérisation des argiles brutes, purifiées et modifiées par intercalation et greffage, ainsi que l'étude de l'adsorption de l'acide heptanoïque sur la palygorskite modifiée par l'alkoxysilane, constituent le troisième chapitre.
- Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude des propriétés inhibitrices des charges préparées, en les utilisant directement sur le zinc et l'acier doux, ainsi que leur dispersion dans des résines organiques.

Références bibliographiques :

- [1] M. Mehanna, Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*, université de Toulouse, (2009).
- [2] A. Jafry, L'OCP part en guerre contre la corrosion, *L'Economiste*, Maroc, N° 2159 (2005).
- [3] K. De Baere, H. Verstraelen, P. Rigo, S. Van Passel, S. Lenaerts, G. Potters, Reducing the cost of ballast tank corrosion: an economic modeling approach, *Marine Structures* 32 (2013) 136-152.
- [4] International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans and their Supplements: Chromium, Nickel and Welding, vol. 49, (1990) 49
- [5] S. Jacques, E. Rocca, M.J. Stebe, J. Steinmetz, "Carboxylation" coating on zinc: A chemical conversion in organized molecular systems containing carboxylic acid, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3878-3885.
- [6] E. Rocca, J. Steinmetz, Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium, *Corrosion Science* 43 (2001) 891-902.
- [7] R. Naderi, M.M. Attar, The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in Protective Performance and cathodic disbondment of epoxy coating, *Corrosion Science* 52 (2010) 1291-1296.
- [8] D. Gelman, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Copper corrosion mitigation by binary inhibitor compositions of potassium sorbate and benzotriazole, *Corrosion Science* 82 (2014) 271-279.
- [9] X. Lu, Y. Zuo, X. Zhao, Y. Tang, The influence of aluminum tri-polyphosphate on the protective behavior of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy, *Electrochimica Acta* 93 (2013) 53-64.

Chapitre I
Revue bibliographique

Dans ce premier chapitre, nous ferons une synthèse bibliographique sur les différents volets abordés dans ce travail de thèse. Ce dernier se présentera en deux grandes parties dont la première est consacrée aux minéraux argileux en mettant l'accent particulièrement sur les smectites et les argiles fibreuses, la description de leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques et leur modification et/ou fonctionnalisation chimique par des substances organiques (tensioactifs, polymères, alcoxysilanes) selon des réactions d'échanges cationiques (intercalation) ou de greffage. Quant à la deuxième partie, elle est axée sur les moyens de protection des métaux contre la corrosion, plus particulièrement sur les inhibiteurs de corrosion. Cette partie permet de mettre en exergue des alternatives écologiques et efficaces dans le domaine des inhibiteurs de corrosion, destinés à être incorporés dans des revêtements organiques, qui doivent remplir deux critères : solubilité et faible réactivité. La réponse à ces enjeux réside dans le développement d'une nouvelle famille d'inhibiteurs à base d'acides carboxyliques saturés à longues chaînes, de cations métalliques et de minéraux argileux naturels, en l'occurrence ceux d'origine marocaine.

I.1. Les argiles

I.1.1. Définitions

Le mot argile vient du grec Argilos dérivé d'argos qui veut dire blanc. Les argiles, en général, sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagréments physique et mécanique puis par altération chimique. Selon Eslinger et Peaver [1], les argiles sont des particules de phyllosilicates dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres. Ces particules appelées aussi minéraux argileux sont les responsables des propriétés physicochimiques des argiles, telles que l'aptitude au gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption [2]. La fraction fine de l'argile ($< 2\mu\text{m}$) contient souvent des minéraux non phyllosilicates (carbonates, quartz, feldspaths composés minéraux amorphes sous forme d'oxyde ou hydroxyde de fer et d'aluminium). Ces derniers constituent des minéraux dits accessoires ou associés aux minéraux argileux. Les minéraux argileux sont liés entre eux par des liaisons de natures très diverses, en formant des agrégats de tailles beaucoup plus grande [2].

Le caractère argileux des minéraux est lié à quatre critères [3] :

- division : les minéraux doivent se présenter à l'état de particules de très petite taille, inférieure à $2\mu\text{m}$.
- faciès : leurs particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité. Cette forme favorise également le piégeage de molécules, en particulier de l'eau.
- dispersion : leur dispersion dans l'eau constitue des suspensions colloïdales plus ou moins stables.
- dimension : ce sont des phyllosilicates dont au moins une dimension est d'ordre nanométrique.

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates dont l'élément de base constituant la structure est un feuillet bidimensionnel silicaté. Le feuillet phyllosilicaté est constitué d'un empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). Les tétraèdres, formant la couche tétraédrique, sont composés d'un atome de silicium au centre relié à quatre atomes d'oxygène aux sommets (Figure I.1a), les trois formant la base (O_b) sont partagés avec les tétraèdres contigus alors que l'oxygène au sommet dit apical (O_a) est partagé avec un octaèdre. Les octaèdres, dont l'adjonction constitue la couche octaédrique, comportent un cation au centre

qui peut être l'aluminium et/ou le magnésium et/ou le fer, ... et des atomes d'oxygène ou d'hydroxyle ou de fluorure aux sommets (Figure I.1b). En fonction du nombre des couches tétraédriques et/ou octaédriques empilées, et donc selon l'épaisseur du feuillet, on distingue différentes classes de minéraux argileux.

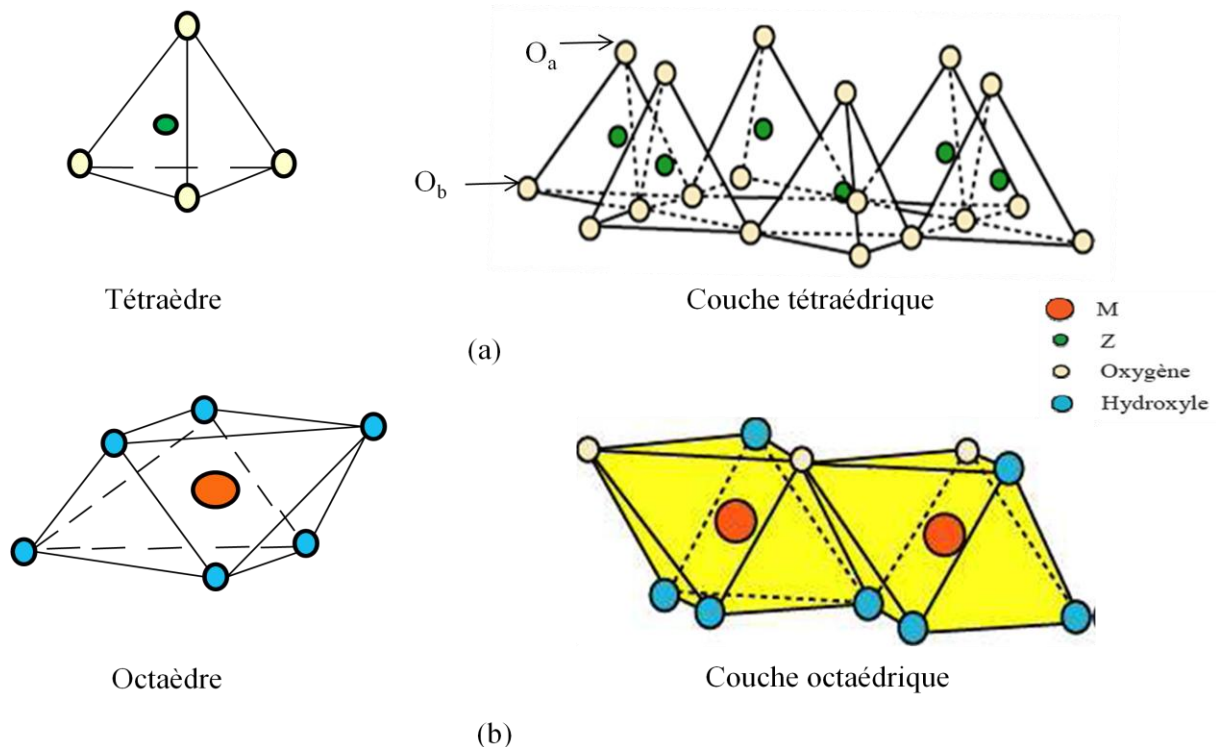


Figure I.1 : Représentation a) d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique et b) d'un octaèdre et d'une couche octaédrique

I.1.2 Classification des argiles

Les travaux de l'Association Internationale Pour l'Étude des Argiles (AIPEA) (1966-1972) [2] et ceux de Pédro [3] ont permis de classer les minéraux argileux selon le nombre des couches constituant le feuillet. On distingue ainsi trois familles :

- Minéraux de type 1:1 ou (T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Ce type d'empilement caractérise le groupe de la kaolinite (Figure I.2a).

- Minéraux de type 2:1 ou (T-O-T)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques prenant en sandwich une couche octaédrique. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites, de l'illite et des micas (Figure I.2b).

- Minéraux de type 2:1:1 ou (T-O-T-O)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T entre lesquels réside une couche octaédrique qualifiée de ce fait interfoliaire. A ce type correspond le groupe de chlorite (Figure I.2c). Parmi toutes ces classes de minéraux argileux, nos travaux ont particulièrement mis en jeu des minéraux de types smectites et fibreux dont nous détaillons ci-après la description.

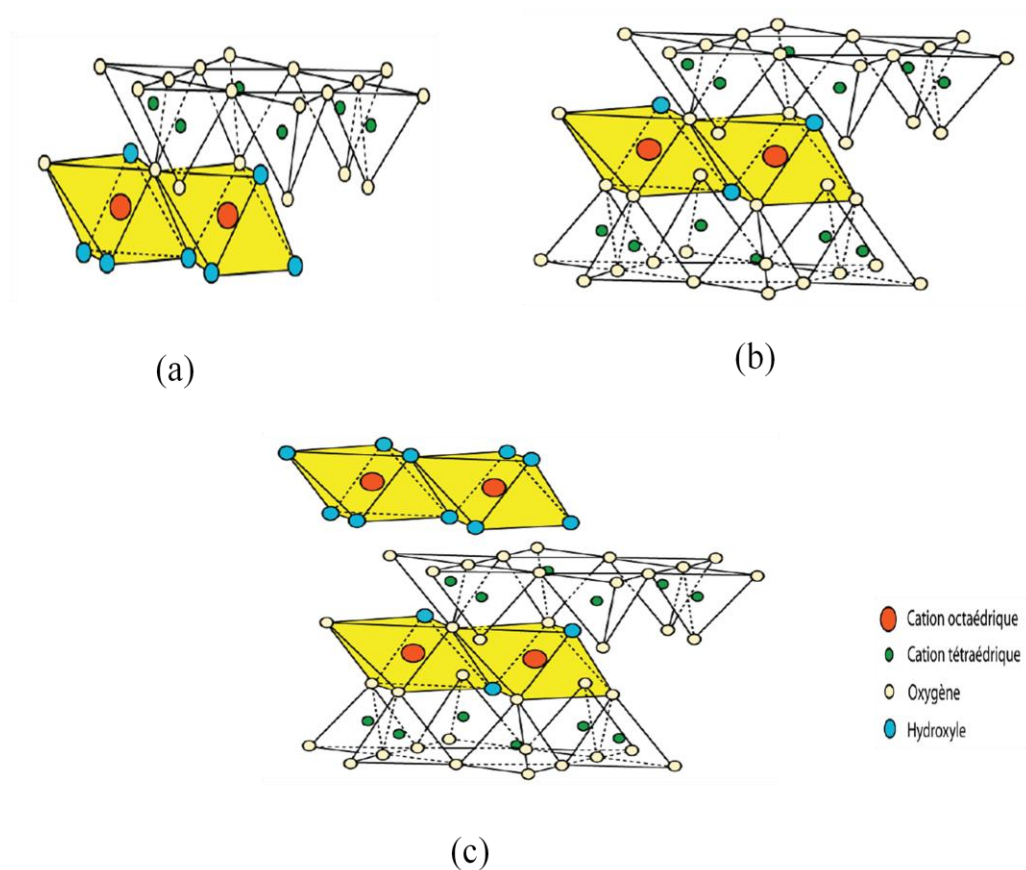


Figure I.2 : Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates, a) feuillet de type 1:1, b) feuillet de type 2:1 et c) feuillet de type 2:1 avec une couche brucitique ou gibbsitique [2]

I.1.3 Les smectites

I.1.3.1 Description structurale

Le terme smectites provient du terme grec (smectos) qui veut dire savon. D'ailleurs la saponite est la première argile qui a été décrite comme smectite [4]. Les smectites sont des phyllosilicates dont le feuillet est de type 2:1. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre [5], avec une extension latérale pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres (Figure I.3).

Les ions octaédriques sont coordonnés aux oxygènes apicaux O_a , partagés avec la couche tétraédrique, et aux hydroxyles OH (notés O_{Oct}), engendrés par la protonation des oxygènes non partagés, selon deux topologies différentes: cis ou trans (Figure I.3).

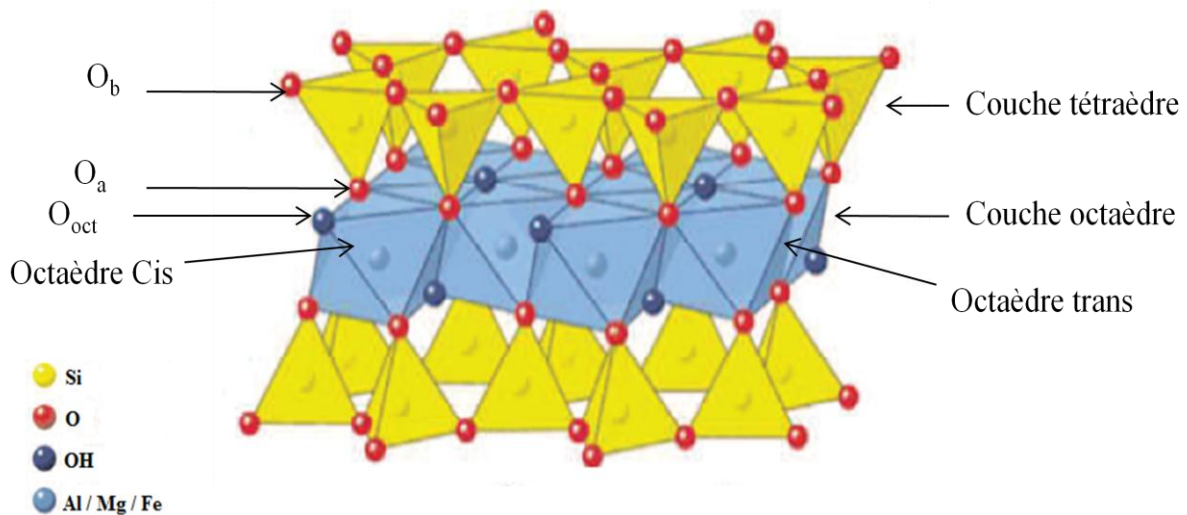


Figure I.3 : Représentation du feuillet de phyllosilicate 2:1 de type Smectite

La maille élémentaire (a,b) du feuillet 2:1 est composée de 8 sites tétraédriques (4 en haut et 4 en bas) et de 6 sites octaédriques. Lorsque tous les six sites octaédriques par maille (ou 3 sites par demi-maille) sont occupés, le feuillet du minéral argileux est dit trioctaédrique (Figure I.4a); c'est le cas de l'occupation par l'ion divalent Mg^{2+} . En revanche, quand seulement 4 des 6 sites octaédriques par maille (2 par demi-maille) sont occupés, le feuillet du minéral argileux est dit dioctaédrique (Figure I.4b); tel est le cas de l'occupation par des ions trivalents tels que Al^{3+} ou Fe^{3+} .

Pour les feuillets tri-octaédriques, un hydroxyle (OH) est partagé entre 3 ions divalents occupant trois positions octaédriques contigües et on les note ainsi par M^{2+}_3OH (soit pour Mg: Mg_3OH). En revanche, pour les feuillets dioctaédriques, un hydroxyle (OH) est partagé par deux ions trivalents occupant deux positions contigües et on les note par conséquent M^{3+}_2OH .

(soient Al_2OH ou Fe_2OH pour Al et Fe respectivement). Les smectites di et tri-octaédriques sont regroupées dans le tableau I.1

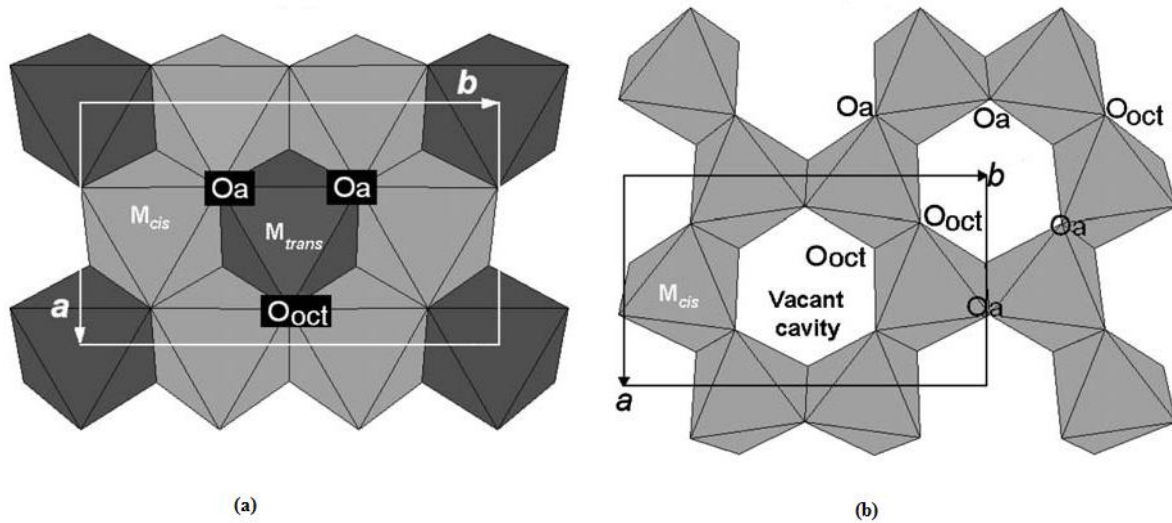


Figure I.4 : Couches trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b) [2]

Tableau I.1 : les principaux minéraux de la famille des smectites

	Diocétaédrique	Trioctaédrique
Smectite	Montmorillonite $\text{M}^+_y(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)(\text{Si})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Hectorite – Stevensite $\text{M}^+_y(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)(\text{Si})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
	Beidellite / Nontronite $\text{M}^+_y(\text{Al}_4/\text{Fe}_4)(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Saponite $(\text{Mg}_6)(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Le feuillet des smectites est chargé négativement en raison des substitutions isomorphiques au sein des couches tétraédriques et/ou octaédriques d'un cation par un cation de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} . Le taux de ce déficit de charge positive dans les smectites est modéré allant de 0,2 à 0,6 par maille [6]. L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations appelés cations

compensateurs. Ces derniers se logent dans les espaces entre les feuillets (espaces interfoliaires). Les cations qu'on trouve le plus souvent à l'état naturel (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) sont échangeables. Dans le cas idéal, les beidellites et les nontronites sont caractérisées par un déficit de charge principalement dans la couche tétraédrique (substitution du Si^{4+} par Al^{3+}), alors que les montmorillonites présentent un déficit de charge prédominant dans la couche octaédrique (substitution de Al^{3+} par Mg^{2+}). Naturellement, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charge tétraédriques et octaédriques et selon le degré de ce déficit dans chacune des deux types de deux couches qu'une smectite dioctaédrique peut être attribuée à une montmorillonite ou à une beidellite.

La représentation schématique de la montmorillonite, qui correspond au minéral le plus utilisé et étudié parmi les smectites, est décrite par la figure I.5.

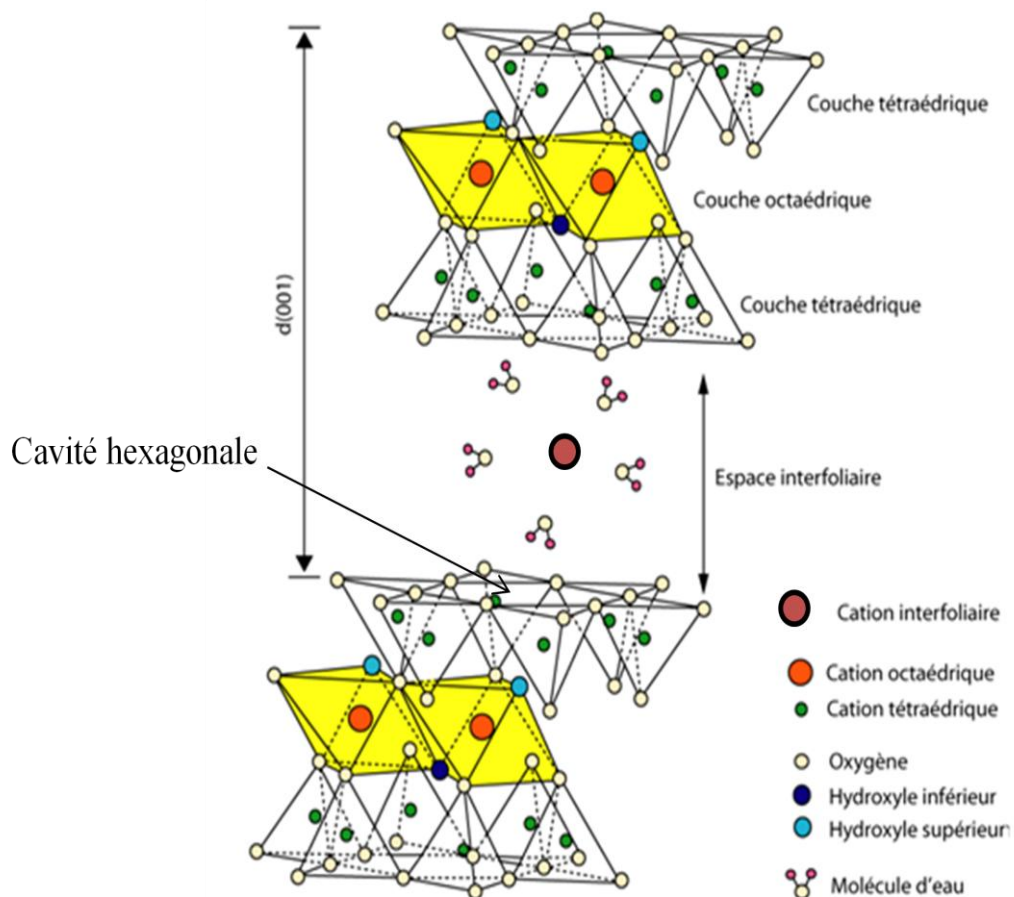


Figure I.5 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [7]

Les smectites sont très utilisées dans différents domaines industriels grâce à leurs propriétés physicochimiques intéressantes parmi lesquelles on cite :

- particules de taille colloïdale,
- haut degré de désordre d'empilement des couches,
- grande surface spécifique,
- charge moyenne du feuillet (0.2 à 0.6),
- grande capacité d'échange de cations qui est peu dépendante du pH ambiant,
- faible capacité d'échange d'anions dépendante du pH,
- espace interfoliaire variable en fonction de l'humidité ambiante,
- possibilité d'intercaler différents types de substances chimiques, y compris les composés organiques et les macromolécules,
- possibilité d'être exfolié en feuillets individuels.

I.1.3.2 Organisation texturale des smectites

La phase solide du minéral argileux peut être décrite en général à partir de trois unités structurales et de leur arrangement: feuillet (15 – 25 Å), particule (200 - 1500Å) et agrégat (1,5 – 16 µm) [8]. La figure I.6 représente des schémas simplifiés de l'unité de base (couche 2:1), du feuillet et de particule. La première unité structurale de base est le feuillet. Ce dernier sous forme de plaquette d'extension latérale de 1 nm et qui peut aller jusqu'à 1 µm. Cette anisotropie confère aux smectites une certaine souplesse. L'assemblage des feuillets sous un empilement parallèle au plan de base, forme ce qu'on appelle la particule. La cohésion entre les feuillets est assurée par des forces électrostatiques. Le nombre de feuillets par particule peut varier de cinq à dix. La distance séparant les feuillets (espace interfoliaire) dépend, à la fois, de la nature des cations compensateurs de charge et de leurs degrés d'hydratation. L'agrégat est un assemblage désordonné de particules dont la forme et la dimension sont variables. Les agrégats sont plus ou moins denses selon la texture et le nombre de particules. L'agencement des particules se fait selon les différents modes : bord – bord, face – face et bord – face [9]. L'association des agrégats conduit à des morphologies différentes, comme des plaques, lattes ou fibres.

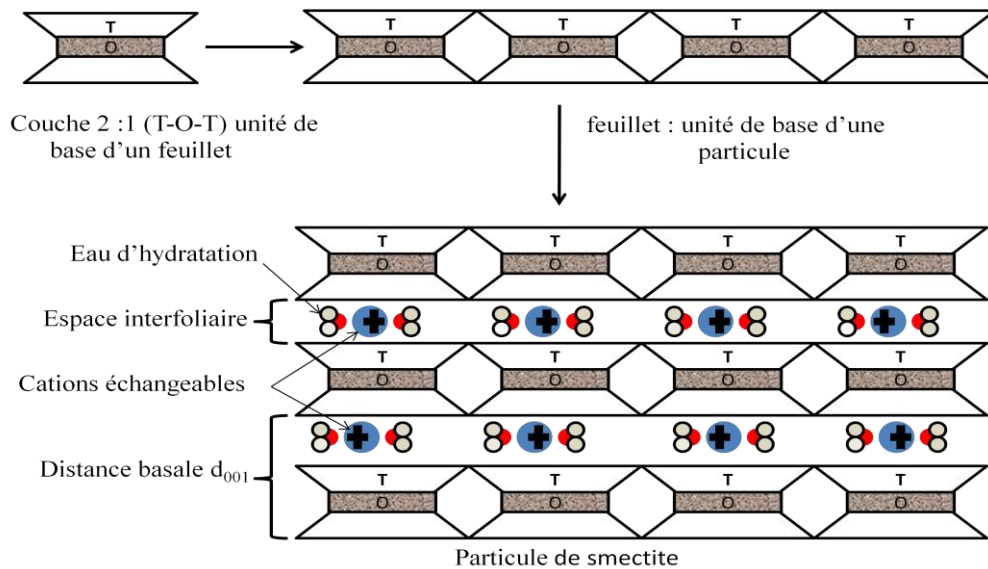


Figure I.6 : Schémas simplifiés d'une couche 2 :1, d'un feuillet et d'une particule

I.1.3.3 Différents espaces poreux

La porosité est une caractéristique fondamentale des phyllosilicates, particulièrement des smectites. Cette propriété joue en général un rôle très important dans le phénomène d'adsorption et particulièrement dans l'hydratation. Touret et col [8] ont décrit l'existence de plusieurs types d'espace (pores) liés à l'organisation de la phase solide. Les pores ont des tailles et formes variées. En conséquence, on distingue des pores interfoliaires, interparticulaires et interagrégats (Figure I.7).

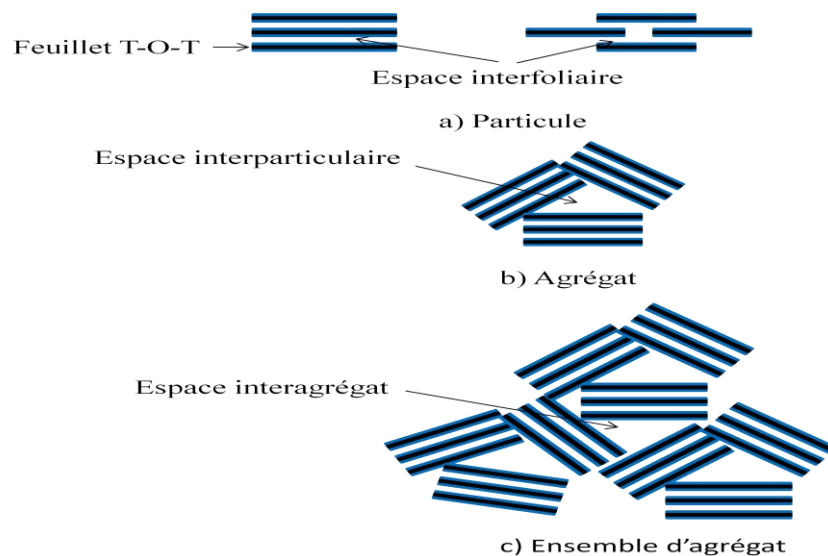


Figure I.7 : Les différents types d'espaces poreux : a) l'interfoliaire, b) l'interparticulaire et c) l'interagrégats [2]

I.1.4 Les argiles fibreuses

La famille des argiles fibreuses se compose de deux types de minéraux: la sépiolite et la palygorskite qui diffèrent par leurs compositions chimiques et leurs données cristallographiques (paramètres de maille, ...) [10, 11]. Nous nous limiterons à la description de la palygorskite de fait que notre étude a porté sur ce minéral argileux.

La palygorskite, du nom industriel l'attapulgite, est un phyllosilicate qui peut être considéré comme appartenant à la famille 2 :1. Ce minéral argileux fibreux se distingue des autres phyllosilicates 2 :1 par sa structure en "pseudo-feuillets" ou "briques creuses". Par différence aux autres phyllosilicates 2:1, les feuillets T-O-T sont discontinus dans une direction parallèle à l'allongement, déterminant ainsi des rubans dont la croissance est limitée à une dimension. La palygorskite est composée de feuillet tétraédrique (T) continu, dont lequel les oxygènes apicaux sont alternativement inversés et pointés dans des directions opposées et liés à une couche octaédrique (O), qui forme les rubans allongés dans la direction de l'axe c [12] (Figure I.8a). Les rubans (TOT) ont une longueur moyenne de 1,79 nm le long de l'axe b [2] et sont liés entre eux par des ponts Si-O-Si. Le ruban octaédrique est constitué de cinq sites M_1 deux sites M_2 coordonnés à deux groupes hydroxyles et deux autres M_3 situés sur les arrêtes coordonnées aux molécules d'eau zéolitique (Figure I.8b) 1c. Les canaux rectangulaires de dimension $3,7 \text{ \AA} \times 6,4 \text{ \AA}$ [13] lient les rubans 2 :1 et s'étendent dans la direction de la fibre. En raison de la discontinuité des feuillets, des groupes silanol (Si-OH) sont présentés à la surface externe des particules situées sur les bords des canaux (Figure I.8a) [14]. Cette structure crée des espaces vides qui sont remplis par l'eau liée, l'eau zéolitique et par des cations interchangeables [2, 15]. La formule chimique théorique proposée par Bradley [16] $[\text{Mg}_5 \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ correspond à une palygorskite idéale et purement magnésienne et donc trioctaédrique. Néanmoins, l'analyse chimique a montré que les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} et Al^{3+} . La palygorskite correspond à un ruban de cinq octaèdres. Leur maille cristalline monoclinique ou orthorhombique renferme 2 motifs de composition: $[\text{Si}_8 (\text{Mg}, \text{Al})_5 \text{O}_{20} (\text{OH})_2 (\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ dans laquelle OH_2 et H_2O représentent respectivement, l'eau liée aux ions Mg^{2+} de bords et l'eau zéolitique. Caillère et Henin ont pu quantifier les différents types d'eau de palygorskites de différentes provenances par analyse thermogravimétrique (Tableau I.2) [17]. La structure, la morphologie et les différentes dimensions des rubans et des canaux de la palygorskite sont présentées dans la figure I.8. Comme les smectites, les argiles fibreuses ont une capacité d'échange cationique due au déficit de charges positives au niveau du feuillet qui varie de 5 à 30 méq /100 g pour

des échantillons relativement purs [18, 19]. Les cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , et K^+ sont en général, les ions compensateurs de charge dans la palygorskite et ils se localisent dans les canaux.

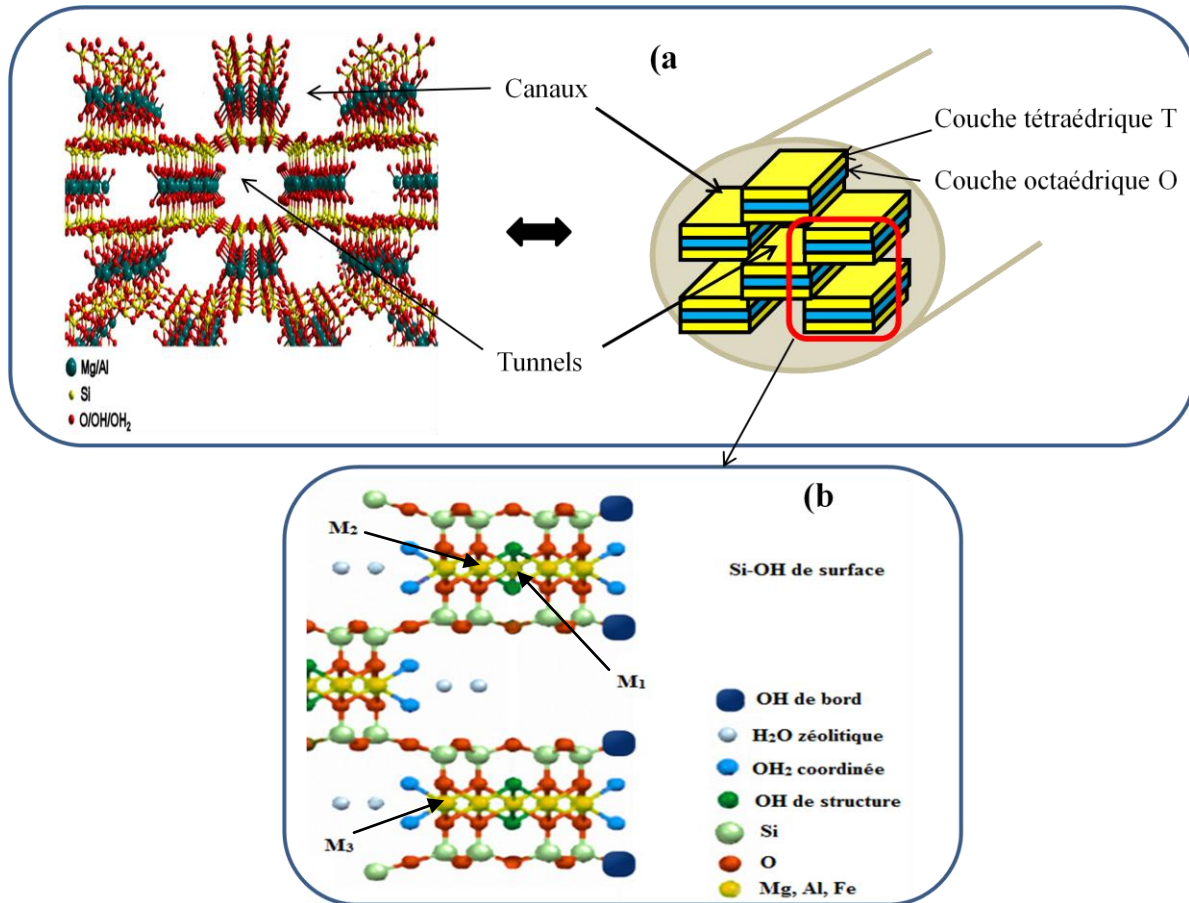


Figure 1.8 : a) Représentation de la structure de la palygorskite et b) projection sur le plan (001)

Tableau I.2 : Pertes de masse en eau de palygorskite de différentes origines [17]

Type d'eau	Attapulgu, Ga,USA	Tafraoute Maroc	Palygorskite idéale
Eau zéolitique <200°C	10.8	8	8.6
Eau liée 250-400°C	3.6	4	8
Eau correspondant à la déhydroxylation ≥400°C	4.2	6.2	2.15
Total	18.6	18.2	19.3

I.1.5 Propriétés physicochimiques des phyllosilicates 2 :1

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés principales:

I.1.5.1 Surface spécifique

Les minéraux argileux présentent une surface spécifique importante par rapport aux solides de même taille. Cette surface est la somme de deux types de surfaces externe et interne. La surface externe correspond à la surface de la particule et les bords, tandis que la surface interne correspond aux surfaces basales (Figure I.9). La surface spécifique est une surface par unité de masse (m^2/g).

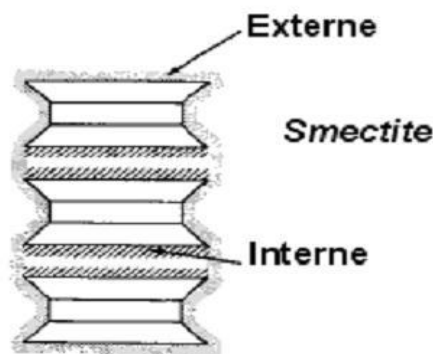


Figure I.9 : Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite)

La surface spécifique peut être déterminée soit théoriquement à partir des paramètres de maille, soit expérimentalement en utilisant l'adsorption d'un composé chimique.

Théoriquement, la surface spécifique d'une argile s'écrit [20].

$$S = 2abN/M \quad (\text{I.1})$$

M : masse molaire du minéral argileux,

N : Nombre d'Avogadro.

a et b sont les paramètres de la maille projetée sur le plan basal.

Cette façon de calcul suppose que la contribution des bords des feuillets est négligeable. Pour une montmorillonite idéale : $M = 720 \text{ g. mol}^{-1}$, $a = 5,2 \text{ \AA}$, $b = 8,9 \text{ \AA}$, $S = 774 \text{ m}^2/\text{g}$.

La détermination expérimentale repose sur le principe de l'adsorption d'une monocouche d'une substance. A partir de la quantité d'adsorbat et les dimensions des molécules adsorbées et leurs possibilités d'arrangement, on peut évaluer la surface sur laquelle les molécules

d'adsorbat sont fixées. Les substances adsorbables sont généralement des gaz inertes (N₂) et des molécules polaires (polyalcools). La valeur de la surface spécifique dépend du prétraitement auquel a été soumis l'échantillon (broyage, température de séchage, ..) et de la nature des cations interfoliaires [21].

I.1.5.2 Charge électrique

Le phénomène de rétention des ions par les minéraux argileux de type smectite a été expliqué par la charge électrique que présentent leurs surfaces interne et externe. Cette charge a trois origines : les substitutions isomorphiques au niveau des couches tétraédriques et/ou octaédriques, les lacunes à l'intérieur du réseau et finalement les phénomènes de bords des feuillets. On distingue deux types de charges :

a- Charge permanente du feuillet

Cette charge est répartie sur les surfaces basales des feuillets selon la localisation des substitutions isomorphiques et les lacunes. Cette charge est indépendante du pH.

Les auteurs [22] ont postulé que les cavités hexagonales (Figure I.5) servent de point d'attache aux cations échangeables. Alors que Bleam [23] pense que la géométrie du potentiel électrostatique sur les surfaces basales contrôle la répartition des cations échangeables.

b- Charge de bord

Les feuillets des phyllosilicates 2 :1 ont des dimensions finies, aux bords de ces feuillets, les atomes de silicium, aluminium et oxygène ont, en général, des valences non saturées. La compensation de ces valences se fait par l'hydrolyse des molécules d'eau, qui donne formation à des groupements silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) aux bords. Ces groupements, selon le pH du milieu, peuvent capter ou libérer un proton. Les réactions mises en jeu sont :

- Libération du proton du groupement M-OH avec (M=Si ou Al) en milieu basique :



- Capture du proton du groupement M-OH en milieu acide :



Les protons captés par ces groupements peuvent être échangés par d'autres cations [15].

Stadler et Schindler (1993) ont étudié les valeurs des constantes d'équilibre des réactions régissant la spéciation de ces groupements silanol et aluminol sur une montmorillonite en fonction du pH [24].

I.1.5.3 Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles en général, et les smectites en particulier ont la propriété de fixer et libérer d'une manière réversible (échanger) des cations contenus dans leur environnement. Cette propriété est nommée capacité d'échange cationique(CEC).

a- Définition

La capacité d'échange cationique des argiles est définie comme étant la quantité de cations susceptible d'être échangés dans des conditions de pH données [25]. Cette grandeur est exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile calcinée.

b- Origine de la CEC

Les cations échangés sont des cations retenus par des liaisons faibles sur les surfaces internes et externes du minéral argileux [26]. Glaeser a décrit deux types de CEC, interne et externe [27] :

- La CEC interne est due aux substitutions isomorphiques au niveau des couches tétraédrique et octaédrique du feuillet. Ces substitutions confèrent au feuillet une charge négative, qui va être compensée par des cations placés dans les espaces interfoliaires.
- La CEC externe est due aux phénomènes de bords. En effet aux bords des feuillets, les valences des ions (Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , O^{2-}) ne sont pas saturées. Pour les compenser, des groupements silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) se forment et selon le pH de la suspension du minéral argileux, ces groupements peuvent capter ou libérer un proton par réaction acido-basique avec l'eau. Ces protons peuvent ensuite être échangés par d'autres cations.

Les smectites présentent les CEC les plus importantes parmi les autres argiles (Tableau I.3). La CEC particulièrement de la montmorillonite varie de 80 à 150 méq / 100 g [28], et ce en raison de leurs substitutions isomorphiques élevées dans la couche octaédrique. Pour cette smectite, la force de liaison entre le cation échangeable situé à la surface du feuillet et le site négatif situé au niveau de la couche octaédrique est faible en raison de la distance entre les deux sites. Ceci peut expliquer le fait que la montmorillonite s'hydrate plus que la beidellite

par exemple dans laquelle la substitution isomorphique est plutôt localisée dans la couche tétraédrique.

Tableau I.3 : Capacité d'échange cationique des quelques minéraux argileux [28]

Minéral argileux	CEC (méq/100g)
Kaolinite	1 - 3
Smectites (montmorillonite)	80 - 150
Argiles fibreuses	10 - 30

I.1.5.4 Hydratation des smectites

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Ces minéraux sont appelés argiles gonflantes. Parmi les minéraux, les smectites sont connues pour leur qualité de gonflement. Ce gonflement correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. A l'état déshydraté, cet espace est minimal et la cohésion de l'empilement des feuillettes résulte de l'équilibre entre les forces d'attraction de Vander Waals et les forces électrostatiques entre le feuillet chargé négativement et le cation déshydraté compensateur de charge. A cet état sec, les cations monovalents se placent dans les cavités hexagonales ou proches de celles-ci en fonction de la taille du cation [29].

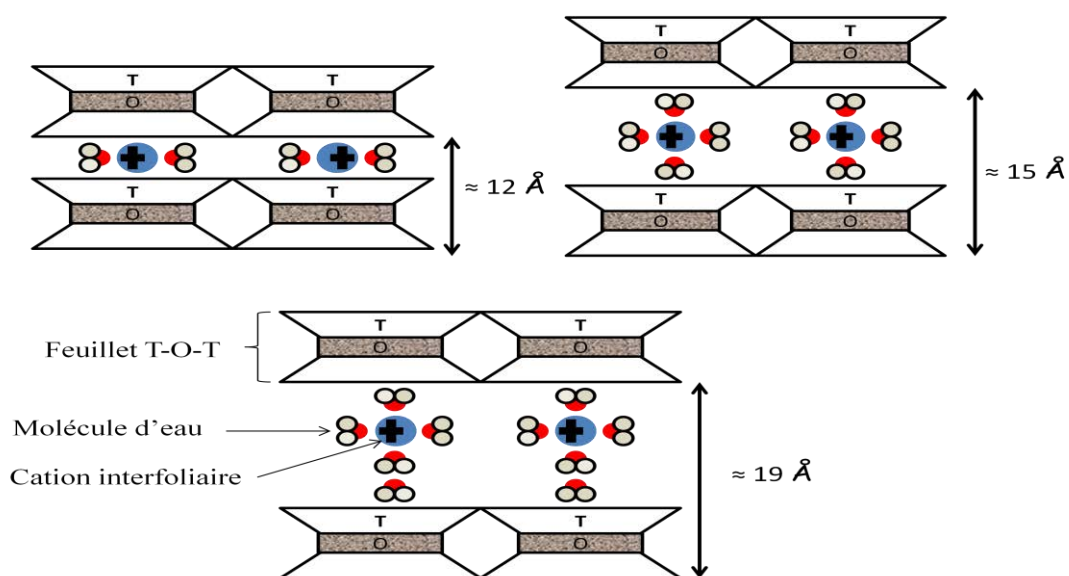


Figure I.10 : Schématisation de l'hydratation d'une smectite au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau [30]

En présence de l'eau, l'énergie d'hydratation des cations interfoliaires permet l'écartement des feuillets et l'eau pénètre dans l'espace interfoliaire. Cette énergie d'hydratation dépend du pouvoir polarisant des cations défini comme le rapport de la valence du cation et le carré de son rayon ionique [31]. On distingue donc : l'état sec et différents états hydratés à 1, 2, 3 à 4 couches d'eau [32] (Figure I.10).

I.1.6. Fonctionnalisation des smectites et des argiles fibreuses

I.1.6.1. Interaction des smectites avec des substances organiques

En raison de leurs caractéristiques uniques: structures lamellaire ou fibreuse, capacité d'échange d'ions, charge électrique des particules, présences de sites silanol et/ou aluminol de bords,...), les minéraux argileux présentent un comportement particulier qui détermine leurs propriétés de surface et par conséquent, leurs interactions avec des substances organiques. Un des traits les plus saillants de ces interactions, est que la sorption des molécules de différentes fonctionnalités affecte, non seulement la surface externe, mais aussi, la surface interne dans la plupart des cas. Le tableau I.4 reporte les différentes interactions susceptibles de se produire et les différents phénomènes auxquels elles peuvent donner lieu. L'importance des interactions minéral argileux - matière organique est pressentie du fait qu'elles conduisent à des composés hybrides utilisés dans des applications industrielles diverses, en tant qu'additifs rhéologiques, charges minérales pour les polymères organiques, absorbants spécifiques,...et plus récemment, dans des applications technologiques comme matériaux avancés. L'engouement à ce domaine de recherches est justifié par l'augmentation exponentielle des publications parues à cet égard au cours des dernières décennies dans des revues scientifiques [33].

Tableau I.4 : Différents types interactions mises en jeu entre minéral argileux-matière organique et les différents phénomènes qui en résultent

Interactions	Nature du phénomène mis en jeu
Électrostatique	Échange des cations interfoliaire par cations organiques
Van der Waals	
Liaison hydrogène	Adsorption sur les surfaces externes et internes du minéral argileux
Ion dipôle et coordination	
Transfert de proton	
Transfert d'e ⁻	
Liaison covalente	Greffage des composés organiques

I.1.6.2 Intercalation des cations organiques

L'intercalation est un processus réversible qui permet à une espèce invitée, molécule ou ion, de se loger au sein d'une espèce hôte, de structure en l'occurrence lamellaire. Au cours de l'intercalation, les caractéristiques structurales de la matrice sont généralement conservées, [34]. Le terme, intercalation englobe, en général, d'autres termes fréquemment utilisés, tels que l'échange, l'insertion et l'inclusion. Le processus d'intercalation est de toute façon fortement dépendant des coefficients de diffusion des espèces à intercaler. Parfois, afin d'augmenter la mobilité des espèces en solution, les réactions d'intercalation sont réalisées à des températures légèrement supérieures à l'ambiante, dans une gamme où la matrice inorganique utilisée demeure stable.

Gieseking [35] et Hendricks [36] ont montré, pour la première fois, que les cations interfoliaires des minéraux argileux peuvent être remplacés par des cations organiques par des réactions d'échange d'ions dans une solution aqueuse de sels organiques selon la réaction équation (I.4). La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour démontrer la pénétration des cations organiques dans l'espace intercalaire en mettant en évidence l'augmentation de la distance basale d_{001} .



MA : Minéral argileux

R : base organique susceptible de protonation

C^+ : cation minéral échangeable

Depuis, des minéraux argileux modifiés par de nombreux sels organiques ont été préparés et étudiés. Dans la plupart des cas, les bases organiques sont des amines aliphatiques ou aromatiques et hétérocycliques azotés [37-39]. Parmi les espèces intercalées, les colorants cationiques (bleu de méthylène, l'acridine orange...etc) [40, 41] et des molécules ayant un intérêt biologique (acides aminés, bases de pyridine, ou nucléosides) [42-44] sont souvent utilisées. Les interactions entre le cation organique et le feuillet du minéral argileux sont essentiellement électrostatiques, mais d'autres forces non coulombiennes peuvent également contribuer à l'adsorption comme les interactions de Van der Waals entre des molécules organiques neutres et le minéral. Les interactions non coulombiennes sont souvent prédominantes lorsque le poids moléculaire des espèces adsorbées est important.

L'intercalation est favorisée si les cations organiques contiennent des groupements chimiques capables d'interagir par liaison hydrogène avec les oxygènes de la surface du feuillet. La présence des groupes avec une symétrie trigonale, à savoir le groupement ammonium ($-\text{NH}_3^+$) dans les ions alkylammonium [45], favorise la réaction (I.4). Lorsque la charge du feuillet est située dans la couche tétraédrique, l'effet combiné des interactions électrostatiques et la liaison Hydrogène conduit à l'intercalation du cation alkylammonium dans les cavités hexagonales de la surface basale du feuillet [46].

L'adsorption des cations organiques dépend également du pH de la solution. A un pH donné, la concentration des cations dans la solution par rapport à la concentration de molécules non chargées dépend de la valeur de la constante d'acidité K_a (RH^+ / R) du couple acide / base. Si le pH est ajusté à la valeur de $\text{p}K_a$, alors le rapport entre les cations et la base libre est égal à l'unité, et l'échange de cations peut être accompagné d'une adsorption des molécules neutres. Pour que le cation puisse être l'espèce dominante en solution, le pH doit être d'au moins une à deux unités inférieur au $\text{p}K_a$. Si le milieu est trop acide, l'adsorption peut être entravée en raison de la concurrence entre les ions H^+ et les cations métalliques libérés du réseau du phyllosilicate à l'issue de l'attaque acide. L'adsorption dépend aussi, de la solubilité de la base dans l'eau qui, à son tour, dépend du pH [47].

L'agencement des cations organiques dans l'espace interfoliaire dépend essentiellement de trois facteurs, la taille du cation organique, la densité de charge du feuillet du minéral argileux et l'emplacement du déficit de charge dans le feuillet (tétraédrique ou octaédrique). L'influence de ces facteurs est illustrée par l'intercalation du butylammonium dans une montmorillonite et des vermiculites [48]. Trois cas ont été identifiés selon la charge du feuillet et l'emplacement de la charge entre les trois argiles : Wyoming-montmorillonite, Beni-Buxera vermiculite, et Llano solutions vermiculite (Tableau I.5). L'intercalation de cations d'alkylammonium à longues chaînes dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux 2:1 a été largement étudiée, et d'excellentes critiques sur le sujet ont été publiées [49]. Les différentes conformations des ions alkylammonium à longues chaînes intercalés dans une smectite dépendent des facteurs sus-mentionnés auxquels s'ajoutent la longueur de la chaîne alkyle et la quantité du cation organique utilisée [50]. Les ions alkylammonium intercalés dans les smectites présentant une faible densité de charge et dans les vermiculites de densité de charge élevée se disposent généralement en monocouche ($d_{001} = 13,5 \text{ \AA}$), en bicouches ($d_{001} = 17,4 \text{ \AA}$), pseudo trimoléculaire et paraffine (Figure I.11) [51].

Tableau I.5 : Charge par demi-maille, son emplacement et distance basales pour différents matériaux argileux

Minéraux Argileux	Charge par demi-maille	Emplacement de la charge	$d_{001}(\text{Å})$
Wyoming-montmorillonite	0,33	octaédrique	13,5
Beni-Buxera vermiculite	0,72	tétraédrique	13,2
Llano solutions vermiculite	0,95	tétraédrique	14,7

La fonctionnalisation des minéraux argileux par des surfactants organiques est largement étudiée dans la littérature [52]. Les matériaux hybrides obtenus ont un caractère organophile, et par conséquent, sont faciles à disperser dans des solvants organiques. Le caractère organophile développé est d'autant plus prononcé que la taille de la chaîne alkyle du surfactant est importante dépassant les 12 atomes de carbone.

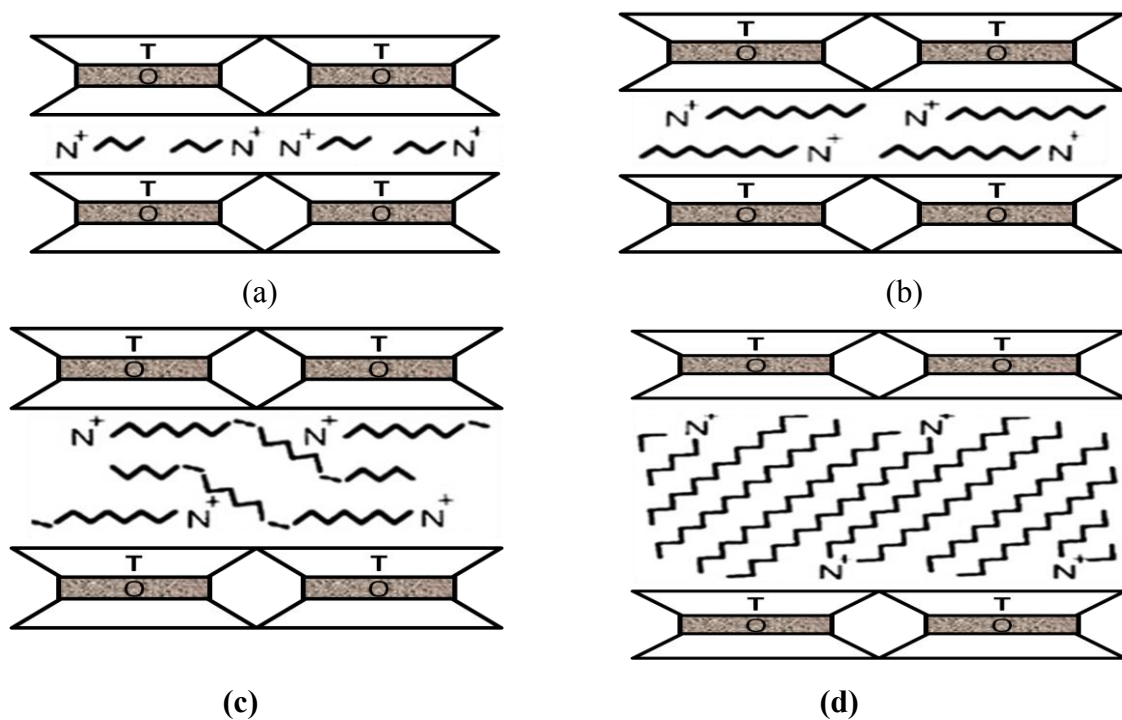


Figure I.11 : Les différentes conformations des ions alkylammonium au sein de l'espace interfoliaire des smectites : a) monocouche, b) bicouche, c) pseudo trimoléculaire et d) paraffine [51]

Cependant, l'hydratation du composé hybride peut avoir lieu, dans le cas où les cations organiques contiendraient des groupes fonctionnels susceptibles d'interagir avec les molécules d'eau par liaisons hydrogène [53].

I.1.6.3 Interaction entre l'argile fibreuse et les substances organiques

La palygorskite et la sépiolite sont des solides poreux microcristallins à forte capacité d'adsorption. Comme déjà expliqué pour la palygorskite, leurs propres structures cristallines sont constituées de rubans alternés et de tunnels parallèles tous les deux à l'axe de la fibre (Figure I.8). La largeur des rubans, et par conséquent la largeur des tunnels (canaux), est différente entre les deux minéraux. L'existence des tunnels et des canaux favorise l'adsorption moléculaire. Serna et col ont démontré la pénétration des alcools à chaîne courte (méthanol ou éthanol) dans les tunnels de la sépiolite [54]. De ces études antérieures, il a été admis que les principaux facteurs pour l'accessibilité aux canaux des argiles fibreuses sont généralement la polarité des molécules invitées et leur taille. Seules les petites molécules polaires, telles que l'ammoniaque, le méthanol, l'éthanol, l'acétone, et l'éthylène-glycol, auraient accès aux tunnels. Ces molécules peuvent, dans certains cas, remplacer l'eau coordonnée à l'ion Mg^{2+} . D'autres molécules organiques comme la pyridine peuvent également accéder aux tunnels de la sépiolite [55]. Ce dernier auteur a récemment examiné cette question et a conclu que les grandes molécules, telles que le bleu de méthylène, acridine orange et le polyéthylène glycol, peuvent aussi pénétrer dans les tunnels de la sépiolite.

Des études de l'adsorption des cations organiques sur la palygorskite et la sépiolite, ont montré qu'elle se situait entre 100 % et 140 % de sa CEC dans le cas d'un cation organique divalent, [56, 57] et elle peut atteindre plus de 400% de la CEC dans le cas des cations organiques monovalents [58]. L'examen de l'adsorption des tensioactifs cationiques sur la sépiolite a révélé que leurs entités peuvent s'adsorber en multicouches. La première couche se forme par échange cationique entre les cations de magnésium interfoliaire de la sépiolite et l'agent tensioactif, tandis que les autres couches se forment par interactions entre les espèces tensioactives [59].

I.1.6.4 Greffage des substances organiques

La réaction de greffage est, en général, l'attachement des molécules organiques par des liaisons covalentes au support solide, en l'occurrence un minéral argileux. Ce traitement a une importance du fait qu'il permet d'améliorer la compatibilité des minéraux argileux avec des

polymères organiques [60] et avec d'autres composés organiques. Le diazométhane est parmi les premières molécules que les chercheurs ont réussi à greffer sur la sépiolite et la palygorskite comme l'illustre la réaction (I.5) aboutissant à leur méthylation [55, 61]. En raison de leur structure discontinue, ces deux argiles fibreuses disposent d'une densité de groupements silanol de surface très importante et plus élevée que les smectites [55], ce qui permet d'y greffer des molécules organiques.

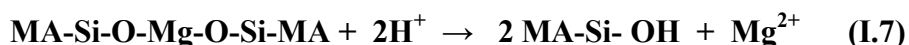


Pal-Si-OH : Palygorskite avec silanol de bord

Les composés hybrides organo-inorganiques les plus stables sont obtenus par la réaction des phyllosilicates avec des organosilanes grâce à la réactivité de leurs groupements R-Si-X avec (X = OR, Cl). Ces composés sont capables d'interagir avec des groupements silanol de surface des minéraux argileux particulièrement les argiles fibreuses pour donner un matériau hybride organo-inorganique dans lequel les ponts siloxane (Pal-Si-O-Si-) sont stables, comme indiqué dans l'équation (I.6) :



La densité des sites silanol peut être augmentée davantage sur les minéraux argileux en général et les argiles fibreuses en particulier en procédant à leur traitement avec une solution acide, connu sous le nom d'activation acide. Ce traitement entraîne la dissolution de la couche octaédrique du phyllosilicate qui s'accompagne de la libération des ions Mg^{2+} et de la génération de groupements silanol supplémentaires à l'intérieur de la structure du minéral argileux selon la réaction (I.7):



Le greffage sur ces groupements silanol internes est par conséquent réalisable en utilisant des molécules polaires telles que le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le N-méthylformamide (NMF) qui sont deux molécules capables de faciliter l'accès d'organosilanes dans les espaces interfoliaires des kaolinites par exemple connues pour leur difficulté d'être intercalées [62, 63]. La sépiolite et la palygorskite sont caractérisées par la présence de nombreux groupements silanol disponibles sur une partie importante de leur grande surface externe [64]. C'est grâce à cette caractéristique que ces argiles sont capables de donner naissance à des composés dérivés organo-inorganiques par réaction de greffage directe avec les organosilanes

sans utilisation de molécules polaires (DMSO), soit en phase vapeur ou dans des solvants organiques [65, 66]. Le greffage des organosilanes présentant des groupements polaires (-NH₂) a été utilisé comme étape intermédiaire pour fixer d'autres molécules ayant d'autres fonctions terminales telles que le lipase [67], l'acide phosphotungstique [68]. De nombreuses recherches ont été publiées ces dernières années sur l'adsorption des métaux lourds, des colorants et d'autres molécules sur des palygorskites greffées par des alkoxy-silanes [69-71]. Autres alkoxy-silanes avec des groupements insaturés tels que le vinyltrichlorosilane (CH₂)-CH-Si-(Cl)₃ [72] ou avec une fonction réactive telle que l'isocyanate ont fourni des sites d'initiation des réactions de polymérisation avec des monomères par polyaddition ou polycondensation [73]. Les nanocomposites ainsi obtenus ont la particularité d'avoir le polymère lié de manière covalente au minéral argileux, ce qui pourrait être d'un grand intérêt dans l'amélioration de ses propriétés mécaniques et rhéologiques. La modification de la palygorskite par greffage direct du bio polymère chitosane a été réalisée par Peng et col [74] dans le but d'améliorer l'adsorption de colorants organiques utilisés dans le domaine de textile.

I.1.7 Nanocomposite minéral argileux- polymère

L'adsorption de différents types de macromolécules sur des minéraux argileux est étudiée dès l'année 1950, mais ce n'est qu'en 1961 que Blumstein a signalé pour la première fois la possibilité de préparer des matériaux polymères-argile par intercalation de divers monomères, tels que l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle, et le méthacrylate de méthyle suivie d'une polymérisation in situ au sein des espaces interfoliaires des smectites en présence d'un initiateur [75, 76]. En général, les voies de synthèse couramment utilisées ont été classées en deux groupes:

- Intercalation directe du polymère,
- intercalation du monomère puis polymérisation.

Les polymères cationiques interagissent fortement avec les minéraux argileux (smectites) et pénètrent entre les feuillets à condition que leurs queues organophiles ne soient pas trop volumineuses. L'adsorption de polycations réduit la capacité d'échange cationique du minéral argileux et peut fournir à ce dernier une certaine capacité d'échange anionique. L'excès de charges positives des polycations qui ne sont pas neutralisés par les charges négatives des feuillets est à l'origine de cette capacité d'échange anionique (CEA). A cet égard, une étude a révélé que le biopolymère cationique: le chitosane peut être intercalé au sein des espaces

interfoliaires de la montmorillonite sous forme de bicouche engendrant un excès de sites ammonium (NH_3^+) non compensés qui permettent au matériau bionanocomposite obtenu de se comporter comme un échangeur d'anions [77].

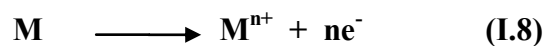
Toutefois, les polymères ne peuvent s'intercaler dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux que s'il y a compatibilité entre la macromolécule et l'environnement interfoliaire. En raison du caractère organophile de la plupart des polymères, il est généralement nécessaire de modifier au préalable l'espace interfoliaire en le rendant organophile, afin d'assurer une affinité entre le polymère et le substrat inorganique. Pour les argiles, ce problème est en général résolu de façon satisfaisante par l'intercalation des surfactants cationiques tels que des alkylammoniums, des phosphoniums,

I.2 Protection contre la corrosion

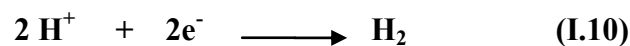
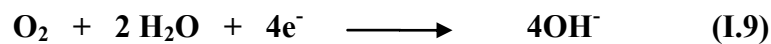
I.2.1 Généralités

La corrosion est la dégradation d'un matériau (métal ou alliage) par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Dans la plupart des cas, la corrosion est un phénomène électrochimique, durant lequel il ya formation d'une pile constituée d'une zone anodique, où le métal se consomme par réaction d'oxydation et d'une zone cathodique où se déroule une réaction de réduction.

- Réaction d'oxydation (anode) :



- Réactions de réduction (cathode) :



Les principales formes de la corrosion sont :

- corrosion généralisée ou uniforme: c'est une corrosion qui se manifeste avec la même vitesse sur toute la surface du métal. Elle est aisément contrôlable par des mesures de pertes de masse ou de diminution d'épaisseur du métal.
- corrosion localisée qui englobe plusieurs types:

- la corrosion galvanique, appelée aussi corrosion bimétallique. Ce type de corrosion est dû à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux en contact;
- la corrosion par aération différentielle (ou cavernreuse ou sous dépôts) qui est souvent observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage;
- la corrosion par piqûres est produite par certains anions complexants, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par des films d'oxyde mince. Elle induit des cavités de quelques micromètres de diamètre à quelques millimètres à l'intérieur du matériau;
- la corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains, principalement pour les alliages;
- la corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide des fluides;
- la corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action simultanée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

I.2.2 Moyens de protection contre la corrosion

Les moyens de protection des métaux contre la corrosion permettent d'isoler le métal de son environnement corrosif, par formation ou application d'une couche barrière à la surface du métal, afin de bloquer les échanges électroniques et/ou les échanges ioniques dans la majorité des cas. Le tableau I.6 résume ces moyens de protection.

Tableau I.6 : les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux

	Techniques	Principe	Méthodes employées	Exemples/Applications
Protection électrochimique	Protection anodique Protection cathodique	Maintien du potentiel du métal à une valeur du palier de passivation Abaissement du potentiel du métal dans son domaine d'immunité		Appl. : tous les métaux capables de se Passiver dans l'environnement considéré Appl. : plates-formes de forage pétrolières ,bateaux, conduites enterrées, installations chimiques
Revêtements métalliques	Protection cathodique par revêtement sacrificiel Protection anodique Étamage * Protection cathodique le plus généralement	Recouvrement du métal par un métal plus réducteur qui se corrode préférentiellement (Zn, Al, Mg) Recouvrement du métal à protéger par un métal plus noble Dépôt d'une couche d'étain à la surface du métal	Immersion dans un bain de métal fondu, méthodes électrolytiques, dépôt physique (PVD)/chimique (CVD) en phase vapeur, métallisation au pistolet (dépôt plasma), placage, soudage Électrolyse, dépôt chimique, immersion dans un bain d'étain fondu, surfusion...	Ex: électrozingage, galvanisation Ex: revêtement par nickel (nickelage),chrome (chromage), cuivre Appl.: domaines électriques et électroniques ,conservation (conserves, canettes, aérosols)
Revêtements organiques	Mise en peinture, vernis, matières plastiques	Revêtement en polymères organiques imperméable, isolante	Couche d'accroche + couche de peinture primaire (électrophorèse) + couche polymérique +1/2 couches de finition (pistolet)+recuit au four	Appl: La plupart des objets en acier (carrosseries de voiture)
Revêtement inorganique	Émaillage	Application d'un revêtement d'émail vitrifié sur la surface		Appl: Protection des structures marines en acier
Couche de conversion	Oxydation anodique Agents de conversion	Réaction de la surface métallique avec le milieu traitant	Électrolyse en bain acide [78] Immersion en bains	Appl.: métaux passivables (Al,Ti.) Ex. :chromatation, phosphatation,...
Inhibiteurs de corrosion	Inhibiteurs de corrosion (I.C.)	Inhibition de la corrosion en milieu neutre Inhibition de la corrosion en milieu acide Transport en phase vapeur	Ajout de l'I.C.au fluide de refroidissement Ajout de l'I.C .au bain de décapage	Ex: nitrites, benzotriazole Ex: thiourée et ses dérivés, hexaméthylènetétramine, quinoléine Appl.: dans les fluides de forage, industrie pétrolière Ex: nitrite de dicyclohexylamine

I.2.3 Les inhibiteurs de la corrosion

I.2.3.1 Définitions

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [79]. La définition d'un inhibiteur de corrosion retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [80]. Un inhibiteur de corrosion doit être actif à faible concentration, facile à mettre en œuvre, ne pas modifier les propriétés physiques de la solution et être peu onéreux. Il doit également vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier,
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement,
- être efficace à faible concentration,
- être stable en présence d'autres constituants,
- être stable dans le domaine de températures utilisé.

I.2.3.2 Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont classés de plusieurs façons:

- Selon leur nature, on distingue deux types:
 - les inhibiteurs organiques qui offrent un large domaine d'applications, et pour des raisons écologiques, ils sont maintenant les plus utilisés [81],
 - les inhibiteurs inorganiques ou minéraux qui peuvent être des anions ou des cations. Parmi les inhibiteurs anioniques, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc. Parmi les inhibiteurs cationiques, on cite les terres rares Ce^{3+} [82], l'ion calcium Ca^{2+} [83] et l'ion magnésium Mg^{2+} [84] qui sont les plus souvent mentionnés. Certains inhibiteurs minéraux comme les phosphates ou nitrates/nitrites sont maintenant proscrits en raison de leur toxicité.

- Selon la réaction électrochimique à inhiber, on en discerne trois cas:
 - les inhibiteurs anodiques qui agissent sur les sites anodiques en ralentissant la vitesse de la réaction d'oxydation du métal, diminuent la densité de courant de dissolution du métal et augmentent le potentiel de corrosion, et ce par formation de film protecteur à base des produits de corrosion insolubles,
 - les inhibiteurs cathodiques qui ralentissent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton H^+ de l'eau en diminuant la diffusion ou la concentration de ces espèces,
 - les inhibiteurs mixtes qui diminuent simultanément la vitesse des deux réactions anodique et cathodique.
- Selon le mécanisme réactionnel mis en jeu, il est possible de réaliser un troisième type de classement :
 - les inhibiteurs agissant par adsorption et ils correspondent en général aux inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par leurs fonctions actives, soient les parties polaires ($-COOH$, $-PO_3H_2$, $-SO_3H$) ou/et les doublets non liants des atomes (O, N, S...). Ces différents centres actifs sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et former des complexes. Au sein de cette classe d'inhibiteurs, ceux, qui agissent par adsorption chimique, s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur [85].
 - Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux oxydants. Ils provoquent la passivation spontanée du métal, soit en renforçant la couche d'oxyde/hydroxyde formée naturellement à la surface du métal, ou en augmentant la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. L'ion chromate CrO_4^{2-} est considéré comme l'inhibiteur passivant par excellence, mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Parmi ces inhibiteurs, on peut également citer les molybdates MoO_4^{2-} , tungstates WO_4^{2-} , les nitrates / nitrites... Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement leur concentration lors de leur utilisation.
 - Les inhibiteurs par précipitation ou conversion chimique agissent par formation d'un film superficiel constitué de sels ou de complexes métalliques insolubles à la surface du métal. Généralement les sels comme, les silicates, les phosphates, les

polyphosphates précipitent facilement sous forme de couche au contact de cations métalliques. D'autres inhibiteurs de type cations métalliques comme l'ion Ca^{2+} ou Zn^{2+} précipitent en surface du métal grâce à une augmentation de pH local provoqué par la réduction de l'oxygène dissous.

Cependant, aucune des trois classifications est tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement. Actuellement, la recherche s'intensifie autour des composés "écologiques" tels que les carboxylates, les tannins, les acides aminés qui ont fait l'objet de travaux récents.

Parmi les inhibiteurs utilisés dans cette étude, on a considéré ceux agissant par précipitation, à savoir les carboxylates et les cations métalliques Ca^{2+} .

I.2.3.3 Acides carboxyliques linéaires saturés à longues chaînes

Les acides carboxyliques sont des composés organiques de formule chimique: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ et noté « HC_n » avec n représentant la longueur de la chaîne carbonée. Leurs anions dits carboxylates (C_n^-) ont des propriétés tensioactives. Ils possèdent une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Ce sont des composés non toxiques dérivés des acides gras extraits d'huiles végétales (ricin, colza, tournesol, palm, ...). Les carboxylates sont qualifiés comme inhibiteurs organiques de corrosion au mode d'action principalement anodique, non oxydants et qui protègent les métaux en formant un film par précipitation.

Depuis environ 20 ans, des études sur les propriétés inhibitrices des acides carboxyliques saturés à chaîne linéaire sous forme de carboxylate de sodium ont été menées. Les carboxylates ont été testés sur plusieurs métaux : cuivre [86, 87], magnésium [88], aluminium [89], zinc [90, 91], plomb [92, 93] et fer [94]. La protection du zinc contre la corrosion en solution aqueuse est assurée par tous les carboxylates dont la longueur de la chaîne est comprise entre $n = 7$ (heptanoate) et $n=10$ (décanoate) [95]. Dans le cas de l'inhibition par l'heptanoate de sodium (NaC_7) en milieu neutre, le film formé est constitué principalement d'hydroxyheptanoate de zinc de formule $\text{Zn}_5(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO})_2(\text{OH})_8$ qui ressemble à celle de la rouille blanche (hydrozincite) $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_2$. La stœchiométrie du composé a pu être déterminée à l'aide d'analyse thermique (ATD-TG) et pH-métrie [96]. Le comportement électrochimique de l'heptanoate de sodium sur du zinc dans un milieu simulant des conditions atmosphériques a été étudié par la mesure de la résistance de polarisation et les courbes de la potentiodynamiques (Figure I.12). Ces résultats montrent l'effet bénéfique de l'heptanoate de

sodium dans la protection du zinc contre la corrosion. Les travaux de thèse de S. Jacques sur l'étude des propriétés inhibitrices des carboxylates de sodium sur zinc ont débouché sur la mise au point d'un traitement de surface de zinc, calqué sur le traitement de phosphatation, qui est bien connu sur l'acier et l'acier zingué. Ce traitement, nommé carboxylation, nécessite quelques secondes à quelques minutes d'immersion dans une solution aqueuse d'un acide carboxylique à longue chaîne carbonée ($n \geq 10$). On a alors à la surface du zinc une couche de savon de zinc insoluble, hydrophobe de formule générale $Zn(CH_3(CH_2)_{n-2}COO)_2$ (Figure I.13).

Les travaux de Mesbah et col [91, 97, 98] ont été focalisés sur la cristallographie des précipités de carboxylates de zinc, et ils ont montré que ces savons métalliques de zinc de formule $Zn(CH_3(CH_2)_{n-2}COO)_2$ ont les caractéristiques communes suivantes:

- de fortes liaisons covalentes ou iono-covalentes à l'intérieur de feuillets formés de tétraèdres de zinc (ZnO_4),
- une hydrophobicité importante due à l'organisation lamellaire des chaînes carbonées par des liaisons de Van der Waals de part et d'autre de ce feuillet métallique.

L'analyse par diffraction des rayons X, réalisée sur le produit de synthèse de l'heptanoate de zinc $Zn(C_7)_2$, a permis de déterminer la distance interfeuillets $d_0 = 18,5 \text{ \AA}$.

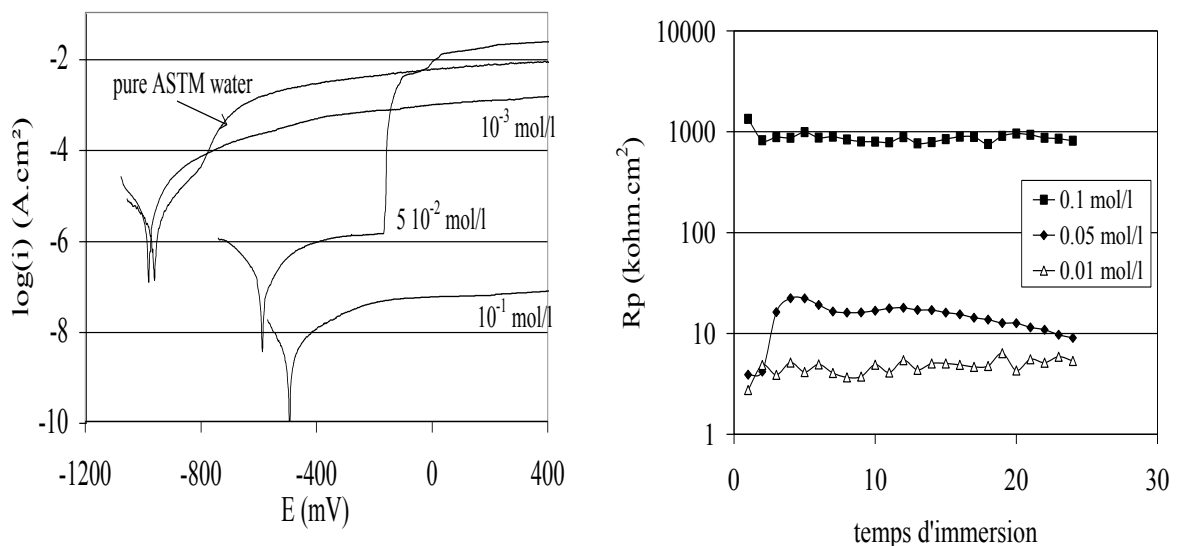


Figure I.12 : Comportement électrochimique de l'heptanoate de zinc sur le zinc en milieu ASTM. a) Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion.

b) Courbe $i=f(E)$ après 24 h d'immersion

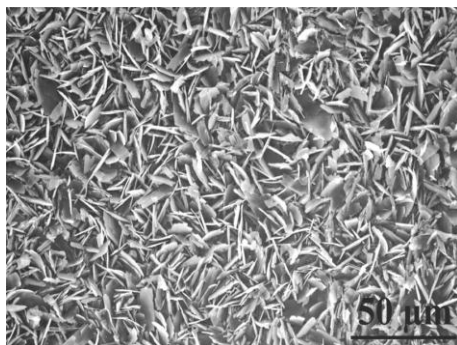


Figure I.13 : Micrographie MEB de l'acier électrogalvanisé traité par HC₇ pendant 5 min

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'inhibition de la corrosion du fer par les carboxylates. En effet, Kuznetsov et col ont étudié l'inhibition de la corrosion du fer par les anions d'acides gras [99], alors que la protection du fer par les carboxylates linéaires saturés a été étudiée par les auteurs, Mirambet et col, Hollner et col [100]. Ces auteurs ont étudié l'influence de la concentration des carboxylates et la longueur de leurs chaînes carbonées sur le comportement électrochimique du fer. Les différents mécanismes proposés émettent l'hypothèse de formation d'une couche sous forme de précipité à base de carboxylate de fer (III). Rapin et col ont proposé la formation d'une couche d'heptanoate de fer $\text{Fe}(\text{C}_7)_3$ et d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [101]. Pour déterminer la structure du précipité formé par le traitement du fer par l'acide heptanoïque, François et col [102] ont synthétisé l'heptanoate de fer en milieu organique par dissolution de nitrate de fer (III) dans de l'acide heptanoïque, liquide, utilisé comme solvant. La structure et la composition ont pu être identifiées sur un monocristal: $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \text{NO}_3^-, x\text{H}_2\text{O}$ [102]. Ce composé cristallise dans une maille triclinique, avec les paramètres de maille suivants : $a=11,14\text{\AA}$, $b=14,27\text{\AA}$, $c=18,21\text{\AA}$; $\alpha=80,61^\circ$, $\beta=84,17^\circ$, $\gamma=83,46^\circ$. La distance interfeuillet de ce composé est de $18,20\text{\AA}$ par contre la distance interfeuillet de l'heptanoate de fer $[\text{Fe}(\text{C}_7)_3]$ synthétique est de $21,79\text{\AA}$ [103].

I.2.3.4 Cations métalliques

La formation de tartre sur l'acier en contact avec de l'eau naturelle offre un autre exemple de l'inhibition de corrosion par la formation de film en raison de réactions de précipitation. L'eau naturelle contient de nombreuses espèces, y compris les bicarbonates de magnésium et de calcium. Dans certaines conditions, notamment à une température élevée, le bicarbonate

dissous et les ions métalliques (Ca^{2+}) sont transformés en carbonate de calcium selon la réaction:



Les carbonates de calcium et de magnésium, qui sont des précipités très peu solubles, forment une couche à la surface du métal. Cette couche ralentit la diffusion de l'oxygène vers la surface du métal.

Prosek et col [84] ont étudié l'effet des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ en présence de chlorures sur la corrosion du zinc. La vitesse de corrosion du zinc exposé à l'air à 80% d'humidité relative et à 20°C en présence de CaCl_2 et MgCl_2 est 2,5 et 9 fois plus faible, respectivement, qu'en présence de NaCl . Ce ralentissement est dû à la formation de la simonkolleite qui bloque les sites cathodiques. Jiang et col [104] ont également montré l'effet bénéfique des ions calcium sur la corrosion par piqûre de l'acier N80. Cette étude met en évidence le fait que l'addition de Ca^{2+} augmente le temps d'initiation de la piqûration par les ions Cl^- . Par ailleurs, plusieurs travaux ont montré la synergie des ions Ca^{2+} avec des anions tels que les phosphates [83] et l'analyse XPS de la surface d'électrode montre la formation d'une couche protectrice à base de zinc, calcium et phosphate.

Parmi les cations les plus étudiés récemment, les terres rares [105], le cérium (III) en particulier. Ils sont très efficaces dans le cas de la protection du zinc et de l'acier galvanisé. Hinton et Wilson ont montré que le chlorure de cérium CeCl_3 peut inhiber la corrosion d'échantillons de zinc, immergés dans une solution de chlorure de sodium NaCl 0,1 mol.L⁻¹. D'après ces auteurs, la précipitation d'un film d'oxyde de cérium permet de bloquer la réduction de l'oxygène et diminuer par conséquent la vitesse de corrosion [105, 106]. Arenas et de Damborenea [107] ont étudié l'effet des ions cérium (III) sur le processus de dissolution de zinc, en immergeant ce dernier dans des solutions de chlorure de sodium 0,6 M à différentes concentrations de chlorure de cérium. Aramaki [82] a également rapporté que le traitement de la surface d'une électrode de zinc par une solution de nitrate de cérium pendant 30 min inhibe sa corrosion dans une solution de chlorure de sodium 0,5 mol.L⁻¹. Sur la base des caractérisations électrochimiques et celles de surfaces, ces auteurs proposent que l'effet du traitement de passivation soit lié à la réduction de la vitesse de dissolution du zinc à cause de la modification des mécanismes des différentes étapes de dissolution de ce dernier.

I.2.3.5 Les inhibiteurs de corrosion dans les revêtements organiques

Actuellement, plusieurs types de pigments anticorrosion (ou additifs) sont utilisés, dont les mécanismes d'action peuvent être résumés suivant la nature chimique de leurs actions [108].

- Inhibition par « effet barrière » :

L'effet barrière est apporté par des matières dites de charges inertes dispersées dans le film de peinture. Ces charges d'origines minérales (feldspath, mica...) augmentent le trajet de diffusion des espèces agressives comme les chlorures ou le dioxygène dans le film de peinture en retardant leur accès à l'interface métal/film de peinture (Figure I.14). Ce type d'additifs n'a aucun effet chimique ou électrochimique sur le métal. L'effet barrière à lui seul n'est généralement pas suffisant pour atteindre les performances anticorrosion souhaitées. Cependant, il semble acquis que le caractère lamellaire de certaines charges améliore nettement l'adhérence des films de polymère et permet d'atteindre un « effet barrière » optimum. Certains additifs sont alors disponibles sous forme de lamelles ou plaquettes comme les oxydes de fer micacés (ou fers micacés) [109].

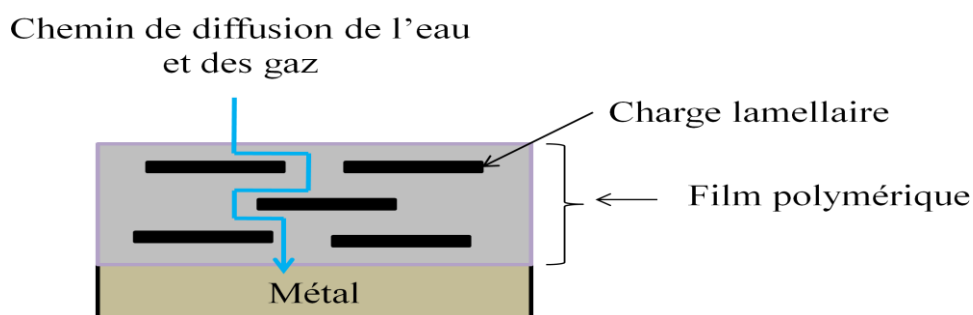


Figure I.14 : Principe de l'effet barrière dans les composites polymères / charge lamellaire

Cette propriété est aussi utilisée dans le domaine de l'emballage : la société Honeywell (Virginie, Caroline du Sud) a développé des polyamides ayant des propriétés de barrière vis-à-vis de l'oxygène grâce à la présence de particules d'argiles incorporées. L'incorporation d'argile peut limiter de 15 à 20 % la valeur de la transmission d'oxygène par rapport au polymère pur.

- inhibition par protection cathodique:

Dans ce cas, la protection cathodique est obtenue par dispersion dans le film de peinture de particules métalliques, moins nobles que le métal à protéger. Les particules, généralement des

poussières de zinc, jouent le rôle d'anode et l'acier à protéger de cathode. Il est nécessaire qu'il y ait suffisamment de contacts entre les particules métalliques et le métal à protéger. Un des problèmes de ce type d'additif est la survenue de la corrosion des particules métalliques dans la formulation liquide durant le stockage, spécialement dans les formulations de peintures aqueuses.

- inhibition par passivation :

Dans ce cas, la pénétration de l'eau pendant le vieillissement du film de peinture assure la dissolution de l'additif inhibiteur de corrosion dans le polymère, puis la diffusion des espèces inhibitrices à l'interface métal / peinture pour former une couche passive à la surface du métal (Figure I.15). Ces pigments anticorrosion appartiennent classiquement à la famille des chromates (chromate de zinc, de strontium, de baryum...). D'autres pigments anticorrosion, dits de « seconde génération », tels que le métaborate de baryum, la ferrite de calcium, le molybdate de zinc, sont également utilisés pour leur rôle passivant. Actuellement, les phosphates de zinc et/ou d'aluminium sont les pigments les plus courants. Avec ce type d'inhibiteur passivant, la couche passive formée à l'interface métal / peinture est généralement composée de phosphates de zinc ou de fer (phosphophylite).

Finalement un nombre limité de composés est réellement disponible commercialement en raison soit d'une faible compatibilité avec les liants organiques (problème de solubilité ou de rhéologie), soit de problèmes de toxicité ou de coût [110]. La plupart des inhibiteurs de corrosion utilisés dans les circuits d'eau industrielle ou en protection temporaire est d'origine organique, mais sont inadaptés en tant qu'additifs dans les peintures [111]. En effet, ils sont souvent trop solubles en milieu organique (polymère), ou réagissent avec les chaînes polymères et modifient ainsi la rhéologie de la formulation et les cinétiques de prise du film. Ainsi, l'inhibiteur de corrosion est piégé chimiquement dans les chaînes polymères et ne peut plus diffuser à travers le revêtement pour atteindre l'interface métal/film et y inhiber les réactions de corrosion. Dans le cas où ces composés resteraient insolubles, la faible densité des solides organiques par rapport au polymère rendrait difficile leur mélange, et provoquerait des accumulations à l'interface film/air lors du séchage du film. Par conséquent, les pigments anticorrosion organiques ne sont pas utilisés industriellement. Une des limitations des pigments anticorrosion passivants est que la libération du composé inhibiteur (phosphate, molybdate, Zn^{2+} ...) n'est fonction que de la teneur en eau dans le film de peinture. Une solubilité trop grande du pigment ou une présence d'eau trop importante en surface du film de

peinture peut entraîner un fort lessivage du pigment et une perte des propriétés anticorrosion. Actuellement, la plupart de ces systèmes anticorrosion sont utilisés en couche primaire et recouverte d'un second film de peinture (top-coat) afin de limiter ce phénomène de lessivage [110].

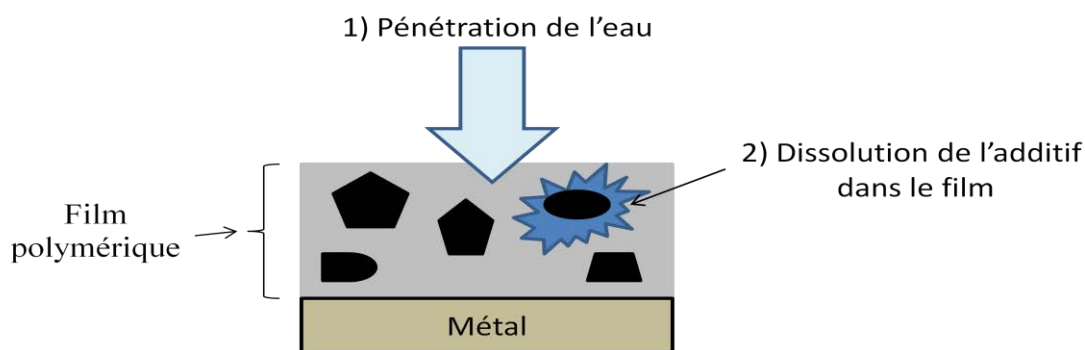


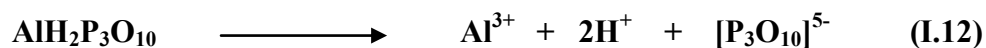
Figure I.15 : Principe d'action des inhibiteurs passivants dans les films de peintures

a- Les chromates

Parmi les inhibiteurs de corrosion agissant par un mécanisme de passivation, les composés solides à base de chromate sont les plus connus et les plus efficaces. Cependant, en raison des problèmes environnementaux et de santé humaine associés au chrome hexavalent, cette classe de pigments anticorrosion disparaît dans les marchés européens. Le mécanisme d'action de ces anions est probablement plus complexe. Svoboda et Mleziva [112] l'a décrit comme un processus qui commence par adsorption physique et qui se transforme par la suite en une chimisorption conduisant finalement à la formation de composés contenant du chrome trivalent. Dans le mécanisme décrit par Rosenfeld et col [113], les ions CrO_4^{2-} sont adsorbés sur la surface de l'acier où ils sont réduits en ions trivalents. Ces ions trivalents participent à la formation du composé complexe $\text{FeCr}_2\text{O}_{4-2n}(\text{OH})_{2n}$ qui se transforme en film protecteur. Rosenfeld [114] suggère que les chromates provoquent un changement dans la structure du film d'oxyde existant, qui s'accompagne d'une augmentation considérable de l'énergie de liaison entre le fer et des atomes d'oxygène; ce qui accroît les propriétés protectrices du film. Il est à noter que plusieurs travaux [115] décrivent le mécanisme de protection plus simplement en le réduisant à la formation du film de chromine Cr_2O_3 .

b- Le Dihydrogénotriphosphate d'aluminium (TPA)

Le dihydrogénotriphosphate d'aluminium dihydraté ($\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est un acide avec une constante d'acidité pK_a d'environ 1,5 à 1,6. Ce composé se dissocie en ions aluminium et triphosphate selon l'équation (I.12):



L'hydrolyse de dihydrogénotriphosphate d'aluminium (TPA) en particulier, produit des protons H^+ [116], ce qui pourrait lutter contre la production d'ions hydroxyles par réduction de l'oxygène dissous sur le substrat métallique, et prolonger ainsi la durée de vie des revêtements organiques [117]. Chromy et Kaminska [118] ont également attribué la protection contre la corrosion du fer aux ions triphosphate. Ils suggèrent que l'anion $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$ réagit avec le fer anodique pour donner une couche insoluble, correspondant essentiellement au triphosphate ferrique. La couche formée de phosphate insoluble dans l'eau est très dure et présente une excellente adhérence au substrat. Nakano (Nakano, 1985) a constaté que le triphosphate d'aluminium est meilleur que le chromate de zinc et le plombate de calcium dans un liant de caoutchouc chloré et dans la résine alkyde pour la protection d'un substrat en acier galvanisé.

c- Les Molybdates

Les composés aux molybdates ont été testés intensément comme des alternatives possibles aux chromates en raison de leur pouvoir oxydant et la stabilité de leurs produits de réduction, formant une couche de passivation [119]. Les pigments à base de molybdate sont des sels de calcium ou de zinc. Ils empêchent la corrosion par l'inhibition de la réaction anodique [120]. La couche protectrice de molybdate de fer, se formant à la surface de l'acier est insoluble dans des solutions neutres et basiques. En général, les tests de ces pigments comme inhibiteurs de corrosion dans des formulations de peinture ont donné des résultats mitigés sur l'acier. Des travaux visant à améliorer les performances des molybdates en cherchant à les combiner avec d'autres pigments ont été menés dans l'espoir d'obtenir un effet synergique [121].

d- Les silicates

Les inhibiteurs de corrosion à base de silicates sont constitués de sels métalliques solubles de borosilicates et phosphosilicates. Les cations métalliques utilisés dans ces pigments sont le baryum, le calcium, le strontium et le zinc. Les silicates contenant le baryum sont toxiques.

Des études ont montré que les silicates métalliques inhibent la corrosion [122, 123]. L'inhibition de la corrosion peut être attribuée à leur alcalinité et aux savons métalliques qui se forment dans le cas des liants oléorésineux. Les alkyles silicates ont des propriétés d'inhibition de la corrosion meilleures que celles des silicates métalliques [123]

e- La silice échangée par le calcium

La silice échangée au calcium est préparée par réaction d'échange cationique entre la silice et les ions calcium. Le mécanisme de protection repose sur l'échange des ions agressifs (par exemple H^+) par les ions Ca^{2+} . Ces derniers sont libérés pour protéger le métal en formant une couche protectrice de $CaCO_3$ ou $Ca(OH)_2$. L'espèce $Ca-SiO_2$ présente une petite charge partielle δ qui l'entraîne vers la surface du métal. Les particules de silice de calcium s'agglomèrent à l'interface peinture / métal. Le pH alcalin cause la coalescence d'un film mince de wollastonite ($CaSiO_3$) [124, 125]. Ce film inorganique empêche les ions chlorures et d'autres espèces corrosives d'initier la corrosion. Le piégeage des cations agressifs et la libération de l'inhibiteur de corrosion sont deux avantages de ce type de pigment par rapport aux pigments anticorrosion traditionnels. La silice échangée par le cation calcium [126] comme pigment anticorrosion dans une résine époxy a donné une bonne protection. La résine polystyrène sulfonate échangée par l'ion calcium a été utilisée aussi comme pigment dans le revêtement de polyvinyle de butyral (PVB) pour la protection d'acier galvanisé contre la corrosion. Ce pigment a retardé la vitesse du phénomène de délamination du revêtement organique [127].

f- Les nouveaux inhibiteurs de corrosions à base des composés lamellaires

Ces dernières années, les chercheurs dans le domaine de la corrosion des métaux et les revêtements organiques ont mené des travaux sur de nouvelles familles d'inhibiteurs de corrosion constitués de deux entités: l'inhibiteur de corrosion classique sous sa forme ionique et un support lamellaire (smectites et hydroxydes doubles lamellaires (HDL)) qui joue le rôle de microréservoir permettant de stocker les entités d'inhibiteur de corrosion dans son espace interfeuillet. En raison des propriétés d'échange cationique pour les smectites et anionique pour les HDL, ces composés lamellaires ont la propriété de libérer progressivement les espèces inhibitrices de corrosion qu'ils emmagasinent. De nombreux travaux ont montré l'effet bénéfique des minéraux argileux sur les propriétés barrières des revêtements organiques. Woo [128] a constaté que l'effet barrière vis-à-vis de l'humidité du

nanocomposite silane / montmorillonite (Cloisite20A) est meilleur que celui du revêtement à base de silane pur. Le pourcentage d'argile offrant la plus faible valeur de la perméabilité est estimé à environ 5% en poids [128, 129]. Le minéral argileux le plus étudié est la montmorillonite qui a été testée comme charge dans des revêtements organiques. Les résultats électrochimiques obtenus montrent ses effets positifs pour la protection des métaux contre la corrosion [130, 131]. Turc et col [132] et Hang et col [133] ont publié des travaux sur les performances anticorrosion d'un revêtement époxy chargé d'une montmorillonite intercalée par l'inhibiteur de corrosion d'acide 3-indole butyrique (AIB) ($C_{12}H_{13}NO_2$) et d'acide aminotriméthylphosphonique (ATMP) ($C_2H_{12}NP_3O_9$) respectivement sur l'acier. Les auteurs ont montré que les performances de protection anticorrosion de la couche d'époxy sont expliquées à la fois par l'effet barrière de la montmorillonite en raison de sa structure lamellaire et par l'inhibition de la corrosion à la surface de l'acier par ATMP. La montmorillonite modifiée organiquement par l'acide 3-indolbutanoïque permet également d'améliorer la résistance à la corrosion du revêtement époxydique. Le travail de Hang et al [134] est porté principalement sur l'efficacité d'inhibiteur de corrosion (3-indolbutanoïque) sur les propriétés d'auto-guérison de la matrice époxy après scarification. Cette étude réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL), a montré aussi que les propriétés barrière peuvent être améliorées avec une faible épaisseur du revêtement [132, 134]. D'autres travaux ont traité l'effet des cations des terres rares/ montmorillonite sur la protection de l'acier contre la corrosion [135]. Des nanotubes d'halloysite ont été testés également comme nanoréservoirs de benzotriazol. L'efficacité de l'inhibition de la corrosion des nanoréservoirs de l'halloysite pour les échantillons d'aluminium et de cuivre a été démontrée [136, 137]. Le revêtement polyaniline / montmorillonite modifiée organiquement a donné une bonne protection contre la corrosion d'un alliage de magnésium [138]. Des travaux récents ont reporté l'élaboration des hydroxydes doubles lamellaires intercalés avec des inhibiteurs de corrosion anioniques de nature minérale et organique [139-140]. Ces matériaux de synthèse sont en général préparés par coprécipitation des cations métalliques. Les ions compensateurs de charge (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- ...) peuvent être échangés par des inhibiteurs de corrosion tels que les vanadates VO_3^- [141], les phosphates PO_4^{3-} [142].

1.3 Conclusion

Les minéraux argileux smectites et fibreuses, de part de leurs propriétés physicochimiques sont largement étudiées. Les principales propriétés de ces minéraux argileux sont leurs capacités d'échanger leurs cations interfoliaires par des réactions d'échanges cationiques,

aussi ils présentent des groupements silanols de bord, qui sont exploitables par des réactions de greffage des alkoxy-silanes. Vu leur capacité d'échange cationique importante, les smectites (montmorillonite) sont largement modifiées par des réactions d'échanges cationiques. Cette qualité lui confère le nom de réservoir de cations, par contre les minéraux argileux fibreux ont une capacité d'échange cationique très petite en comparaison avec celle des smectites. De ce fait, ils sont modifiés par des réactions de greffage.

Notre étude vise à exploiter ses deux propriétés pour deux types de minéraux argileux, l'une est une smectite (beidellite) et l'autre est fibreuse (palygorskite). La beidellite est modifiée par intercalation des inhibiteurs de corrosion (ion calcium, ion heptanoate) dans leur espace interfoliaire d'où leur appellation réservoirs d'inhibiteur de corrosion. La palygorskite est modifiée par réaction de greffage d'un alkoxy-silane qui va améliorer l'adsorption de l'inhibiteur de corrosion (ion heptanoate).

Ces matériaux vont être testés comme pigments anticorrosion respectant l'environnement dans des peintures par une étude électrochimique complète.

Références bibliographiques :

- [1] E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Shortcourse Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988).
- [2] F. Bergaya., B.K.G. Theng., G. Lagaly., Handbook of clay science, Developments in Clay Science, 1, (2006).
- [3] G. Pedro, Fabric and mineral analysis of soils, Bulletin De La Societe Francaise Mineralogie Et De Cristallographie 88 (1965) 371-&.
- [4] N. Guven, Smectites, Reviews in Mineralogy 19 (1988) 497-559.
- [5] C.-W. Chiu, J.-J. Lin, Self-assembly behavior of polymer-assisted clays, Progress in Polymer Science 37 (2012) 406-444.
- [6] R.T. Martin, S.W. Bailey, D.D. Eberl, D.S. Fanning, S. Guggenheim, H. Kodama, D.R. Pevear, J. Srodon, F.J. Wicks, Report of the clay-minerals-society nomenclature committee - revised classification of clay materials, Clays and Clay Minerals 39 (1991) 333-335.
- [7] R.E. Grim, Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, (1968).
- [8] O. Touret, C.H. Pons, D. Tessier, Y. Tardy, Study on distribution of water in saturated Mg²⁺ clays with high water-content, Clay Minerals 25 (1990) 217-233.
- [9] H. V. Olphen, Internal mutual flocculation in clay suspensions. Journal of Colloids and Interfaces Sciences, 19, 313-322., Journal of Colloids and Interfaces Sciences, 19 (1964) 313-322.
- [10] A.K. Helmy, S.G. de Bussetti, The surface properties of sepiolite, Applied Surface Science 255 (2008) 2920-2924.
- [11] E. García-Romero, M. Suárez, Sepiolite–palygorskite: Textural study and genetic considerations, Applied Clay Science (2013).
- [12] M.P.S. Krekeler, S. Guggenheim, Defects in microstructure in palygorskite-sepiolite minerals: A transmission electron microscopy (TEM) study, Applied Clay Science 39 (2008) 98-105.
- [13] H. Chen, J. Zhao, A.G. Zhong, Y.X. Jin, Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue, Chemical Engineering Journal 174 (2011) 143-150.
- [14] E. Ruiz-Hitzky, Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, Journal of Materials Chemistry 11 (2001) 86-91.

- [15] S. Caillère, S. Hénin, M. Rutureau, *Minéralogie des argiles*, tome 1. Edition Masson, (1982).
- [16] W.F. Bradley, The structural scheme of attapulgite, *American Mineralogist* 25 (1940) 405-410.
- [17] S. Caillère, S. Hénin, *The X-ray identification and crystal structure of clay minerals*, Mineralogical Society, London, (1961).
- [18] A. Chahi, S. Petit, A. Decarreau, Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite, *Clays and Clay Minerals* 50 (2002) 306-313.
- [19] M.Y. He, Y. Zhu, Y. Yang, B.P. Han, Y.M. Zhang, Adsorption of cobalt(II) ions from aqueous solutions by palygorskite, *Applied Clay Science* 54 (2011) 292-296.
- [20] Decarreau. A, *Minéraux argileux, structure, propriétés et applications*, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, (1990).
- [21] M. I. Knudson, J. L. McAtee, Interlamellar and multilayer nitrogen sorption by homoionic montmorillonites, *Clays and Clay Minerals* 22 (1974) 59-65.
- [22] B. Muller, L. Sigg, Adsorption of lead(II) on the goethite surface - voltammetric evaluation of surface complexation parameters, *Journal of Colloid and Interface Science* 148 (1992) 517-532.
- [23] W.F. Bleam, Electrostatic potential at the basal (001) surface of talc and pyrophyllite as related to tetrahedral sheet distortions, *Clays and Clay Minerals* 38 (1990) 522-526.
- [24] M. Stadler, P.W. Schindler, Modeling of H⁺ and Cu²⁺ adsorption on calcium-montmorillonite, *Clays and Clay Minerals* 41 (1993) 288-296.
- [25] F. Bergaya, M. Vayer, CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, *Applied Clay Science* 12 (1997) 275-280.
- [26] A. Menier, *Argiles*, (2002).
- [27] R. Glaeser, *Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables*, Université Paris VI, (1953).
- [28] J. Dejoux, La surface spécifique des argiles, sa mesure, relation avec la CEC et son importance agronomique. In : *La capacité d'échange cationique et la fertilisation des sols*, Amyet Y. ed, (1987).
- [29] R. Calvet, *Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs*, Université Paris VI, (1972).
- [30] T. Holtzapffel, *Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et Détermination*, (1985) 15-43.

- [31] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes, (1994).
- [32] H. Benrhaïem, D. Tessier, C.H. Pons, Swelling behavior and structural and textural evolution of montmorillonites during a desiccation humectation cycle .1. calcium montmorillonites, *Clay Minerals* 21 (1986) 9-29.
- [33] Source ISI web of science.
- [34] M. Ogawa, A. Hagiwara, T. Handa, C. Kato, K. Kuroda, Solid-State Ion Exchange Reactions between Homoionic-Montmorillonites and Organoammonium Salts, *Journal of Porous Materials* 1 (1995) 85-89.
- [35] J.E. Gieseking, The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals, *Soil Science* 47 (1939) 1-13.
- [36] S.B. Hendricks, Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to Van Der Waals forces, *Journal of Physical Chemistry* 45 (1941) 65-81.
- [37] Serratos.Jm, Infrared study of orientation of chlorobenzene sorbed on pyridinium-montmorillonite, *Clays and Clay Minerals* 16 (1968) 93-&.
- [38] M. Kozak, L. Domka, Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 441-445.
- [39] D. Merinska, Z. Malac, M. Pospisil, Z. Weiss, M. Chmielova, P. Capkova, J. Simonik, Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates, *Composite Interfaces* 9 (2002) 529-540.
- [40] K. Bergmann, C.T. Okonski, A Spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite, *Journal of Physical Chemistry* 67 (1963) 2169-&.
- [41] A.H. Gemeay, A.S. El-Sherbiny, A.B. Zaki, Adsorption and kinetic studies of the intercalation of some organic compounds onto Na⁺-montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 245 (2002) 116-125.
- [42] G.E. Lailach, T.D. Thompson, G.W. Brindley, Clay-organic studies .12. absorption of pyrimidines purines and nucleosides by Li- Na- Mg- and Ca-montmorillonite, *Clays and Clay Minerals* 16 (1968) 285-&.
- [43] D.J. Greenland, R.H. Laby, J.P. Quirk, Adsorption of glycine and its di-, tri-, and tetra-peptides by montmorillonite, *Transactions of the Faraday Society* 58 (1962) 829-&.

- [44] H. Hashizume, S. van der Gaast, B.K.G. Theng, Adsorption of adenine, cytosine, uracil, ribose, and phosphate by Mg-exchanged montmorillonite, *Clay Minerals* 45 (2010) 469-475.
- [45] V.N. Moraru, Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media, *Applied Clay Science* 19 (2001) 11-26.
- [46] W.D. Johns, P.K. Sengupta, Vermiculite-alkyl ammonium complexes, *American Mineralogist* 52 (1967) 1706-&.
- [47] G.W. Brindley, Tsunashi.A, Montmorillonite complexes with dioxane, morpholine, and piperidine - mechanisms of formation, *Clays and Clay Minerals* 20 (1972) 233-&.
- [48] Martinru.Ja, Rausellc.Ja, Serratos.Jm, Infrared-absorption and x-ray-diffraction study of butylammonium complexes of phyllosilicates, *Clays and Clay Minerals* 22 (1974) 87-90.
- [49] M. Ogawa, K. Kuroda, Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 70 (1997) 2593-2618.
- [50] G. Lagaly, A. Weiss, Van-der-Waals interaction in dodecylammonium layer silicates, *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B - Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete B* 24 (1969) 1057-&.
- [51] G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, *Solid State Ionics* 22 (1986) 43-51.
- [52] G.W. Beall, M. Goss, Self-assembly of organic molecules on montmorillonite, *Applied Clay Science* 27 (2004) 179-186.
- [53] D.M. Moore. C. R. Reynolds, X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, (1997).
- [54] J.C. Serna, G . E. VanScoyoc, In: M M Mortland, VC Farmer, eds, *Proc Internat Clay Conference*, Oxford, 1978, Elsevier, Amsterdam, (1979).
- [55] S. Inagaki, Y. Fukushima, H. Doi, O. Kamigaito, Pore-size distribution and adsorption selectivity of sepiolite, *Clay Minerals* 25 (1990) 99-105.
- [56] M.J. Sanchez-Martin, M.S. Rodriguez-Cruz, M.S. Andrades, M. Sanchez-Camazano, Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity, *Applied Clay Science* 31 (2006) 216-228.
- [57] A. Yildiz, A. Gur, Adsorption of phenol and chlorophenols on pure and modified sepiolite, *Journal of the Serbian Chemical Society* 72 (2007) 467-474.

- [58] G. Rytwo, S. Nir, L. Margulies, B. Casal, J. Merino, E. Ruiz-Hitzky, J.M. Serratos, Adsorption of monovalent organic cations on sepiolite: Experimental results and model calculations, *Clays and Clay Minerals* 46 (1998) 340-348.
- [59] J. Lemic, M. Tomasevic-Canovic, M. Djuricic, T. Stanic, Surface modification of sepiolite with quaternary amines, *Journal of Colloid and Interface Science* 292 (2005) 11-19.
- [60] A. Vanmeerbeek, E. Ruizhitzky, Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces .2. secondary reaction during the grafting of alkenylchlorosilanes, *Colloid and Polymer Science* 257 (1979) 178-181.
- [61] M.C. Hermosin, J. Cornejo, Methylation of sepiolite and palygorskite with diazomethane, *Clays and Clay Minerals* 34 (1986) 591-596.
- [62] S. Q. Yang, P. Yuan, H. P. He, Z. H. Qin, Q. Zhou, J. X. Zhu, D. Liu, Effect of reaction temperature on grafting of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite, *Applied Clay Science* 62–63 (2012) 8-14.
- [63] H.P. He, Q. Tao, J.X. Zhu, P. Yuan, W. Shen, S.Q. Yang, Silylation of clay mineral surfaces, *Applied Clay Science* 71 (2013) 15-20.
- [64] J.L. Ahlrichs, C. Serna, J.M. Serratos, Structural hydroxyls in sepiolites, *Clays and Clay Minerals* 23 (1975) 119-124.
- [65] E. Ruizhitzky, J.J. Fripiat, Organic derivatives of silicates .3. vinyl derivative of sepiolite, *Bulletin De La Societe Chimique De France Partie I-Physicochimie Des Systemes Liquides Electrochimie Catalyse Genie Chimique* (1976) 1341-1348.
- [66] A.J. Aznar, J. Sanz, E. Ruizhitzky, Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces .4. phenyl derivatives of sepiolite and poly(organosiloxanes), *Colloid and Polymer Science* 270 (1992) 165-176.
- [67] J. Huang, Y. Liu, X. Wang, Silanized palygorskite for lipase immobilization, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 57 (2009) 10-15.
- [68] J.P. Zhang, A.Q. Wang, Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution by Chitosan-g-poly(acrylic acid)/Attapulgit/Sodium Humate Composite Hydrogels, *Journal of Chemical and Engineering Data* 55 (2010) 2379-2384.
- [69] A.L. Xue, S.Y. Zhou, Y.J. Zhao, X.P. Lu, P.F. Han, Effective NH₂-grafting on attapulgit surfaces for adsorption of reactive dyes, *Journal of Hazardous Materials* 194 (2011) 7-14.

- [70] S.Y. Zhou, A.L. Xue, Y.J. Zhao, Q.W. Wang, Y. Chen, M.S. Li, W.H. Xing, Competitive adsorption of Hg(2+), Pb(2+) and Co(2+) ions on polyacrylamide / attapulgite, *Desalination* 270 (2011) 269-274.
- [71] L.X. Zhang, Q.Z. Jin, J.H. Huang, Y.F. Liu, L. Shan, X.G. Wang, Modification of palygorskite surface by organofunctionalization for application in immobilization of H3PW12O40, *Applied Surface Science* 256 (2010) 5911-5917.
- [72] Y. Mansoori, S.V. Atghia, M.R. Zamanloo, G. Imanzadeh, M. Sirousazar, Polymer-clay nanocomposites: Free-radical grafting of polyacrylamide onto organophilic montmorillonite, *European Polymer Journal* 46 (2010) 1844-1853.
- [73] L. Zapata, A. Vanmeerb, J.J. Fripiat, M.D. Faille, M. Vanrusse, J.P. Mercier, Synthesis and physical properties of graft copolymers derived from phyllosilicates .1. chrysotile and vermiculite derivatives, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* (1973) 257-272.
- [74] Y.G. Peng, D.J. Chen, J.L. Ji, Y. Kong, H.X. Wan, C. Yao, Chitosan-modified palygorskite: Preparation, characterization and reactive dye removal, *Applied Clay Science* 74 (2013) 81-86.
- [75] A. Blumstein, Étude des polymérisations en couche adsorbée .1, *Bulletin De La Societe Chimique De France* (1961) 899-&.
- [76] A. Blumstein, Étude des polymérisations en couche adsorbée .2, *Bulletin De La Societe Chimique De France* (1961) 906-&.
- [77] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 3774-3780.
- [78] S. Audisio, H. Mazzile. Les revêtements métalliques et couches de conversion in << corrosion et protection des métaux >>, Paris, CNRS, (1981).
- [79] C.L. C. Fiaud, N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion*, (2002).
- [80] NACE Glossary of corrosion Terms. *Materials Protection*, (1965) 79.
- [81] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 1076-1084.
- [82] K. Aramaki, Treatment of zinc surface with cerium(III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl, *Corrosion Science* 43 (2001) 2201-2215.
- [83] I.M. Zin, S.B. Lyon, V.I. Pokhmurskii, Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture, *Corrosion Science* 45 (2003) 777-788.

- [84] T. Prosek, D. Thierry, C. Taxen, J. Maixner, Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions, *Corrosion Science* 49 (2007) 2676-2693.
- [85] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne 12, (1997).
- [86] C. Rapin, A. Dhuysser, J.P. Labbe, L. Gengembre, P. Steinmetz, Inhibition of copper aqueous corrosion by sodium linear saturated carboxylates .2. Characterization of the surface films formed by reaction between copper and the heptanoate anion, *Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques* 93 (1996) 719-&.
- [87] E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin, J.C. Labrune, Inhibition of copper aqueous corrosion by non-toxic linear sodium heptanoate: mechanism and ECAFM study, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503 (2001) 133-140.
- [88] D. Daloz, C. Rapin, P. Steinmetz, G. Michot, Corrosion inhibition of rapidly solidified Mg-3% Zn-15% Al magnesium alloy with sodium carboxylates, *Corrosion* 54 (1998) 444 - 450.
- [89] G.T. Hefter, N.A. North, S.H. Tan, Organic corrosion inhibitors in neutral solutions .1. Inhibition of steel, copper, and aluminum by straight chain carboxylates, *Corrosion* 53 (1997) 657- 667.
- [90] S. Jacques, E. Rocca, M.J. Stebe, J. Steinmetz, "Carboxylation" coating on zinc: A chemical conversion in organized molecular systems containing carboxylic acid, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3878-3885.
- [91] A. Mesbah, S. Jacques, E. Rocca, M. Francois, J. Steinmetz, Compact Metal-Organic Frameworks for Anti-Corrosion Applications: New Binary Linear Saturated Carboxylates of Zinc, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2011) 1315-1321.
- [92] E. Rocca, J. Steinmetz, Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium, *Corrosion Science* 43 (2001) 891-902.
- [93] E. Rocca, C. Rapin, F. Mirambet, Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate, *Corrosion Science* 46 (2004) 653-665.
- [94] S. Hollner, F. Mirambet, E. Rocca, S. Reguer, Evaluation of new non-toxic corrosion inhibitors for conservation of iron artefacts, *Corrosion Engineering Science and Technology* 45 (2010) 362-366.
- [95] J. Peultier, E. Rocca, J. Steinmetz, Zinc carboxylating: a new conversion treatment of zinc, *Corrosion Science* 45 (2003) 1703-1716.

- [96] E. Rocca, C. Caillet, A. Mesbah, M. Francois, J. Steinmetz, Intercalation in zinc-layered hydroxide: Zinc hydroxyheptanoate used as protective material on zinc, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 6186-6193.
- [97] A. Mesbah, C. Juers, F. Lacouture, S. Mathieu, E. Rocca, M. Francois, J. Steinmetz, Inhibitors for magnesium corrosion: Metal organic frameworks, *Solid State Sciences* 9 (2007) 322-328.
- [98] A. Mesbah, C. Juers, M. Francois, E. Rocca, J. Steinmetz, Structures of magnesium and zinc long aliphatic chains carboxylates, *Zeitschrift Fur Kristallographie* (2007) 593-598.
- [99] Y.I. Kuznetsov, O.A. Lukyanchikov, Inhibition of iron corrosion by fatty-acid anions, *Protection of Metals* 27 (1991) 52-58.
- [100] F. Mirambet, S. Reguer, E. Rocca, S. Hollner, D. Testemale, A complementary set of electrochemical and X-ray synchrotron techniques to determine the passivation mechanism of iron treated in a new corrosion inhibitor solution specifically developed for the preservation of metallic artefacts, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 99 (2010) 341-349.
- [101] C. Rapin, P. Steinmetz, J. Steinmetz, Temporary protection of metals against atmospheric corrosion by saturated straight chain aliphatic monocarboxylates. Mechanism of inhibition *Corrosion*, (1998).
- [102] M. Francois, M.I. Saleh, P. Rabu, M. Souhassou, B. Malaman, J. Steinmetz, Structural transition at 225 K of the trinuclear Fe(III) heptanoate $\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_{13})_6 (\text{H}_2\text{O})_3 \text{NO}_3$, *Solid State Sciences* 7 (2005) 1236-1246.
- [103] S. Hollner, Développement De Nouveaux Traitements De Protection a Base D'Acide Carboxylique Pour La Conservation D'Objets En Fer Du Patrimoine Culturel, UHP Nancy, (2009).
- [104] X. Jiang, Y.G. Zheng, D.R. Qu, W. Ke, Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO₂ corrosion of N80 steel, *Corrosion Science* 48 (2006) 3091-3108.
- [105] M. Forsyth, M. Seter, B. Hinton, G. Deacon, P. Junk, New 'Green' Corrosion Inhibitors Based on Rare Earth Compounds, *Australian Journal of Chemistry* 64 (2011) 812-819.
- [106] B.R.W. Hinton, L. Wilson, The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride, *Corrosion Science* 29 (1989) 967-&.

- [107] M.A. Arenas, J. de Damborenea, Interference by cerium cations during the multi-step zinc dissolution process in a chloride-containing electrolyte, *Corrosion Science* 48 (2006) 3196-3207.
- [108] M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R.M. Osuna, J.M. Sanchez-Amaya, Inhibitor properties of "green" pigments for paints, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 280-287.
- [109] H.S. Emira, A novel approach to the synthesis of a non-toxic, platy pigment for anticorrosive paints, *Pigment & Resin Technology* 34 (2005) 132-138.
- [110] J. Sinko, Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 42 (2001) 267-282.
- [111] H. R. Hamburg, W. M. Morgans, Hess ' s Paint Film Defects, (1979) 76-77.
- [112] M. Svoboda, J. Mleziva, Properties of coatings determined by anticorrosive pigments, *Progress in Organic Coatings* 12 (1984) 251-297.
- [113] I.L. Rosenfeld, New methods of protection of modern technique with inhibitors - scientific communication, *Vestnik Akademii Nauk Sssr* (1979) 19-31.
- [114] I.L. Rosenfeld, Whitney award lecture - 1981 - new data on the mechanism of metals protection with inhibitors, *Corrosion* 37 (1981) 371-377.
- [115] H. Leidheiser, Mechanism of corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings, *Journal of Coatings Technology* 53 (1981) 29-39.
- [116] Q. H. Lu, Y. H. Hu, Synthesis of aluminum tri-polyphosphate anticorrosion pigment from bauxite tailings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22 (2012) 483-488.
- [117] X. Lu, Y. Zuo, X. Zhao, Y. Tang, The influence of aluminum tri-polyphosphate on the protective behavior of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy, *Electrochimica Acta* 93 (2013) 53-64.
- [118] L. Chromy, E. Kaminska, Nontoxic anticorrosive pigments, *Progress in Organic Coatings* 18 (1990) 319-324.
- [119] R.L. Twite, G.P. Bierwagen, Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys, *Progress in Organic Coatings* 33 (1998) 91-100.
- [120] P.A. Schweitzer, Corrosion control through organic coatings, (2006) 42.
- [121] G. Gunasekaran, N. Palanisamy, B.V.A. Rao, V.S. Muralidharan, Synergistic inhibition in low chloride media, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1427-1434.

- [122] G. Canosa, P.V. Alfieri, C.A. Giudice, Environmentally friendly, nano lithium silicate anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings* 73 (2012) 178-185.
- [123] G. Parashar, D. Srivastava, P. Kumar, Ethyl silicate binders for high performance coatings, *Progress in Organic Coatings* 42 (2001) 1-14.
- [124] B.P.F. Goldie, Calcium exchanged silica anti-corrosion pigment - a review, *Journal of the Oil & Colour Chemists Association* 71 (1988) 257-&.
- [125] N. Granizo, M.I. Martin, F.A. Lopez, J.M. Vega, D. de la Fuente, M. Morcillo, Chemical and structural changes of calcium ion exchange silica pigment in 0.5M NaCl and 0.5M Na₂SO₄ solutions, *Afinidad* 68 (2011) 439-446.
- [126] L.W. Vasconcelos, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, F.L. Fragata, A.S.B. Sombra, Inhibitory properties of calcium exchanged silica epoxy paintings, *Corrosion Science* 43 (2001) 2291-2303.
- [127] G. Williams, S. Geary, H.N. McMurray, Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins, *Corrosion Science* 57 (2012) 139-147.
- [128] R. S. C. Woo, H. Zhu, M. M. K. Chow, C. K. Y. Leung, Jang-Kyo Kim, Barrier performance of silane-clay nanocomposite coatings on concrete structure, *Composites Science and Technology* 68 (2008) 2828-2836.
- [129] M. Y. Liu, H. G. Zhu, N. A. Siddiqui, C. K.Y. Leung, J. K. Kim, Glass fibers with clay nanocomposite coating: Improved barrier resistance in alkaline environment, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42 (2011) 2051-2059.
- [130] M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad, Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na⁺-MMT and Cloisite 30B, *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 589-595.
- [131] K. C. Chang, S. T. Chen, H. F. Lin, C. Y. Lin, H. H. Huang, J. M. Yeh, Y. H. Yu, Effect of clay on the corrosion protection efficiency of PMMA / Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings evaluated by electrochemical measurements, *European Polymer Journal* 44 (2008) 13-23.
- [132] T.A. Truc, T.T.X. Hang, V.K. Oanh, E. Dantras, C. Lacabanne, D. Oquab, N. Pebere, Incorporation of an indole-3 butyric acid modified clay in epoxy resin for corrosion protection of carbon steel, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4945-4951.
- [133] T.T.X. Hang, T.A. Truc, T.H. Nam, V.K. Oanh, J.B. Jorcin, N. Pebere, Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7408-7415.

- [134] T. T. X. Hang, T. A. Truc, M. G. Olivier, C. Vandermiers, N. Guérit, N. Pebere, Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 410-416.
- [135] C. Motte, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian, M.G. Olivier, Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer, *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 326-333.
- [136] E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, Y. Lvov, Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole., *ACS applied materials & interfaces* 1 (2009) 1437-1443.
- [137] E. Abdullayev, Y. Lvov, Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 6681.
- [138] Y. Zhang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys, *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 804-811.
- [139] T. T. X. Hang, T. A. Truc, N. T. Duong, N. Pébère, M. G. Olivier, Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel, *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 343-348.
- [140] Y. Wang, D. Zhang, Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn-Al layered double hydroxides, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 1963-1968.
- [141] M.L. Zheludkevich, S.K. Poznyak, L.M. Rodrigues, D. Raps, T. Hack, L.F. Dick, T. Nunes, M.G.S. Ferreira, Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor, *Corrosion Science* 52 (2010) 602-611.
- [142] J. Tedim, S. K. Poznyak, A. Kuznetsova, D. Raps, T. Hack, M. L. Zheludkevich, and M. G. S. Ferreira, Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers., *ACS applied materials & interfaces* 2 (2010) 1528-1535.

Chapitre II

*Matériaux et techniques
expérimentales*

La première partie de ce chapitre a pour but de présenter les différentes argiles naturelles d'origine marocaine considérées dans la présente étude avant et après leur purification et leur fonctionnalisation avec des composés à intérêt dans le domaine d'inhibition de la corrosion métallique. Ainsi, on détaillera dans cette partie les modes opératoires de purification des argiles brutes, puis de modification des minéraux argileux purifiés par réaction d'échange cationique et par réaction de greffage, ainsi que la préparation des électrodes métalliques. Par ailleurs, la deuxième partie est consacrée à la présentation, d'une part, des différentes techniques de caractérisations de l'ensemble des différents matériaux argileux considérés dans cette étude et d'autre part aux méthodes d'étude de leur comportement électrochimique soit en étant directement en contact direct avec l'acier ou le zinc, soit en les incorporant dans des films de peinture revêtant l'acier ou l'acier électrozingué.

II.1 Matériaux

II.1.1 Localisation et quelques propriétés de la beidellite et de la palygorskite

Les deux argiles naturelles brutes utilisées dans cette étude sont d'origine marocaine et ont fait pour la première fois l'objet de caractérisations extensives par Bouna dans le cadre de ses travaux de thèse [1, 2]. Ces travaux ont démontré que l'une des deux argiles est riche en beidellite tandis que l'autre l'est en palygorskite. L'argile riche en beidellite a été prélevée dans la partie occidentale du haut Atlas, plus précisément dans la région de Taghazoute à 20 km au nord de la ville d'Agadir (Figure II.1). Cette argile est de ce fait désignée par BDT. Par ailleurs, l'argile riche en palygorskite a été prélevée dans le haut Atlas, précisément dans la localité d'Asni à 45 Km au sud de la ville de Marrakech (Figure II.1). Cette argile est désignée Pal par référence aux trois premières initiales de la palygorskite.

Le choix de ces deux argiles est justifié par les faits que la beidellite est lamellaire alors que la palygorskite est fibreuse; ce qui permettra d'envisager leur fonctionnalisation selon deux modes différents. En effet, la beidellite, qui est une smectite et par conséquent dotée d'une capacité d'échange cationique élevée, se prête facilement aux réactions d'intercalation et de désintercalation des espèces cationiques. En revanche, en raison de sa structure fibreuse caractérisée par la discontinuité de la couche octaédrique, la palygorskite présente une densité importante de groupements silanol de bords capables de réagir avec différentes espèces chimiques, en l'occurrence les alcoxysilanes permettant ainsi leur greffage aux bords du minéral argileux.

Les argiles naturelles brutes contiennent en général, en plus de la fraction argileuse nommée aussi fraction fine puisque la taille des particules est inférieure à 2 μm , d'autres matériaux dits accessoires à des quantités différentes. Pour ce qui concerne les argiles mises en jeu dans cette étude, les travaux déjà entrepris au sein de notre laboratoire ont montré qu'à l'état brut, la fraction fine de l'argile BDT constituant 98 % en masse, se compose de 93% de beidellite et 7% de kaolinite à laquelle s'associe la calcite et le quartz [1], alors que la fraction argileuse de l'argile Pal, constituant 98 %, se compose de 95% de palygorskite et 5% de sépiolite, à laquelle s'associe 2% de carbonates sous forme d'ankérite et du quartz [2]. Les propriétés des argiles (adsorption, capacité d'échange cationique, plasticité, réactivité des hydroxyles de bords,...) sont normalement imputables aux minéraux argileux composant la fraction argileuse.

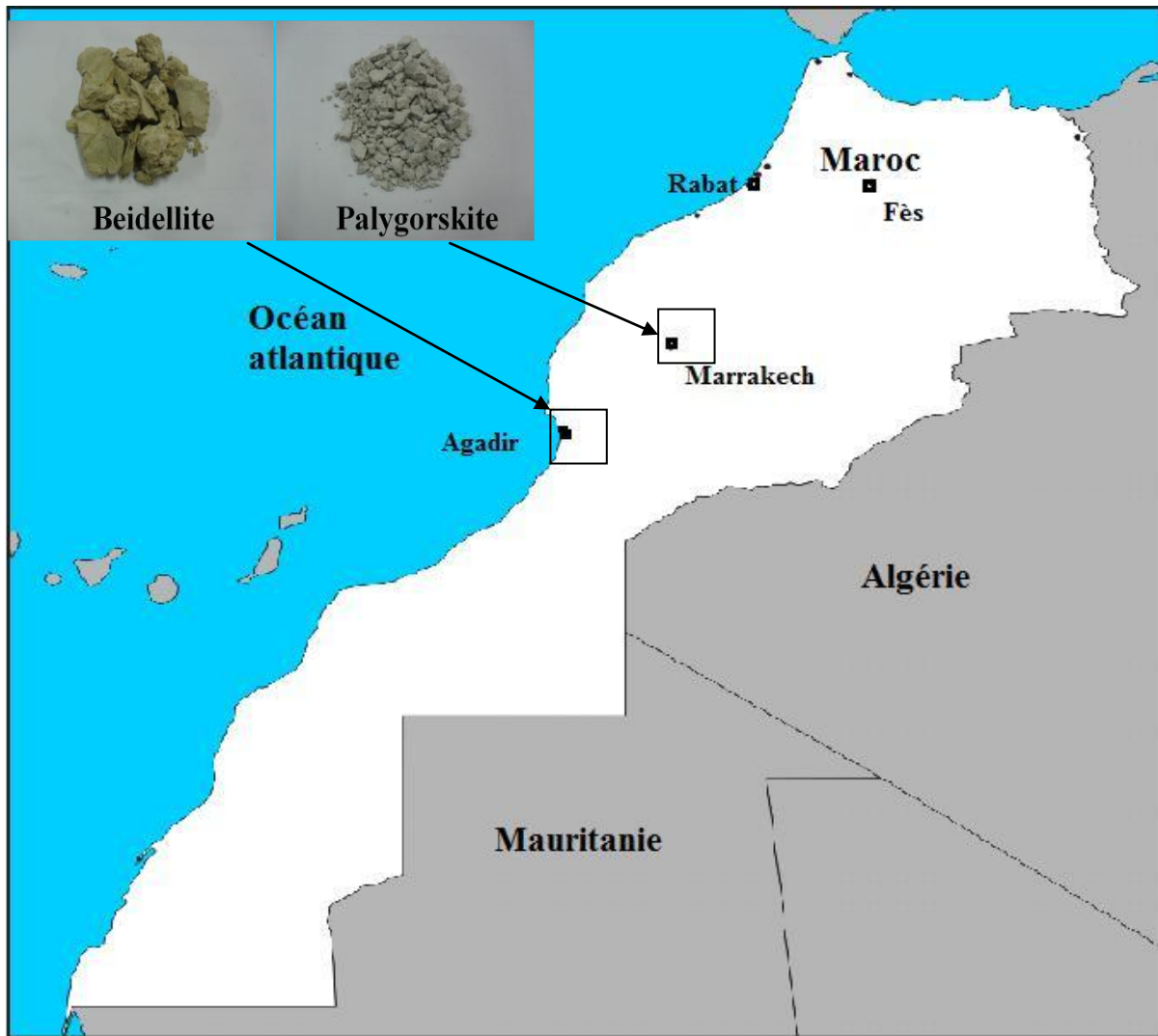


Figure II.1 : Carte géographique montrant la localisation des argiles faisant l'objet de cette étude

De ce fait, il importe de purifier les argiles brutes puis d'isoler les fractions fines en vue d'identifier la nature des minéraux argileux qui les composent avant d'explorer les possibilités de leur modification chimique et/ou fonctionnalisation.

Les travaux antérieurs au sein de notre laboratoire LMCN sur les argiles Pal et BDT ont permis de déterminer les compositions chimiques des minéraux beidellite et palygorskite, dont elles se composent majoritairement ainsi que leurs propriétés physico-chimiques (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Compositions chimiques et quelques propriétés physico-chimiques de la beidellite et de la palygorskite contenues majoritairement dans les argiles BDT et Pal respectivement [1, 2]

Argile	BDT	Pal
Minéral argileux majoritaire dans la fraction argileuse (< 2 μm)	Beidellite	Palygorskite
Famille argileuse	Smectite dioctédrique	Phyllosilicate 2 :1 fibreux
Formule structurale	$(\text{Si}_{7,51}\text{Al}_{0,49})(\text{Al}_{2,99}\text{Fe}_{0,68}\text{Mg}_{0,33})(\text{Ca}_{0,03}\text{Na}_{0,54}\text{Mg}_{0,11})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	$(\text{Si}_{7,97}\text{Al}_{0,03})(\text{Mg}_{2,17}\text{Al}_{1,46}\text{Fe}_{0,40}\text{Ti}_{0,05})(\text{Ca}_{0,03}\text{Na}_{0,07}\text{K}_{0,03})\text{O}_{20,18}(\text{OH})_{1,94}(\text{OH}_2)_{3,88} 2,43 \text{H}_2\text{O}$.
Capacité d'échange cationique CEC (méq /100g d'argile)	59,7	21,2
Surface spécifique (m^2/g)	82,2	116

II.1.2 Purification des argiles

Les argiles brutes, doivent être purifiées avant d'être utilisées pour des réactions de modification et/ou de fonctionnalisation. La procédure de purification des argiles brutes consiste, en général, en la décomposition des carbonates, la dissolution des hydroxydes et oxydes métalliques (Fe, Al), l'élimination de la silice amorphe et finalement l'oxydation de la matière organique. Dans notre cas, il s'agit de débarrasser nos argiles quasiment de tous les minéraux accessoires, dont la présence a été mise en évidence, comme susmentionné, par les travaux de Bouna, (calcite, quartz, oxyde ou hydroxyde de fer, ...) pour la beidellite et (calcite, quartz et ankérite) pour la palygorskite [1-2]. L'isolation des fractions fines, riches en minéraux argileux dont le diamètre des particules est inférieur à $2\mu\text{m}$, passe dans un premier temps par un traitement mécanique (broyage, tamisage, ...), puis par un traitement chimique

et finalement par une séparation physique (sédimentation). Une certaine quantité de chacune des deux argiles brutes impliquées dans cette étude a été au début broyée dans un mortier agate et tamisée à 20 μm . 30 grammes de la poudre ainsi obtenue de chacune des deux argiles sont dispersés dans l'eau distillée dans un bécher de 1L sous agitation pendant 30 min. On y ajoute ensuite une solution de HCl 2 mol.L⁻¹ (Aldrich, 37% mass) à l'aide d'une burette en veillant à maintenir un pH supérieur à 4,5, afin d'éviter la destruction des minéraux argileux. A cet effet et pour plus de précaution, des auteurs recommandent l'utilisation d'une solution tampon d'acide acétique-acétate de sodium à (pH \approx 4,5) pour ne pas compromettre l'intégrité structurale du minéral argileux [3]. Toutefois, ce traitement s'est avéré non complètement efficace pour l'élimination des carbonates, en l'occurrence l'ankérite dans le cas de l'argile Pal. Après le dégagement de tout le CO₂, l'agitation est maintenue pendant 30 min supplémentaire. Cinq cycles de lavage-centrifugation à 2500 tours/min pendant 5 min ont suffi pour que les deux argiles traitées flocculent suite à l'élimination de l'excès d'acide. En raison de son contexte géologique [4], l'argile BDT contient, en plus des carbonates, des impuretés de fer sous forme d'hydroxyde et oxyde vraisemblablement à l'état amorphe qu'il convient d'éliminer[5]. En revanche, l'argile Pal en est exempte et ne nécessite pas, par conséquent, de traitement supplémentaire [2]. Plusieurs méthodes ont été reportées dans la littérature quant à l'élimination des impuretés riches en fer des argiles brutes. Ryan et Gschwend (1991) ont recommandé l'utilisation du trichlorure de titane TiCl₃, qui manifeste une sélectivité vis-à-vis de la réduction du Fe(III) en Fe(II), en présence de l'EDTA qui complexera par la suite le Fe(II) [6]. Par ailleurs, Janek et col [7] proposent à cet effet l'utilisation d'une solution d'oxalate de sodium acidifiée (NaCl 1mol.L⁻¹ + Na₂C₂O₄ 0,1mol.L⁻¹ + HCl 0,1mol.L⁻¹). Dans notre cas, l'élimination des impuretés à base de fer de l'argile BDT exclusivement a été achevée selon la procédure décrite par [8] en la faisant réagir avec le dithionite de sodium (Na₂ S₂O₄) qui permet la réduction du fer (III) en fer (II). Ce dernier est ensuite complexé par le citrate de sodium (Na₃H₄C₆O₇) dans une solution tampon d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) [9].

En pratique, une certaine quantité de l'argile BDT décarbonatée a été dispersée sous agitation dans un volume donné d'eau distillée 5 % en mass. On y a ajouté 250 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) 1 mol.L⁻¹ (Segma-Aldrich, 85%) (pH=7,3) et citrate de sodium 0,3 mol.L⁻¹ (Fulka, \geq 99.5). Le mélange est chauffé sous agitation à une température de 75 °C pendant 15 min. On y additionne ensuite lentement 10 g de dithionite de sodium (Na₂S₂O₄) (Sigma-Aldrich, \geq 99%). On remarque que la couleur de la suspension a

changé à cause de la réduction de l'oxyde et/ou l'hydroxyde de fer(III). Finalement, la dispersion est centrifugée à 4000 tours/min pendant 10 min. Le solide récupéré est lavé trois fois à l'eau distillée puis séché à l'air. Les échantillons des deux argiles BDT et Pal ainsi obtenus sont par la suite homoionisés par réaction d'échange des ions compensateurs de charge (Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^{+}) par le cation sodium Na^{+} . Cette opération a été réalisée en dispersant l'argile sous agitation dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) 1mol.L^{-1} (Aldrich, 99%) pendant 24 heures, en renouvelant trois fois l'électrolyte pour promouvoir l'achèvement quasi-complet de l'échange cationique. Le matériau argileux, flocculant en présence de sel, a été aisément récupéré, lavé plusieurs fois à l'eau puis centrifugé plusieurs fois à 4000 tours/min pendant 5 min. L'obtention d'une dispersion stable est favorisée par l'élimination quasi-totale de NaCl mise en évidence par le test à AgNO_3 . La dispersion stable de l'argile homoionisée est par la suite transvasée dans une éprouvette de 2L en y ajoutant de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Après l'avoir agitée avec une baguette en verre, on la laisse se décanter. La profondeur dans l'éprouvette ($x(\text{cm})$) à laquelle les particules de taille donnée d (μm) se sédimentent au bout d'un certain temps ($t(\text{min})$) régi par la loi de Stokes équation II.1 [10].

$$t = 190 x / d^2 \quad (\text{II.1})$$

Le prélèvement de la fraction fine ($< 2\mu\text{m}$) est effectué par aspiration de la dispersion argileuse au bout de 24 h sur une profondeur d'environ 30 cm. Après avoir complété avec de l'eau jusqu'au trait de jauge de l'éprouvette, l'opération est répétée jusqu'à ce que la dispersion soit quasiment claire témoignant de l'achèvement du prélèvement de presque toute la fraction argileuse homoionisée contenue dans l'argile brute. La dispersion de la fraction argileuse ainsi collectée est centrifugée à 4000 tours/min pendant 40 min pour récupérer les culots correspondant aux deux argiles BDT et Pal et qu'on désigne par $\text{Na}^{+}\text{-BDT}$ ou $\text{Na}^{+}\text{-Pal}$ respectivement. Ces derniers ont été séchés à l'étuve à 80°C , puis conservés dans les conditions de température et d'humidité du laboratoire pour des utilisations ultérieures.

La figure II.2 schématise le protocole expérimental de purification des argiles brutes mis au point au sein du laboratoire LMCN.

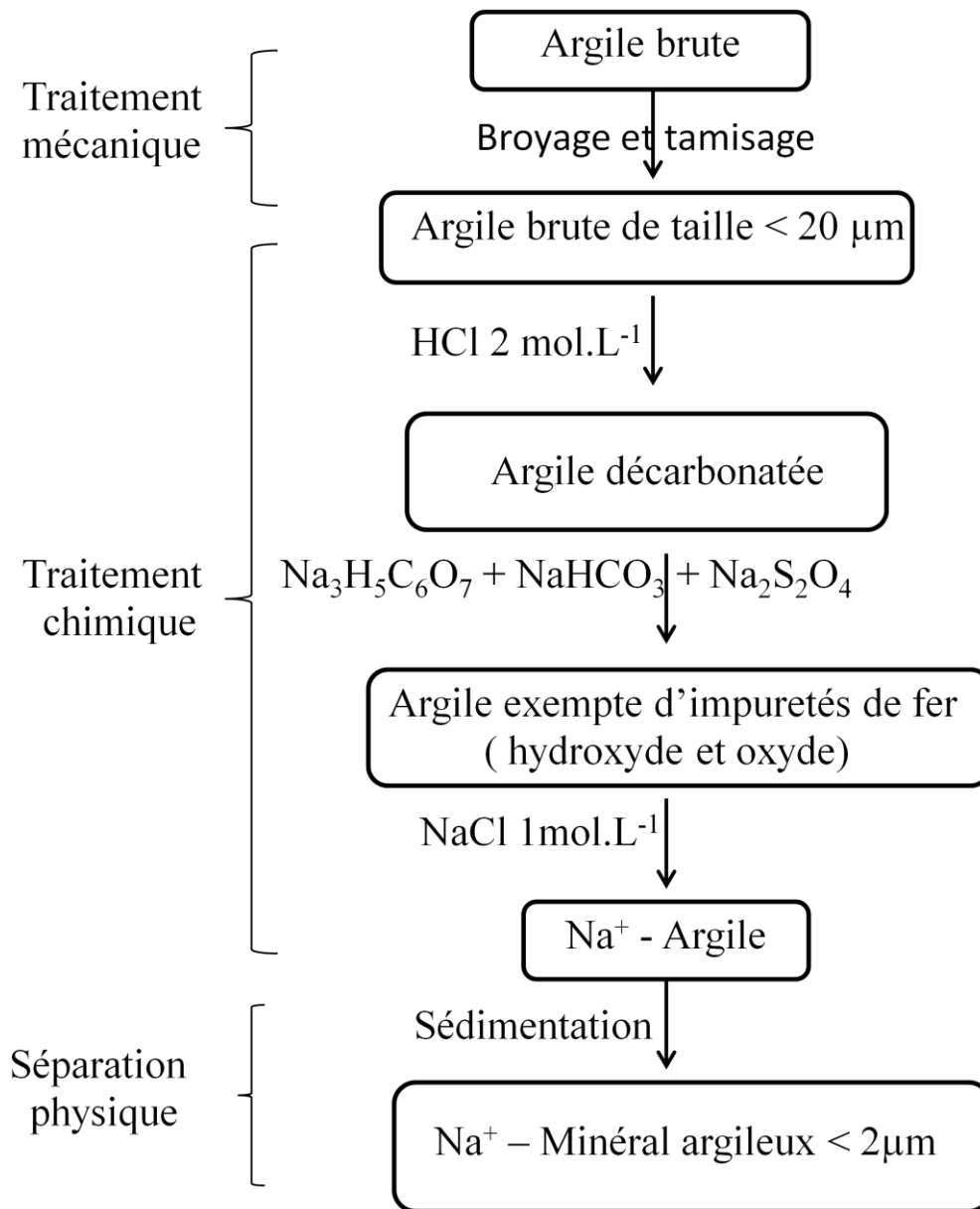
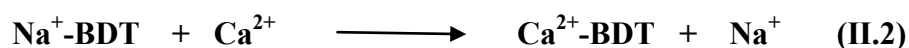


Figure II.2 : Schéma décrivant le protocole expérimental de purification des argiles brutes BDT et Pal mis au point dans cette étude

II.1.3 Modifications du minéral argileux beidellite (Na⁺-BDT)

II.1.3.1 Intercalation d'ions de calcium

La beidellite sodique (Na⁺-BDT) est intercalée par le cation calcium Ca²⁺ selon la réaction d'échange cationique des ions interfoliaires Na⁺ équation (II.2).



En pratique, 2 g de Na^+ -BDT sont dispersés sous agitation dans une solution de nitrate de calcium dihydraté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Aldrich, 99%). L'agitation de la dispersion est maintenue pendant 24 heures à température ambiante. La beidellite calcique est récupérée après trois cycles de lavage à l'eau distillée. L'échantillon Ca^{2+} -BDT est séché à l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures puis broyé et conservé dans les conditions du laboratoire.

II.1.3.2 Intercalation du biopolymère de chitosan

Le chitosan (CTS-NH_2) est un biopolymère non toxique, biodégradable et soluble dans les acides organiques (HC_n) dilués sous forme de gel chargé positivement (polycation), selon l'équation (III.3) [11].



Le chitosan est formé d'une succession aléatoire de monomères N-acétyl D-glucosamines (avec un groupement $-\text{NH-COCH}_3$) de masse molaire 220 g/mol et de D-glucosamines (avec le groupement $-\text{NH}_2$) de masse molaire 178 g/mol , liés par des liaisons β (1-4) (Figure II.3). Les proportions relatives de ces monomères sont déterminées par la valeur du degré désacétylation DA. Le chitosan utilisé dans cette étude est un produit d'Aldrich, de viscosité 200.000 cps équivalent à une masse molaire de $157453 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ calculée par la formule de Mark-Houwink [12], et un degré de désacétylation de 75%. Le chitosan est une polybase, dont la constante d'acidité pK_a ($\text{Chit-NH}_3^+/\text{Chit-NH}_2$) est égale à 6.2 [13].

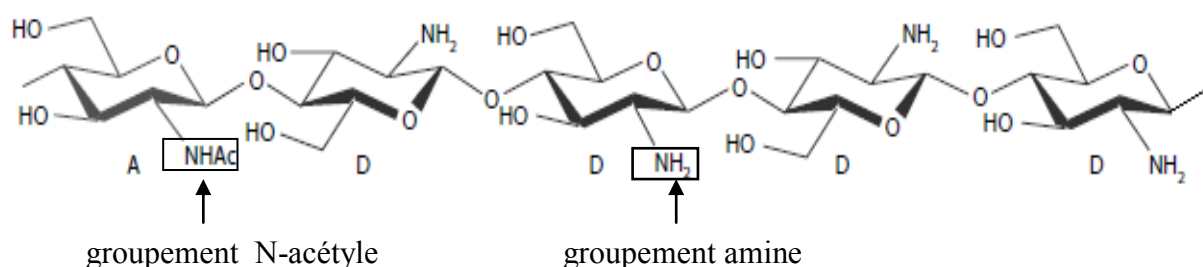
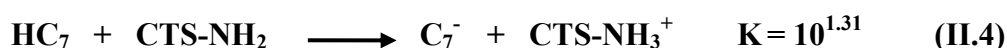


Figure II.3 : Représentation de la molécule de chitosan

La solubilisation du chitosan se fait par la réaction acido-basique entre le chitosan et l'acide heptanoïque dont le pK_a (HC_7/C_7^-) équivaut à 4,89 [14], selon l'équation (II.4).



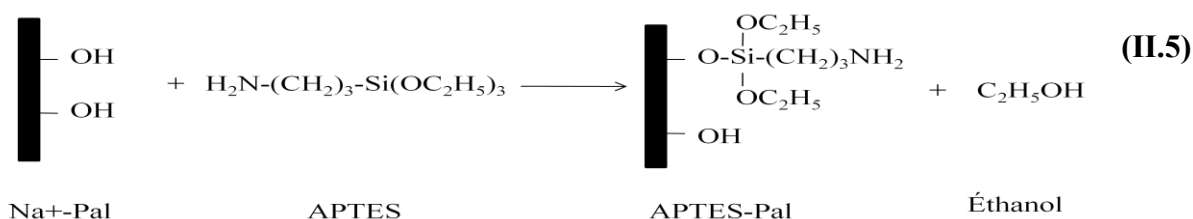
A une solution d'acide heptanoïque 2% (Aldrich, 99%), préparée dans un mélange eau /éthanol (v/v = 1) on a ajouté une masse de 1.5 g de chitosan, correspondant à 2 fois la CEC (≈ 60 méq / 100g) du minéral argileux Na^+ -BDT. Le mélange est agité jusqu'à ce que solubilisation du chitosan soit atteinte au bout de 12 heures. Ensuite, la solution de chitosan protoné ainsi obtenue est ajoutée lentement à 5 grammes de Na^+ -BDT préalablement dispersés, sous agitation et chauffée à 60°C, dans 250 mL d'eau distillée. Le mélange est maintenu à 60 °C sous agitation pendant 72 heures. L'argile ainsi modifiée par le chitosan subit trois cycles de lavage pour éliminer l'excès d'acide heptanoïque. Finalement, le bionanocomposite obtenu est séché à l'étuve à 80°C pendant 24 heures puis broyé, tamisé à 20 μm et conservé dans les conditions du laboratoire.

II.1.4 Modification de l'argile fibreuse : la palygorskite

La fraction argileuse riche en palygorskite homoionisée (Na^+ -Pal), extraite de l'argile Pal selon la procédure décrite auparavant, a fait l'objet de modification par greffage sur les groupements silanol.

II.1.4.1 Greffage de l'APTES sur la palygorskite

Comme susmentionné dans le chapitre I de la revue bibliographique, la palygorskite présente une densité élevée de sites silanols sur les bords des canaux qui sont capables de réagir avec des composés à base de silicium, tels que les alcoxysilanes, en donnant lieu à la formation d'une liaison covalente entre le groupement silanol de l'argile fibreuse et le silicium de la molécule alcoxysilane. L'agent de greffage utilisé dans cette étude est le 3-aminopropyltriéthoxysilane $[(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ noté (APTES) de masse molaire 221,36 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de température d'ébullition $T_{\text{eb}} = 223^\circ\text{C}$ et de constante d'acidité $\text{p}K_{\text{a}} = 9,6$. La réaction de greffage de l'APTES sur la Palygorskite est présentée par la réaction (II.5) et a été réalisée dans notre cas selon la méthode décrite par [15].



A cet égard, 6 grammes de Na⁺-Pal, préalablement séchés à 105 °C, ont été d'abord dispersés, sous ultrason pendant 10 min, dans 100 mL de toluène (Aldrich) avant d'y ajouter goutte à goutte et sous agitation modérée, 6 mL de l'APTES. Le mélange est ensuite chauffé sous reflux à une température de 45°C pendant 2 heures. La Palygorskite ainsi modifiée a été filtrée et lavée au toluène, puis à l'éthanol et enfin à l'eau distillée avant d'être séchée à l'étuve à une température de 105 °C, puis broyée et conservée dans les conditions du laboratoire. Elle est désignée APTES-Pal.

II.1.4.2 Adsorption de l'acide heptanoïque sur la palygorskite greffé par l'APTES

Nous avons étudié l'influence des différents paramètres physico-chimiques (pH, concentration de HC₇, masse de l'APTES-Pal) sur l'adsorption de l'acide heptanoïque par la palygorskite greffée. L'optimisation de ces paramètres a été réalisée par la méthode des plans d'expériences. L'approche des plans d'expériences nous a permis d'étudier la modélisation de la rétention de l'acide heptanoïque par l'échantillon APTES-Pal en examinant l'impact de l'effet de chaque paramètre sur cette adsorption.

a- Plan d'expérience

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou une étude industrielle. Avec les plans d'expériences, on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Cette méthode s'appuie sur deux notions fondamentales : celle de l'espace expérimental et celle de la modélisation mathématique des grandeurs étudiées. Dans la présente étude, nous avons examiné l'influence de trois facteurs (pH, concentration de l'acide et la masse de l'APTES-Pal) sur le taux de rétention de l'acide heptanoïque sur la palygorskite greffée qui peut être exprimé par l'équation (II.6).

$$R \% = (C_o - C_r) 100 / C_o \quad (\text{II.6})$$

R% : taux de rétention,

C_o : concentration molaire initiale de l'acide heptanoïque,

C_r : concentration molaire à l'équilibre de l'acide heptanoïque dans le surnageant.

La technique des plans d'expériences nécessite tout d'abord de définir le domaine de travail, c'est-à-dire fixer les valeurs minimale et maximale de chaque paramètre (facteur) et de coder les facteurs en utilisant deux niveaux +1 pour sa valeur maximale et -1 pour sa valeur minimale (Tableau II.2). Dans le présent cas, le plan d'expérience est par conséquent constitué de 3 facteurs à 2 niveaux; ce qui signifie qu'il indique la mise en jeu de 2^3 soit 8 manipulations d'adsorption de HC₇ sur APTES-Pal. Le tableau (II.3) présente les conditions expérimentales de chaque manipulation.

Tableau II.2 : codage des paramètres

	C_0 (HC ₇) (g.L ⁻¹)	pH	m (APTES-Pal) (g)
Niveau	X ₁	X ₂	X ₃
-1	1	4	0.1
+1	6	8	0.5

Tableau II.3 : Matrice des expériences

Expérience	Facteurs		
	C_0 (HC ₇) (g.L ⁻¹)	pH	m (APTES-Pal) (g)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

b- Étude cinétique de l'adsorption de l'acide heptanoïque palygorskite greffée

Afin de vérifier la validité des résultats d'adsorption de HC₇ sur APTES-Pal qui sont issus du plan d'expériences, l'étude cinétique de cette adsorption sur APTES-Pal et sur l'échantillon non modifié Na⁺-Pal a été réalisée.

Pour ce faire, six manipulations ont été réalisées en préparant 6 flacons contenant chacun 0.1 g du minéral argileux qui est mis en contact avec 50 mL d'une solution aqueuse d'acide heptanoïque de concentration 0,1 mol.L⁻¹. Les six mélanges sont agités à une vitesse d'agitation de 400 tours / min à température ambiante pendant des temps différents allant de 15 min à 3 heures. A la fin de chaque expérience, la dispersion est centrifugée à 4000 tours / min pendant 10 min. L'acide heptanoïque non adsorbé contenu dans le surnageant est dosé par titrage acido-basique. La quantité (Q_t) de l'acide adsorbée est calculée par la relation (II.7):

$$Q_t = (C_o - C_r) \cdot M \cdot V/m \quad (\text{II.7})$$

Q_t : quantité d'acide heptanoïque adsorbé par gramme d'argile (g/g) ;

C_o : concentration molaire initiale de l'acide HC₇ (mol.L⁻¹) ;

C_r : concentration molaire résiduelle de l'acide HC₇ à l'équilibre (mol.L⁻¹) ;

M : masse molaire de l'acide heptanoïque (130,18 g.mol⁻¹) ;

V : volume de la solution d'acide (L) ;

m : masse de l'argile (g).

II.1.5 Préparation des électrodes métalliques

II.1.5.1 Électrodes non revêtues

Les électrodes utilisées pour les essais d'électrochimie sont en zinc (Goodfolw, France) et en acier doux électrozingué provenant de Sollac (ARCELOR, France). Les plaques d'acier électrozingué, sont dézinguées avant utilisation par immersion dans une solution composée, d'acide chlorhydrique à 2 mol.L⁻¹ additionné de 0,1 mol.L⁻¹ d'allylthiourée. Les plaques de zinc et d'acier doux dézingué sont tronçonnées en carrés 2×2 cm et polies mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs à différents grades (de 120 à 4000). Le polissage de finition est

effectué sur un drap avec une suspension OPS à base d'alumine jusqu'à l'obtention d'un aspect miroir de la surface d'électrode.

II.1.5.2 Électrodes pour revêtement de peinture

Les revêtements polymériques sont à base de résine alkyde, et ont été appliqués sur deux types d'électrodes : des plaques d'acier électrozingué et des plaques d'acier dézinguées de dimension 5×5 cm. Les plaques électrozinguées ont été dégraissées par une solution alcaline d'hydroxyde de potassium (Aldrich, 98%), rincées à l'eau distillée puis séchées. Les plaques dézinguées ont été obtenues par décapage chimique des plaques d'acier doux électrozingué par une solution d'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹ (Aldrich, 37%), rincées d'abord abondamment à l'eau distillée ensuite à l'éthanol puis séchées.

II.1.6 Préparation des peintures et leurs applications

Deux types de résines alkydes ont été utilisés pour préparer les revêtements polymériques : une en phase aqueuse et l'autre en phase organique. Les minéraux argileux fonctionnalisés (charges) ont été dispersés mécaniquement dans chaque liant à l'aide d'un agitateur mécanique à hélice à 600 tours / min pendant 30 min. Les revêtements organiques ont été appliqués à l'aide d'un tire-film (Figure II.4), qui donne une épaisseur de film d'environ 100 µm. Les plaques revêtues sont séchées à l'air pendant 2 jours. Il importe de noter que le séchage de la résine alkyde en phase organique est lent. De ce fait, l'ajout de 2 mL d'une huile siccatrice est nécessaire pour l'accélérer.



Figure II.4 : Enduseur tire film

II.2 Méthodes de caractérisation des matériaux

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'un des outils les plus utilisés dans la caractérisation des minéraux argileux. Elle permet d'identifier la nature des minéraux argileux composant les phases argileuses ainsi que les minéraux qui leur sont associés (impuretés). Cette méthode a été utilisée dans cette étude pour caractériser les argiles brutes, les minéraux argileux après leur homoionisation par Na^+ et les modifications avec divers composés chimiques, afin de vérifier l'achèvement de ces modifications et d'identifier les changements structuraux qui en résultent.

Les analyses des différents échantillons ont été réalisées avec un diffractomètre Philips X'Pert Pro à géométrie Bragg-Brentano $\theta - \theta$. L'échantillon d'argile sous forme de poudre ou de lame orientée est fixé sur un porte échantillon. La source d'émission ainsi que le détecteur sont en mouvement, balayant ainsi un domaine angulaire par pas de 0.01671° . Le diffractomètre, muni d'une anticathode en cuivre, permet d'obtenir une radiation filtrée ($\lambda_{\text{Ka}1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$) ou monochromatisée par un miroir hybride ($\lambda_{\text{Ka}1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est piloté par le logiciel X'Pert Data Collector. Le programme Diffrac-AT permet l'indexation des diffractogrammes. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Les directions selon lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », obéissent à la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.8})$$

Avec :

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ;

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h, k et l;

θ : l'angle de diffraction ;

n : un entier désignant l'ordre de diffraction. On considère toujours la diffraction d'ordre 1 si bien que n est généralement égal à l'unité.

II.2.2 Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge constitue un outil indispensable de caractérisation complémentaire à la diffraction des rayons X. Les spectres ont été réalisés en mode transmission à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IFS55 Bruker équipé d'un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré) avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} et un temps de mesure d'environ 1mn 30s dans un champ spectral exploré allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Pour les échantillons sous forme de poudre, la pastille a été préparée en mélangeant environ 0,5 % de masse d'échantillon dans du KBr (Bromure de potassium) conservé dans une étuve à 80°C . Le mélange est intimement broyé dans un mortier en agate puis déposé dans un moule à pastiller de 13 mm de diamètre que l'on place dans une presse à pastiller. La pression appliquée est de 10 T/cm^2 . Au cours de notre étude, la spectroscopie IRTF nous a permis de caractériser qualitativement les minéraux argileux avant et après leurs modifications.

II.2.3 Thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse (TG-SM)

L'analyse de thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Les gaz émis sont analysés par un spectromètre de masse (Omnistar GSD 301C). Le gaz a été introduit dans la chambre d'ionisation des échantillons. Dans la présente étude, seules les six intensités des ions sélectionnés ($m/z = 12, 16, 18, 29, 44, 58$) ont été suivis et corrélées aux différentes pertes de masse observées dans les thermogrammes. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil (Setsys Ev 1750 TGA - SETARAM / Omnistar GSD 301C - Pfeiffer Vacuum) avec une rampe sous hélium de 20°C à 1100°C à une vitesse de 5°C/min , sur une dizaine de milligrammes d'échantillon placée dans un creuset en alumine.

II.2.4 Thermogravimétrie couplée au générateur d'humidité (TG-CGH)

Cette technique permet la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du taux d'humidité. L'échantillon est préparé dans un creuset en platine et placé dans une thermo-balance. Un générateur d'air humide (WETSYS) fait le mélange d'air sec et d'air humide pour produire un débit d'air avec un taux d'humidité stable et contrôlé à $\pm 0,3\%$ d'humidité relative (RH) à une température donnée. La programmation est effectuée à l'aide du dispositif Eurotherm capable d'incorporer et de contrôler parfaitement la mesure de l'humidité et de la température du débit de gaz et permettant de programmer les différents profils d'humidité (plateau, rampe, palier...). Ce dernier génère de l'air à différents taux

d'humidité relative, allant de 5% à 95% mass. Le générateur d'humidité est couplé à une thermo-balance. Dans notre cas, les échantillons sont traités selon les profils de température et d'humidité décrits ci-après et représentés sur la figure II.5:

- une déshydratation par chauffage de 30 °C à 150 °C, puis refroidissement à 30 °C sous air sec pendant une heure,
- une hydratation sous air humide RH = 60% à 30 °C,
- une deuxième déshydratation sous air sec par chauffage à 150 °C,
- un refroidissement à 30°C sous air sec.

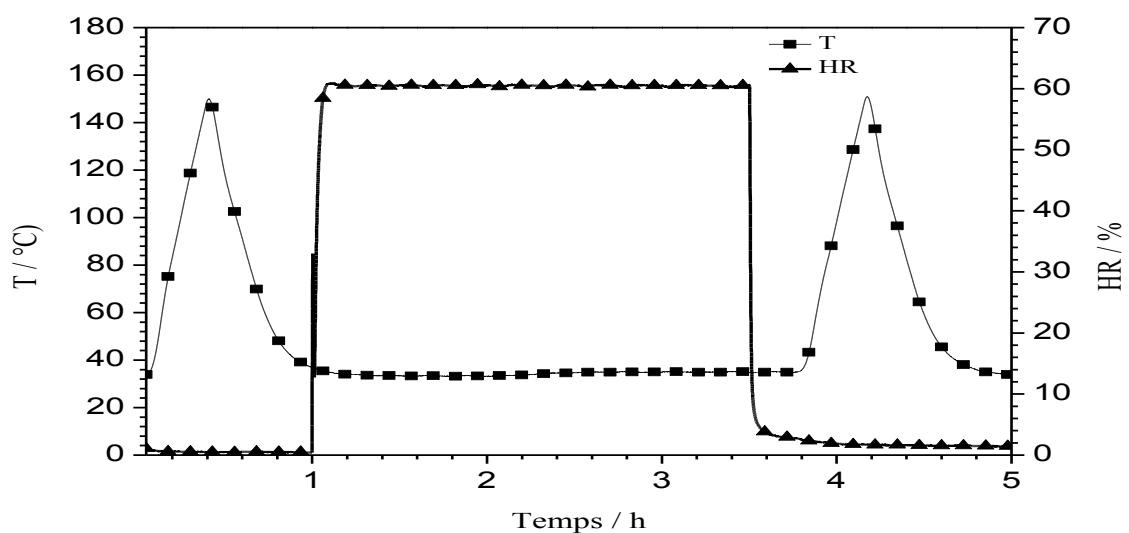


Figure II.5 : Profils de température (T) et de taux d'humidité relative (HR) utilisé

II.2.5 Potentiel zêta

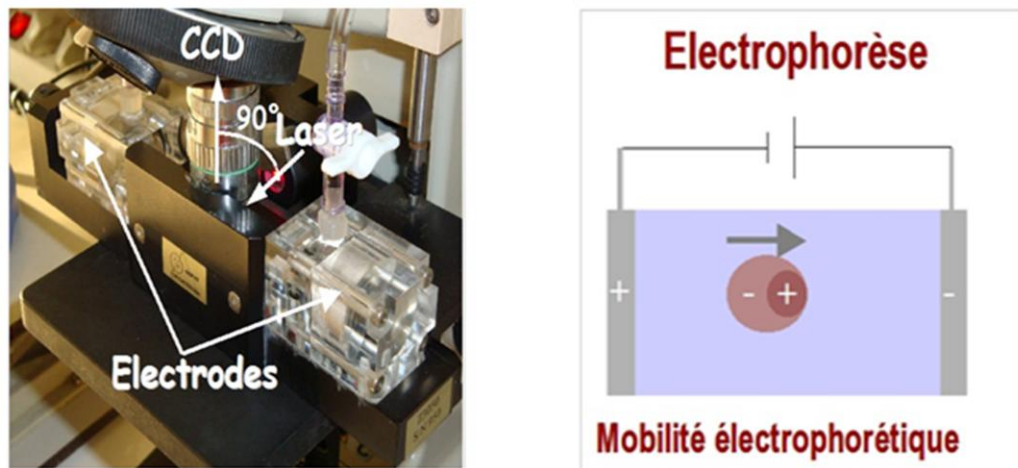
L'appareil utilisé pour la mesure du potentiel zêta est un Zetaphoremeter de la société CAD Instruments. Il utilise la technique d'électrophorèse avec mesure de la mobilité électrophorétique des particules par analyse d'images à l'aide du logiciel Zetaphoremeter 5.0. Sur cet appareil, le colloïde à analyser est placé dans une chambre d'électrophorèse constituée de 2 compartiments à électrodes et d'un capillaire de connexion éclairé par un laser rouge (Figure II.6). La tension appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans le capillaire de connexion, auquel sont soumises les particules argileuses chargées qui, par conséquent, se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes selon le signe de leur charge. La vitesse des particules argileuses, appelée mobilité électrophorétique (U_e), est obtenue par observation de la diffusion à 90° des particules éclairées par le laser et mesurée par analyse d'image à l'aide d'un microscope et d'une caméra CCD. Le potentiel

zêta est déterminée à partir de la mobilité électrophorétique selon la relation de Smoluchowski équation (II.9) [16]:

$$\xi = (4 \pi \eta U_e / \varepsilon) \quad (\text{II.9})$$

Où η et ε désignent respectivement la viscosité et la permittivité du milieu aqueux.

Les mesures ont été effectuées à l'ambiante en faisant varier le pH dans l'intervalle [4, 10] et en présence de l'électrolyte NaCl à trois forces ioniques différentes (10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} mol.L⁻¹). La variation du pH a été accomplie par ajout de HCl ou de NaOH.



Cellule de mesure : chambre d'électrophorèse

Principe

Figure II.6 : Principe et cellule de mesure du potentiel zêta

II.2.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) équipée du spectromètre EDS est une technique d'observation et d'analyse. La technique donne deux types d'information sur l'échantillon étudié :

- la morphologie, par imagerie en électrons secondaires (SE).
- la composition, d'une part par imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE) qui donne un contraste de composition chimique et d'autre part par spectroscopie de photons X dispersives en énergie (EDS) ce qui donne une analyse semi-quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

Avant d'être analysés, les échantillons sont métallisés en déposant sur leur surface une fine couche de carbone assurant l'écoulement des charges électriques. La caractérisation des échantillons a été réalisée à l'aide des équipements du service commun de microscopie électronique et de microanalyse X de l'université de Lorraine (SCMEM). Deux microscopes à effet de champ ont été utilisés : un MEB Hitachi S-4800, équipé de spectromètre EDS et un autre MEB Joël J7600F, couplé à un spectromètre WDS Oxford Wave.

II.2.7 Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique permet le dosage des éléments chimiques. L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental à partir de à cet effet solutions aqueuses. Pour ce faire, l'échantillon est porté à une température de plusieurs milliers de degrés à l'aide d'une flamme. Le principe général de la spectrophotométrie d'absorption atomique est schématisé sur la figure II.7.

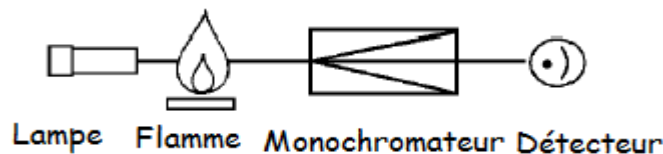


Figure II.7 : Principe de l'absorption atomique

La source de lumière (lampe) délivre un rayonnement constitué de raies caractéristiques de l'élément à analyser, soit en l'occurrence $\lambda = 422,7$ nm dans le cas du calcium.

Le faisceau lumineux est focalisé sur la flamme dans laquelle se trouvent les atomes à analyser. Sous l'effet du rayonnement et puisque la condition de résonance est remplie, des atomes passent de l'état fondamental à un état excité, une partie du rayonnement est ainsi absorbée.

L'absorbance (A) est définie à partir de ces deux grandeurs selon la relation (II.10) :

$$A = \log(I_0/I) \quad (\text{II.10})$$

L'absorbance est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert équation (II.11) :

$$A = k l c \quad (\text{II.11})$$

k : coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données

l : la longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la flamme)

c : la concentration en espèce absorbante.

Dans le but de suivre la cinétique du relargage de l'ion calcium par le minéral argileux Ca^{2+} -BDT, une dispersion de ce dernier dans une solution de chlorure de sodium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,2 masse %) est maintenue sous agitation à 25°C . La concentration des ions calcium, ainsi libérés dans la dispersion par réaction d'échange cationique est déterminée par la spectroscopie d'absorption atomique à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer A.Analyst 100 équipé d'une cathode creuse. La flamme est produite par un mélange acétylène/air. La sensibilité de l'appareil est de $92 \mu\text{g. L}^{-1}$. Des prélèvements de 5 ml ont été réalisés à différents temps, centrifugés à 4000 tours /min pendant 10 min. Les surnageants recueillis ont été analysés par un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 422,7 nm. Leurs concentrations en Ca^{2+} ont été déterminées en reportant les absorbances correspondantes sur la courbe d'étalonnage (Figure II.8), préalablement tracée en représentant l'absorbance en fonction de la concentration pour différentes solutions de nitrate de calcium dihydraté $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ de concentrations massiques connues.

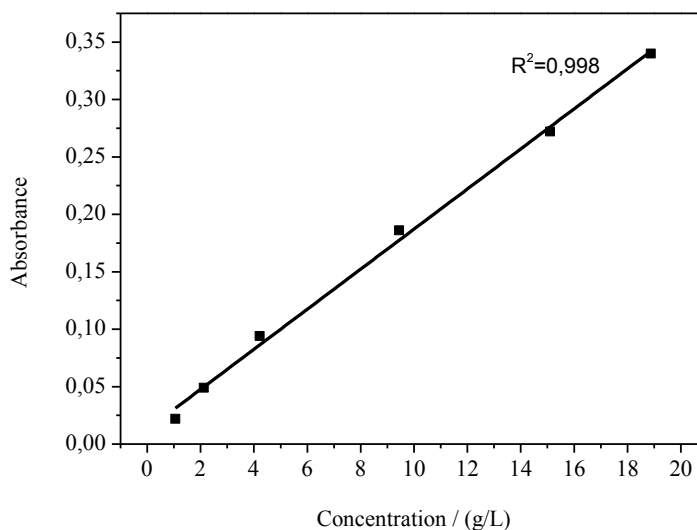


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage de Ca^{2+}

II.2.8 Analyse carbone - soufre

Le pourcentage du carbone dans les différents échantillons argileux à base de beidellite avant et après modification est déterminé à l'aide de l'appareil Analyser CS800 Carbon / Sulfur determinator. Après étalonnage de l'appareil avec des étalons, l'échantillon est pesé dans un creuset en céramique contenant deux accélérateurs de combustion (Fer et tungstène) puis installé dans le four de combustion. Les gaz CO₂ et SO₂ dégagés sont analysés par spectroscopie infrarouge (IR). L'analyseur et la balance électronique sont reliés à un ordinateur qui traite les données avec le logiciel ELTRA GmbH-Uni (Figure II.9).

II.2.9 Titrage acido-basique

La technique du dosage acido-basique a été utilisée pour déterminer la concentration de l'acide heptanoïque dans le mélange de chitosan - acide heptanoïque, ainsi que dans le surnageant après intercalation dans la beidellite. Le titrage acido-basique a été également utilisé pour le dosage de l'acide heptanoïque avant et après adsorption sur la palygorskite modifiée et non modifiée. Ces dosages ont été réalisés automatiquement à l'aide d'un titrateur automatique Metrohm 809 Titrando (Figure II.10), piloté par le logiciel Tiamo. Le titrateur est équipé d'une électrode de verre combinée, d'un réacteur principal en verre de 100 mL et d'un réacteur auxiliaire contenant la solution titrante. La méthode utilisée est DET-pH

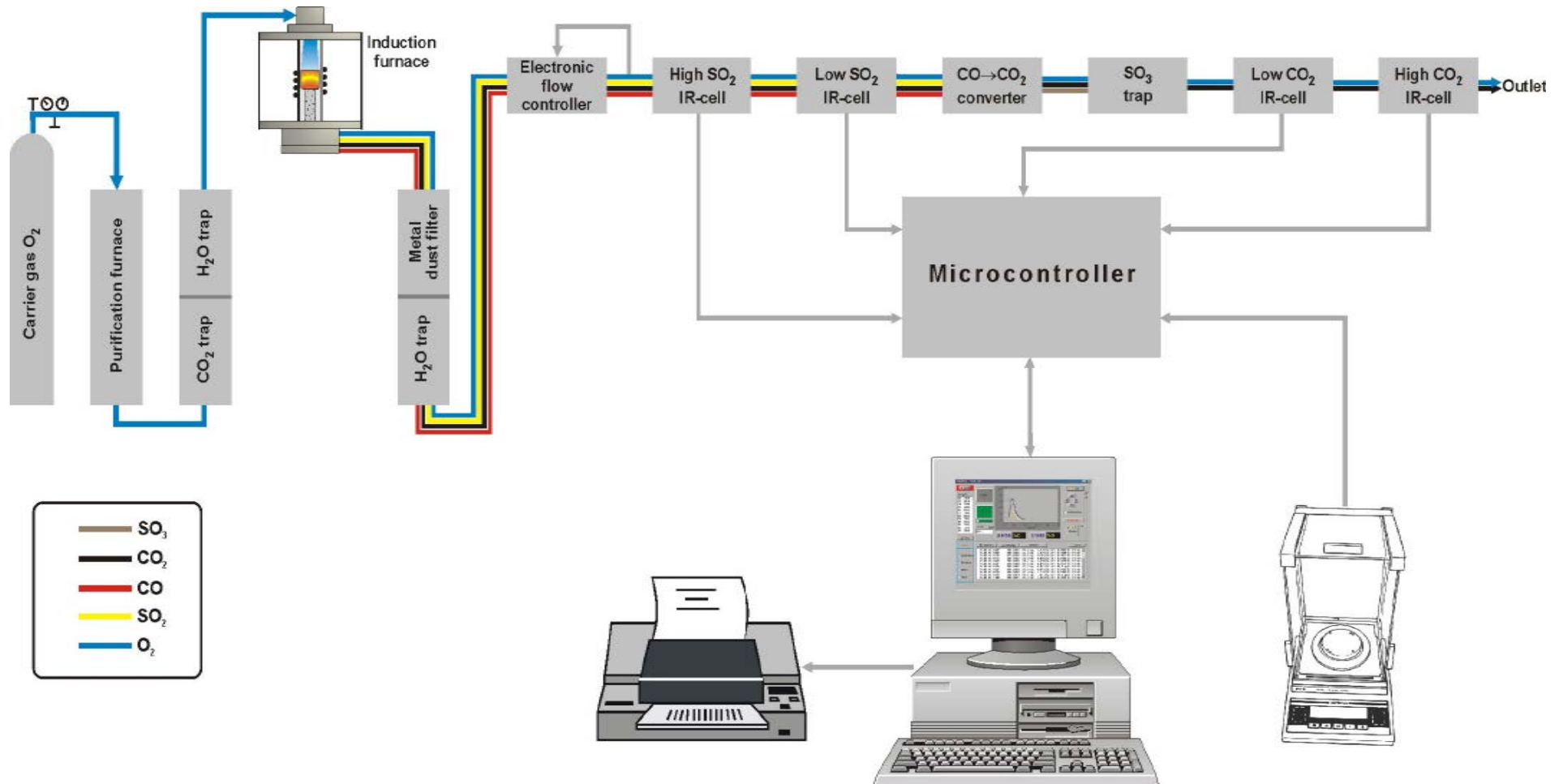


Figure II.9 : Schéma des différentes composantes de l'analyseur CS80 des éléments chimiques carbone/soufre

(Determination Equivalent Point) disponible dans le logiciel Tiamo. La calibration de l'électrode ainsi que la préparation d'une solution fraîche de NaOH $0,1\text{mol.L}^{-1}$ sont nécessaires après chaque utilisation. Le titre de l'hydroxyde de sodium a été préalablement déterminé par titrage volumétrique par une solution d'hydrogénophthalate de potassium (Aldrich) en présence de phénolphaléine.

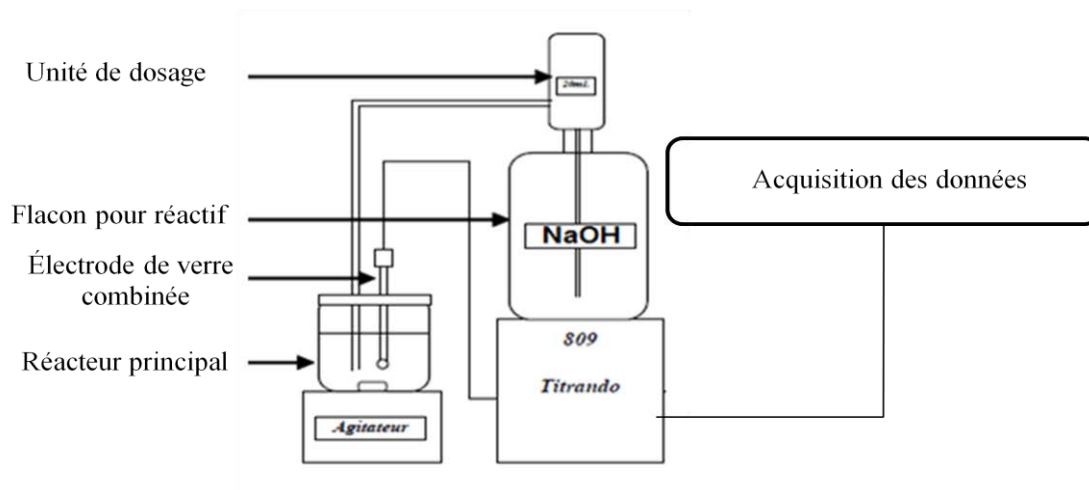


Figure II.10 : Schéma du dispositif expérimental du dosage acido-basique

II.2.10 Techniques de caractérisations électrochimiques

Pour caractériser le comportement électrochimique des électrodes de zinc, d'acier dézingué en absence et en présence des minéraux argileux modifiés et non modifiés ainsi que les électrodes d'acier électrozingué et dézingué revêtues de peinture, plusieurs techniques ont été utilisées:

- suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps $E_{\text{corr}} = f(t)$,
- mesure potentiodynamique ou polarisation $I = f(E)$,
- mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

II.2.10.1 Description des cellules électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été réalisés à température ambiante et sans agitation à l'aide d'un montage à trois électrodes (Figure II.11a et b).

- Électrode de référence au Calomel saturée (ECS) ($E_{\text{ECS}}=0,241\text{V}$),
- Contre électrode en platine sous forme de disque et de grille,

- Électrode de travail constituée des matériaux étudiés.

Les mesures électrochimiques ont été menées sur une surface d'électrode de $2,27 \text{ cm}^2$, pour ce qui concerne l'étude de l'effet de l'ajout de $0,1 \text{ g}$ de minéral argileux dans le milieu corrosif alors qu'elle est de $10,18 \text{ cm}^2$ pour les électrodes revêtues de peinture.

Comme électrolyte, deux concentrations différentes ont été utilisées :

- $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les électrodes non revêtues,
- $\text{NaCl } 3\%$ ($0,51 \text{ mol.L}^{-1}$) pour les plaques peintes.

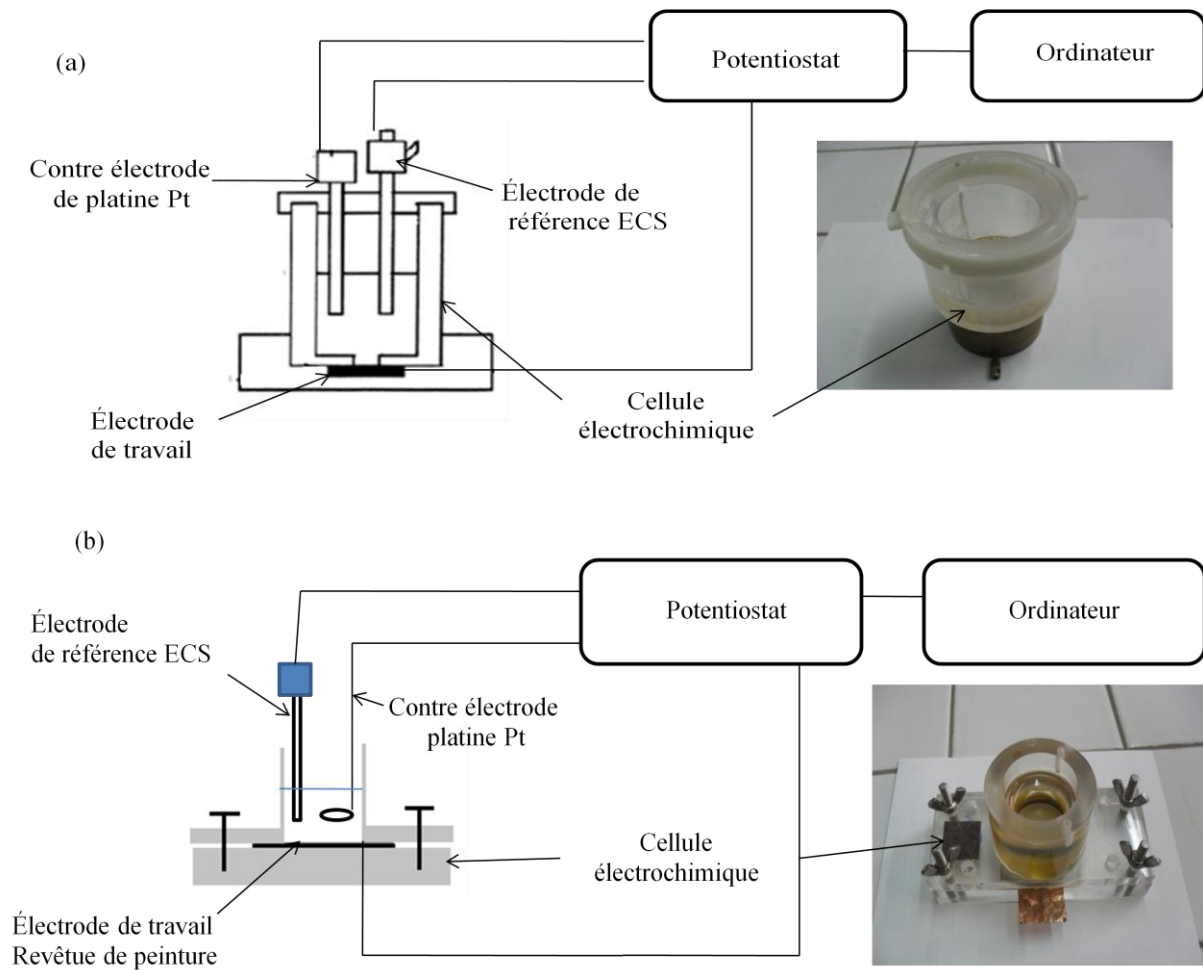


Figure II.11 : Montage à trois électrodes a) pour électrode nue b) pour électrode revêtue

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide de deux types de Potentiostat :

- Versa STAT4 piloté par le logiciel Versa Studio (IJL Nancy),
- Potentiostat Référence 3000 piloté par le logiciel Gamry (FST Marrakech).

Les essais électrochimiques ont été exécutés selon les séquences suivantes :

- mesure du potentiel de corrosion pendant 20 heures.
- spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) réalisée toutes les deux heures de 10^5 Hz à 10^{-2} Hz avec une amplitude de perturbation de ± 10 mV / E_{corr} .
- mesures potentiodynamiques réalisées indépendamment : anodique et cathodique après 20 heures avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à partir de E_{corr} .

II.2.10.2 Suivi du potentiel de corrosion

Cette technique simple apporte des informations sur la stabilité de l'interface électrochimique. Au bout d'un temps suffisamment long au cours duquel un régime stationnaire est établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Toutes les valeurs de E_{corr} sont référencées par rapport à une électrode au calomel saturée. Cette mesure permet de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique.

II.2.10.3 Polarisation $i = f(E)$

Les courbes courant – tension stationnaire permettent de caractériser le comportement électrochimique dans un large domaine de surtension appliquée et d'appréhender la formation de couche de passivation. Les courbes de polarisation ont été réalisées en procédant au tracé séparé, après 20 heures de mesure du potentiel de corrosion dans la solution de NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, des deux branches cathodique et anodique. La branche cathodique ($0 \text{ V} / E_{\text{corr}}$ à $- 0,7 \text{ V} / E_{\text{corr}}$) et la branche anodique (de $0 \text{ V} / E_{\text{corr}}$ à $+1,0 \text{ V} / E_{\text{corr}}$) ont été obtenues avec la même vitesse de balayage en potentiel 1 mV/s .

II.2.10.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

a- Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Le principe de cette technique, consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), pour différentes fréquences du signal de perturbation. Le courant est déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.. En régime potentiostatique, la perturbation suit l'équation.

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.12})$$

Avec : $\omega = 2\pi f$ et f est la fréquence de la perturbation

Si l'amplitude ΔE reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, la réponse en courant s'écrira:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.13})$$

b- Impédance des différents phénomènes se produisant à l'interface électrode / électrolyte

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système est calculée à partir de la fonction de transfert du système.

$$Z(\omega) = Z_{re} - j Z_{im} \quad (\text{II.14})$$

$$|Z(\omega)|^2 = Z_{re}^2 + Z_{im}^2 \quad (\text{II.15})$$

$$\tan(\varphi) = Z_{im} / Z_{re} \quad (\text{II.16})$$

Z_{re} : impédance réelle ;

Z_{im} : impédance imaginaire.

L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes [17]. Dans la représentation de Nyquist, on reporte la partie imaginaire ($-Z_{im}$) de l'impédance en fonction de la partie réelle (Z_{re}). Dans la représentation de Bode, on reporte le module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction de la fréquence (Figure II.12).

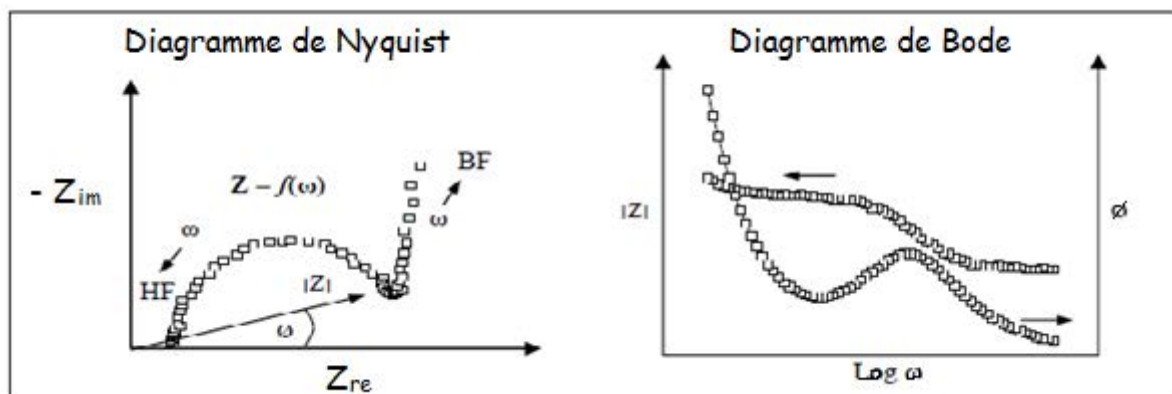


Figure II.12 : Différentes représentations de l'impédance électrochimique

A l'interface électrode/électrolyte, les différents phénomènes physicochimiques sont détectables par leur constante de relaxation ou constante de temps, en fonction de la fréquence de la perturbation sinusoïdale. Ces phénomènes se déroulant à l'interface peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les composants électriques utilisés avec leur impédance sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Composantes électriques avec les symboles et les impédances correspondantes

Composante électrique	Symbole	Impédance
Résistance	R	R
Capacité	C	$[C \times (j\omega)]^{-1}$
Inductance	L	$L \times (j\omega)$
Constant phase élément	CPE (Q, n)	$[Q \times (j\omega)^n]^{-1}$
Warburg	W	$[Q \times (j\omega)^{0,5}]^{-1}$
OFLD	O	$\tanh [B \times (j\omega)^{0,5}] / [Q \times (j\omega)^{0,5}]$

Q : admittance ;

n : puissance de CPE ;

B : facteur de diffusion donné par l'équation $B = \delta / \sqrt{D}$

δ : épaisseur de la couche de diffusion de Nernst ;

c- Modélisation

L'impédance électrochimique peut être modélisée par l'impédance d'un circuit électrique équivalent composé de divers éléments électriques, qui interprètent les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Le circuit électrique équivalent le plus simple (Figure II.13c₁) est celui qui modélise une électrode qui est le siège d'une réaction faradique sans contrôle diffusionnel. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg (W) (Figure II.13c₂). Ce circuit est connu sous le nom de Randles. Pour les électrodes recouvertes par une couche poreuse d'oxyde ou un film polymérique, le circuit électrique équivalent est en général représenté dans la figure II.13c₃ [18, 19].

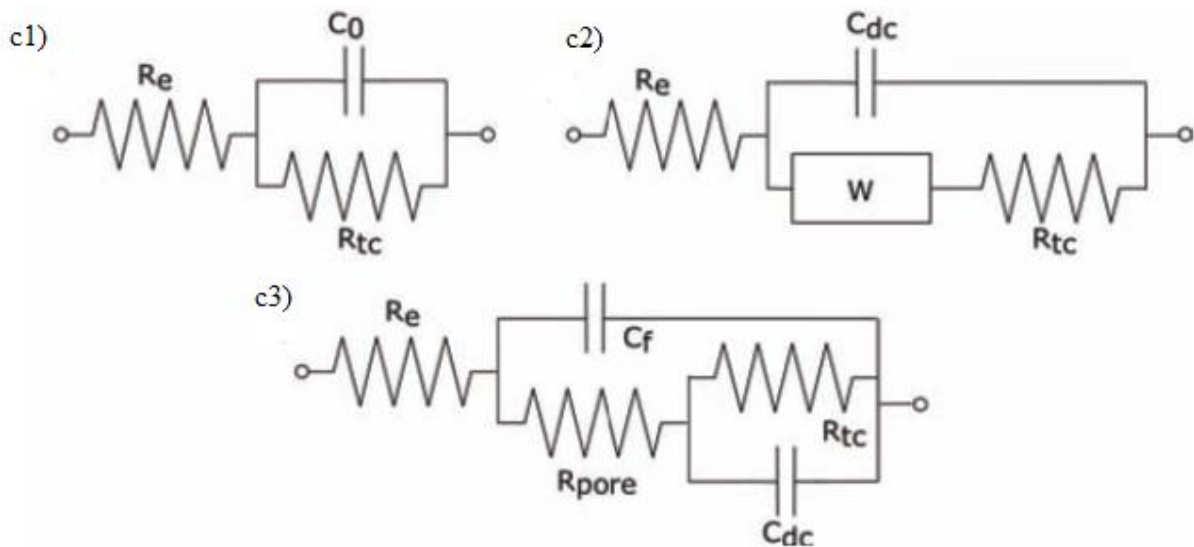


Figure II.13 : Schémas des circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés, c₁) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, c₂) circuit de Randles, c₃) électrode revêtue

Références bibliographiques :

- [1] L. Bouna, B. Rhouta, L. Daoudi, F. Maury, M. Amjoud, F. Senocq, M.C. Lafont, A. Jada, A.A. Aghzzaf, Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from agadir basin (Morocco), *Clays and Clay Minerals* 60 (2012) 278-290.
- [2] B. Rhouta, E. Zatile, L. Bouna, O. Lakbita, F. Maury, L. Daoudi, M.C. Lafont, M. Amjoud, F. Senocq, A. Jada, A.A. Aghzzaf, Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco), *Physics and Chemistry of Minerals* 40 (2013) 411-424.
- [3] H. Tributh, G. Lagaly, Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. Aufbereitung der Proben um Labor, 30 (1986) 524-529.
- [4] L. Daoudi, B. Ouajhain, F. Rocha, B. Rhouta, N. Fagel, D. Chafiki, Comparative influence of burial depth on the clay mineral assemblage of the Agadir-Essaouira basin (western High Atlas, Morocco), *Clay Minerals* 45 (2010) 453-467.
- [5] B.A. Goodman, J.D. Russell, A.R. Fraser, F.W.D. Woodhams, Mossbauer and ir spectroscopic study of structure of nontronite, *Clays and Clay Minerals* 24 (1976) 53-59.
- [6] J.N. Ryan, P.M. Gschwend, Extraction of iron-oxides from sediments using reductive dissolution by titanium(III), *Clays and Clay Minerals* 39 (1991) 509-518.
- [7] M. Janek, P. Komadel, G. Lagaly, Effect of autotransformation on the layer charge of smectites determined by the alkylammonium method, *Clay Minerals* 32 (1997) 623-632.
- [8] O.P. Mehra, M.L. Jackson, Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate, in: E. Ingerson (Ed.), *Clays and Clay Minerals*, Pergamon, (2013) 317-327.
- [9] M.S. Stul, L. Vanleemput, Particle-size distribution, cation-exchange capacity and charge-density of deferrated montmorillonites, *Clay Minerals* 17 (1982) 209-216.
- [10] T. Holtzapffel, *Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et Détermination*, (1985) 15-43.
- [11] R. S. Juang, R. C. Shiau, Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration, *Journal of Membrane Science* 165 (2000) 159-167.

- [12] W. Wang, S. Bo, S. Li, W. Qin, Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation, *International Journal of Biological Macromolecules* 13 (1991) 281-285.
- [13] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 3774-3780.
- [14] G.T. Hefter, N.A. North, S.H. Tan, Organic corrosion inhibitors in neutral solutions .1. Inhibition of steel, copper, and aluminum by straight chain carboxylates, *Corrosion* 53 (1997) 657-667.
- [15] A.L. Xue, S.Y. Zhou, Y.J. Zhao, X.P. Lu, P.F. Han, Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite, *Applied Clay Science* 48 (2010) 638-640.
- [16] O. Demirbas, M. Alkan, M. Dogan, Y. Turhan, H. Namli, P. Turan, Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 650-656.
- [17] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux* 12, (1997).
- [18] M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, EIS study of the effect of high levels of SO₂ on the corrosion of polyester-coated galvanised steel at different relative humidities, *Progress in Organic Coatings* 44 (2002) 279-285.
- [19] V. Lavaert, M. De Cock, M. Moors, E. Wettinck, Influence of pores on the quality of a silicon polyester coated galvanised steel system, *Progress in Organic Coatings* 38 (2000) 213-221.

Chapitre III

Microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion à base de la beidellite et de la palygorskite

Ce travail de thèse vise principalement la valorisation des argiles naturelles, en l'occurrence celles d'origine marocaine, via l'utilisation des minéraux argileux qui les composent en tant que microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique. Ces minéraux argileux modifiés peuvent être incorporés comme charges dans des peintures anticorrosion desquelles les inhibiteurs sont susceptibles de se libérer progressivement assurant ainsi l'augmentation de la longévité de la protection des métaux (Acier et zinc). Le choix des deux argiles mises en jeu dans cette étude est justifié par le fait qu'elles sont riches en deux types de minéraux argileux appartenant à deux familles distinctes si bien que leur modification peut s'accomplir par deux procédés différents. En effet, comme il a été précisé dans le chapitre II, la première argile est riche en une smectite de type beidellite [1]. De ce fait, cette beidellite a fait l'objet, dans le cadre de ce travail, de modifications par des réactions d'échange cationique. En revanche, la deuxième argile, riche en minéral fibreux : la palygorskite [2], a été le siège de modifications par greffage sur des groupes silanols en nombre important sur les bords des fibres.

III.1 La Beidellite avant et après modifications

III.1.1 Caractérisation de l'argile brute (BDT)

L'argile BDT, tamisée à 20 μm , a fait l'objet de caractérisations pour déterminer sa composition minéralogique.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour déterminer les phases constituant l'argile brute.

La figure III.1 représente le diffractogramme enregistré sur la poudre d'argile brute. En accord avec Bouna et col. 2012, les réflexions observées aux positions angulaires $2\theta = 26,58^\circ$ ($d=3,34 \text{ \AA}$) et $20,76^\circ$ ($4,26 \text{ \AA}$) correspondent au quartz (fichier JCPDS : 99-101-2545) alors que celles présentes à $29,44^\circ$ ($3,03 \text{ \AA}$) et $23,07^\circ$ ($3,8 \text{ \AA}$) sont attribuées à la calcite ($\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97} \text{CO}_3$) (fichier JCPDS: 01-089-1304). La teneur de cette argile en calcite a été estimée par calcimétrie à environ 20 %. Par ailleurs, la réflexion à $6,67^\circ$ en 2θ , correspondant à la distance basale d_{001} d'environ $13,24 \text{ \AA}$, correspond à la beidellite. L'ordre de grandeur de cette valeur indique que les espaces interfoliaires de la beidellite dans l'argile brute sont vraisemblablement occupés par différents types de cations compensateurs de charge de feuillets (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+).

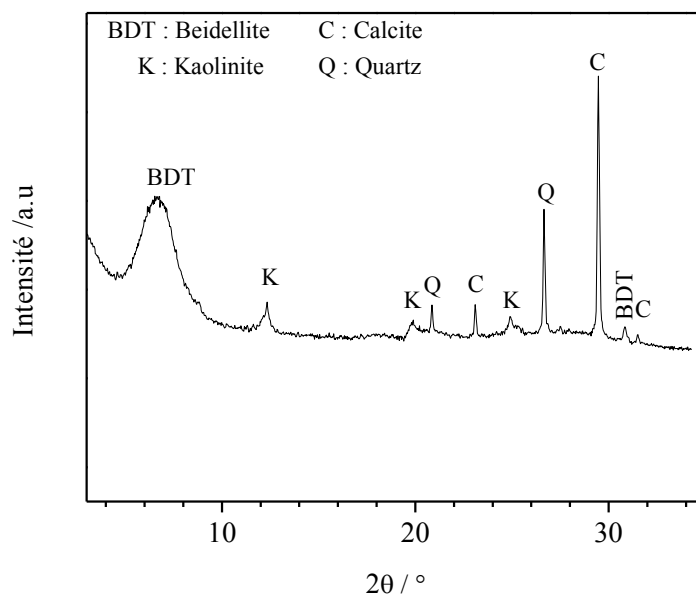


Figure III.1 : Diagramme de DRX de l'argile brute

Par rapport aux minéraux accessoires susmentionnés, ce pic caractéristique de la beidellite apparaît diffus et large, ce qui traduit la faible cristallinité du phyllosilicate. D'autres pics relativement moins intenses que celui caractéristique de la beidellite sont observés à $12,38^\circ$ ($7,15 \text{ \AA}$) et $24,76^\circ$ ($3,57 \text{ \AA}$). Ces distances concordent parfaitement avec la réflexion basale (001) et de son harmonique (002) de la kaolinite (fichier JCPDS : 00-029-1488); ce qui indique que la fraction fine de l'argile brute BDT se compose, en plus de la beidellite, de la kaolinite.

Les figures III.2, III.3 et III.4 représentent des micrographies typiques obtenues par MEB accompagnées des spectres de compositions élémentaires obtenues par EDX en analysant différentes régions de la poudre d'argile brute. Ces figures révèlent la présence des phases cristallines identifiées par DRX ainsi que d'autres phases vraisemblablement amorphes non détectées par DRX. En effet, la figure III.2a, présentant une vue globale de l'argile brute, montre l'agrégation de particules de tailles variables. Le spectre EDX correspondant (Figure III.2 b) montre la présence d'éléments chimiques constituant les phyllosilicates (Al, Fe, Mg, Si, O) et ceux constituant les impuretés (Ca, Ti, K). La figure III.3 montre l'observation d'une particule de morphologie quasi hexagonale et dont l'analyse ponctuelle par EDX révèle qu'elle se compose principalement de Si, Al et O. Ces types de morphologie et de composition chimique sont les principales caractéristiques de la kaolinite; ce qui confirme la présence de ce phyllosilicate, en tant qu'impureté associée à la beidellite, dans l'argile brute. De même, la figure III.4a confirme la présence des impuretés de carbonates, en l'occurrence la calcite mise en évidence par DRX, comme en témoigne l'observation d'un grain de morphologie rhomboédrique qui lui est caractéristique. Par ailleurs, la figure III.4a révèle également la présence d'un autre type d'impureté dont l'analyse EDX (spectre non reporté) confirme qu'elle est riche en Fe. Ce type d'impureté, correspondant, comme l'a suggéré Bouna et col [1], à des oxydes et/ou hydroxydes de fer. Ces impuretés de fer existent vraisemblablement sous forme amorphe; ce qui justifie leur non détection par DRX. D'autre part, des impuretés sous forme de bâtonnets et dont l'analyse EDX montre qu'elles sont riches en Ti sont également présentes dans l'échantillon brut. Ce type d'impuretés n'a pas pu être détecté non plus par DRX en raison probablement cette fois-ci de leur faible teneur inférieure au seuil (5%) requis pour la DRX.

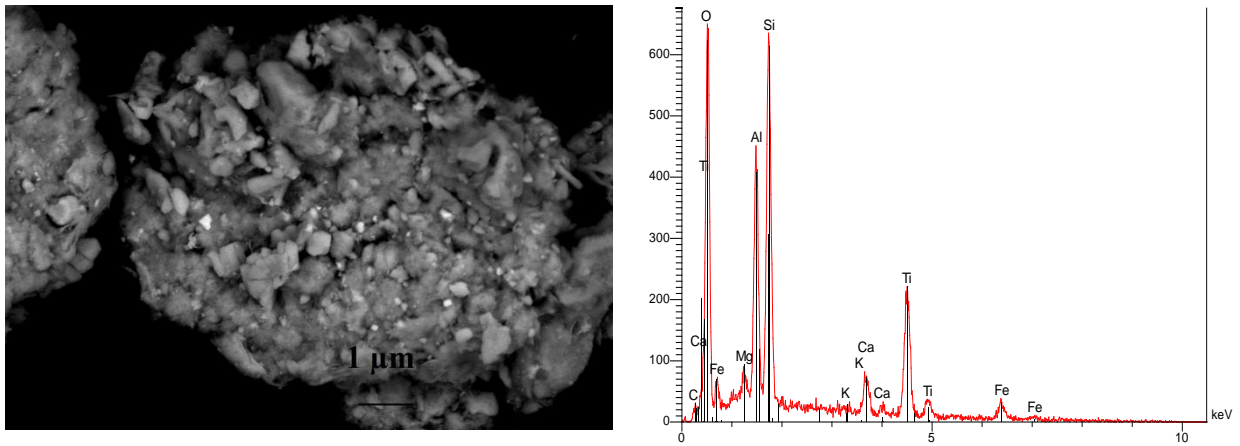


Figure III.2 : a) Micrographie, b) spectre EDX de l'argile brute (beidellite)

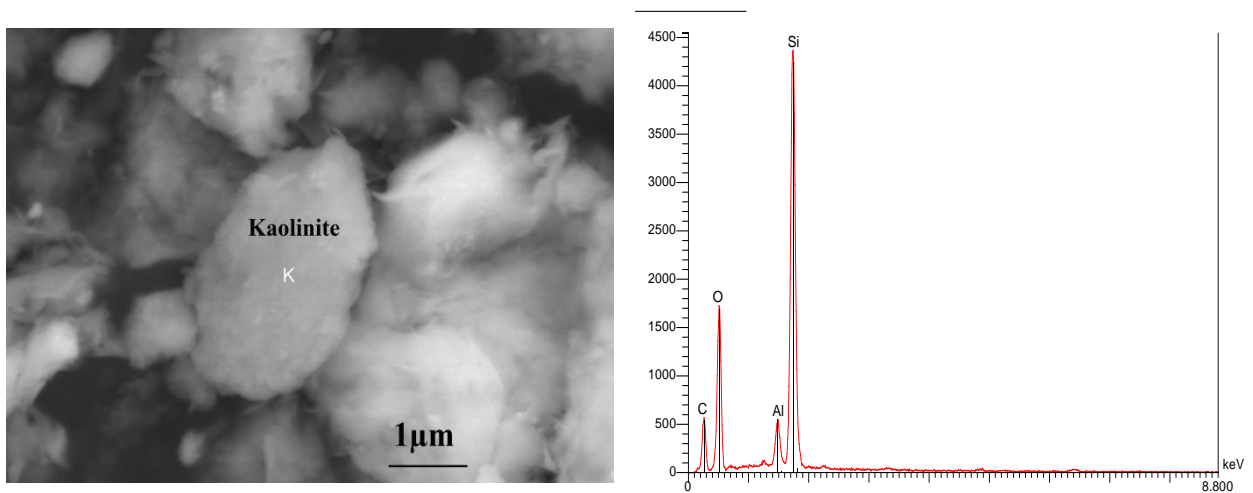


Figure III.3 : a) Micrographie MEB, b) spectre EDS d'une particule de la kaolinite

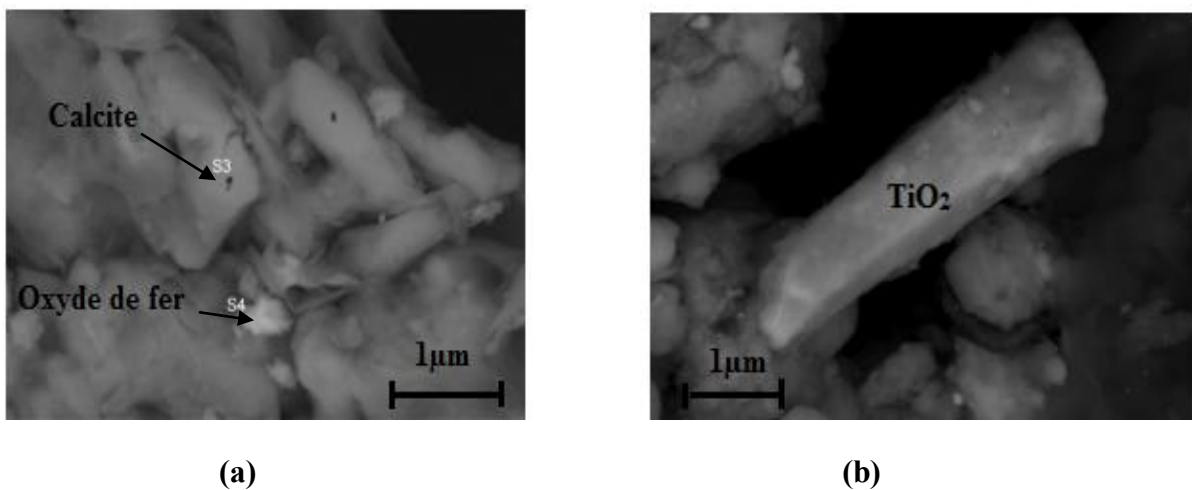


Figure III.4 : Micrographie MEB a) Calcite, oxyde de fer et b) l'oxyde de titane TiO₂

Pour s'assurer de plus que la fraction argileuse est constituée d'une smectite gonflante, à savoir la beidellite, et du minéral argileux non gonflant, en l'occurrence la kaolinite, des traitements spécifiques ont été effectués sur l'argile étudiée. La figure III.5 représente la superposition des diffractogrammes enregistrés sur des préparations orientées de l'échantillon naturel (c'est-à-dire n'ayant subi aucun traitement au préalable), et des échantillons saturés à l'éthylène glycol ou chauffé à 550 °C pendant 24 h. Ces résultats montrent que la réflexion basale (001) caractéristique de la beidellite observée à 6,67° ($d_{001} = 13.2\text{Å}$) dans l'échantillon naturel se déplace vers les petits angles à environ 6,04 ° lors de la saturation à l'éthylène glycol. Ce déplacement s'accompagne de l'augmentation de la distance basale à environ 17 Å causée par l'intercalation des molécules d'éthylène glycol dans les espaces interfoliaires du phyllosilicate en substitution aux molécules d'eau. En revanche, la réflexion basale correspondant à la kaolinite, observée à environ 12,38 ° ($d_{001} = 7,15$) demeure inchangée; ce qui traduit l'inaccessibilité des espaces interfoliaires de cet aluminosilicate aux entités de l'éthylène glycol.

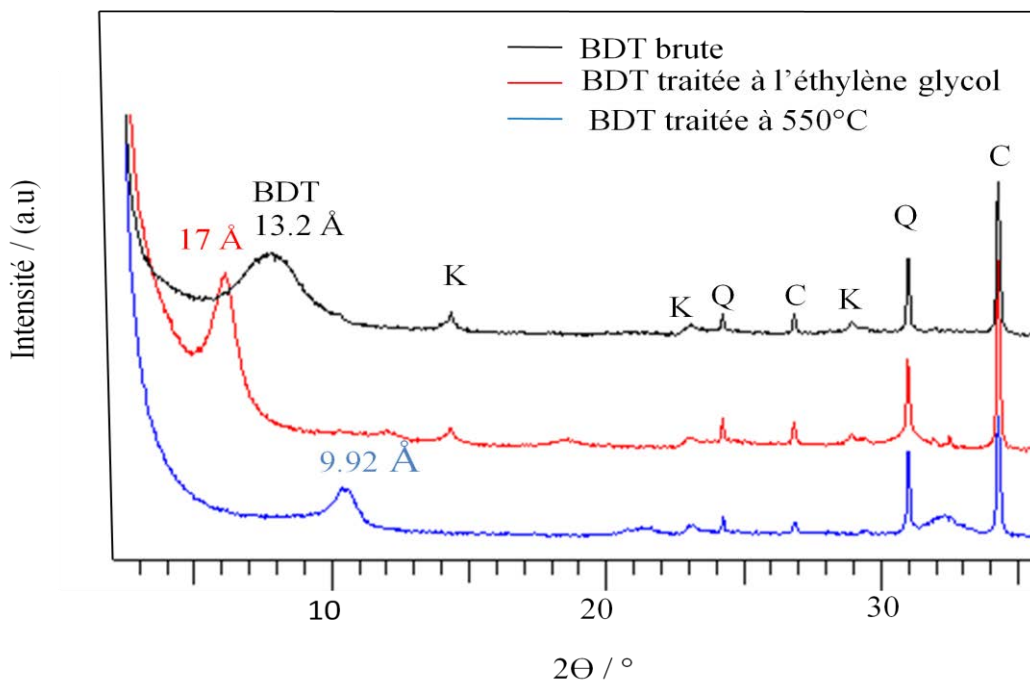


Figure III.5 : DRX de la beidellite brute, Beidellite brute traitée à une température de 550°C et beidellite brute traitée à l'éthylène glycol

Par ailleurs, le traitement thermique a provoqué la diminution de la distance basale de la beidellite à environ 9,92 Å traduisant ainsi l'affaissement des espaces interfoliaires du silicate

causé par la déshydratation. De même, on note la disparition des réflexions à $2\theta = 12,38^\circ$ ($d = 7,15 \text{ \AA}$) et à $24,76^\circ$ ($d = 3,57 \text{ \AA}$) à l'issue de ce recuit, ce qui prouve de plus que, comme annoncé au paravent, cette raie correspond bel et bien à la réflexion basale de la kaolinite. En effet, il est connu que la kaolinite subit la déshydroxylation à partir de 490°C causant l'altération de sa structure [3] aboutissant en fin du compte à la formation de la métakaolinite amorphe identifiable par FTIR [4] et la fluorescence des rayons X (FRX) [5].

L'ensemble de ces résultats confirme que, comme l'ont reporté Bouna et col[1], l'argile brute contient un minéral argileux gonflant de la famille des smectites, plus précisément, une beidellite associé à un autre minéral argileux non gonflant qui est la kaolinite.

La figure III.6 représente les résultats issus de l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse effectuée sur l'échantillon de l'argile brute.

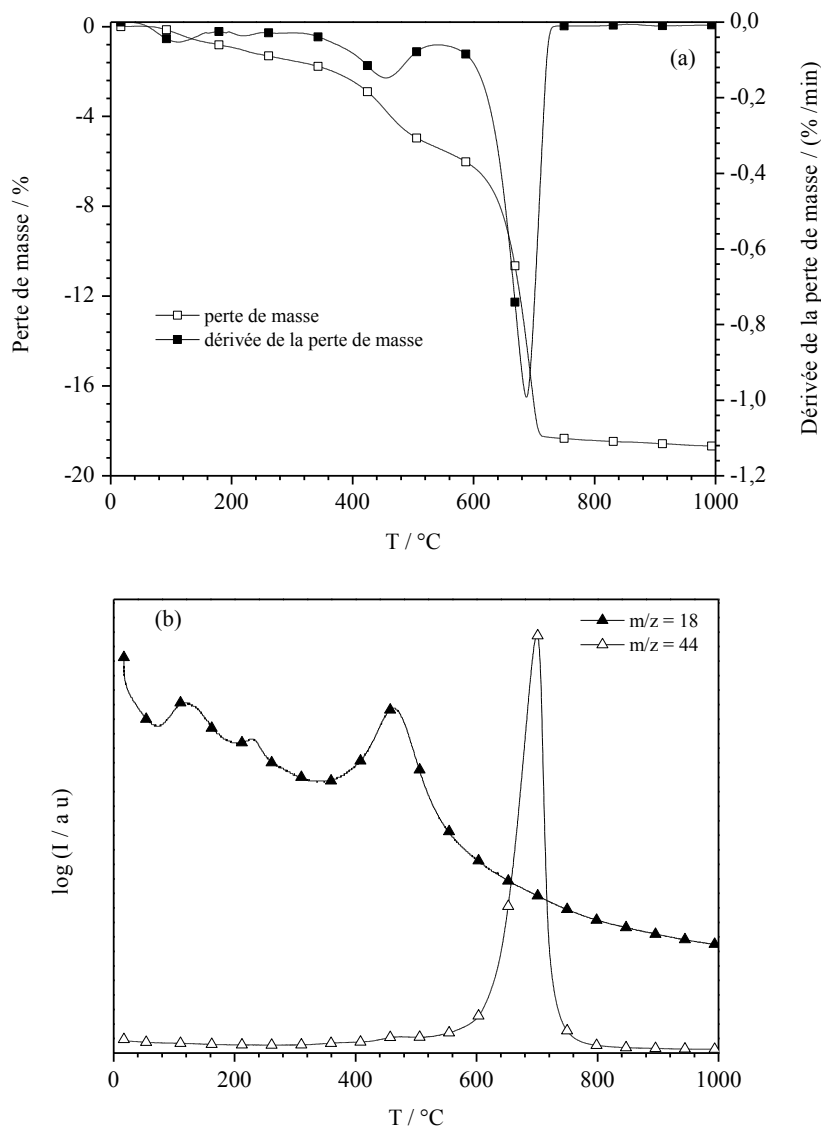


Figure III.6 : a) Thermogramme TG-DTG et b) spectres de masse SM de l'argile brute

Le thermogramme TG, associé à sa courbe dérivée DTG, montrent clairement la présence de quatre pertes de masse successives de l'ordre de 1%, 1,5%, 3% et 13% à des maximums de températures d'environ 100, 220, 500 et 680°C respectivement. Les spectres de masse montrent que les trois premières pertes de masse correspondent à l'élimination des différents types d'eau de $m/z = 18$, par contre la quatrième perte de masse correspond à la décomposition des carbonates confirmée par le pic sur le spectre de masse $m/z = 44$. Les eaux perdues successivement à 100, 220 et 460 °C correspondent à l'eau physisorbée, l'eau d'hydratation des cations interfoliaires et à la déshydroxylation respectivement. Cette température de déshydroxylation est inférieure à celles relatives à la beidellite d'autres provenance (595 et 560 °C) reportées pour par Weir et Greene-Kelly [6] et Post et col [7] respectivement. Comme l'a suggéré Bouna et col, 2012, cette discordance peut être vraisemblablement imputable au faible ordre de la structure cristalline de la beidellite considérée dans cette étude.

Par ailleurs, le taux de carbonates estimé par analyse thermique ($\approx 13\%$) est légèrement inférieur à celui mentionné ci-dessus (20 %) déterminé par calcimétrie. Cette différence peut être imputable à l'incertitude d'environ au moins 5% dont peuvent être entachées les déterminations par calcimétrie

III.1.2 Caractérisation de la fraction argileuse homoionisée Na^+ -BDT

III.1.2.1 Diffraction des rayons X

La figure III. 7 reporte le diffractogramme de la fraction argileuse isolée et homoionisée par le cation de sodium (nommée beidellite sodique et désignée Na^+ -BDT) selon la procédure expérimentale détaillée dans le chapitre II. Elle montre l'absence des réflexions correspondant à la calcite; confirmant ainsi le succès de la purification de l'argile brute par attaque acide. En revanche, des réflexions correspondant au quartz, avec des intensités relativement plus faibles que dans l'argile brute, sont encore observées; ce qui indique que la quantité de cette impureté a pu être réduite dans l'échantillon de beidellite purifiée et homoionisée (Na^+ -BDT) sans être totalement éliminée. La réflexion principale (001) de la beidellite, observée dans l'argile brute à environ 13,2 Å, est déplacée vers les grands angles ($2\theta = 7,12^\circ$) en donnant lieu à une

distance basale d_{001} relativement plus faible de l'ordre de 12,2 Å. Cette distance est de même ordre de grandeur que celle généralement reportée pour une smectite sodique. Cette observation confirme parfaitement l'achèvement de la saturation des espaces interfoliaires de la beidellite avec des ions Na^+ . En soustrayant de cette distance basale l'épaisseur du feuillet caractéristique des smectites d'environ 9,7 Å [8] et sachant que chaque couche d'eau hydratant les ions interfoliaires engendre une augmentation de la distance interfoliaire d'environ 2,6 Å [9], on en déduit que les ions interfoliaires Na^+ de cette beidellite sont hydratés d'une monocouche d'eau [10, 11]. Par ailleurs, la réflexion basale à 7,2 Å ne subit aucun changement à l'issue du traitement de saturation par les ions Na^+ , confirmant ainsi qu'elle correspond au minéral non gonflant, en l'occurrence la kaolinite.

Les proportions des trois phases cristallines présentes dans Na^+ -BDT ont pu être estimées semi-quantitativement à partir des intensités des pics principaux correspondants (Peak-height-ratio) [12, 13]. Les différentes déterminations effectuées montrent que la composition minéralogique de l'échantillon Na^+ -BDT est formée de 2 % de quartz et de 98 % de fraction argileuse dans laquelle la beidellite représente 93 % et la kaolinite 7%.

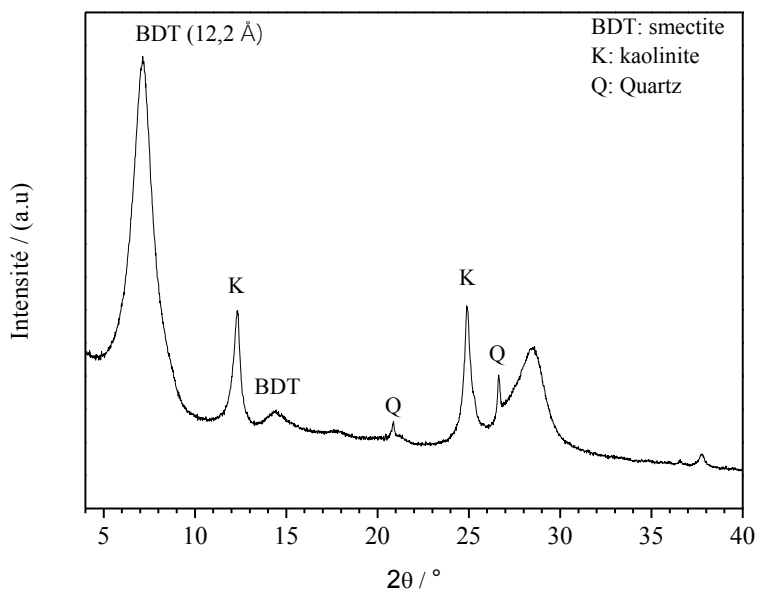


Figure III.7 : Diffractogramme de beidellite purifiée et homoionisée au sodium Na^+ -BDT

III.1.2.2 Microscopie électronique à balayage

L'analyse au microscope électronique à balayage de la beidellite sodique, montre une microstructure pétaoloïde caractéristique des smectites (Figure III.8a) [14]. Le spectre EDS (Figure III.8b) révèle la présence des éléments Si, Al, Mg, et Fe correspondant principalement aux phyllosilicates, en l'occurrence la beidellite. Toutefois, par rapport à l'argile brute, il importe de noter dans l'échantillon Na^+ -BDT la disparition du pic de calcium et la détection de celui de sodium avec une intensité sensiblement notable, prouvant ainsi, en parfait accord avec le diagramme de DRX ci-dessus, l'achèvement de la saturation des espaces interfoliaires de la beidellite par les ions Na^+ . Par ailleurs, le petit pic du potassium détecté aussi bien dans l'argile brute (Figure III.2b) que dans Na^+ -BDT (Figure III.8b) peut être attribué à l'illite vraisemblablement présente sous forme de traces dans ces échantillons comme a pu le démontrer Bouna et al, 2012 par le biais du test de Hofmann- Klemen.

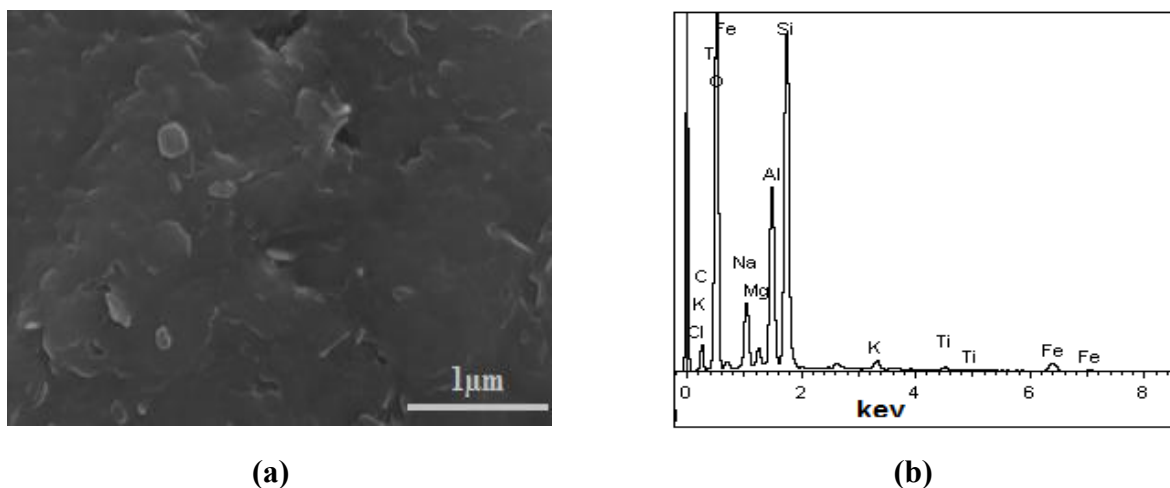


Figure III.8 : a) Micrographie MEB, b) analyse EDS de Na^+ -BDT

III.1.2.3 Thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse

L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (Figure III.9) montre la présence de trois pertes de masses associées au dégagement d'entités exclusivement de $m/z = 18$ correspondant à l'eau. En effet, la première perte de masse d'environ 0.5% observée au maximum de température de l'ordre de 100 °C est attribuée à l'eau physisorbée. La deuxième perte d'environ 1.5 %, survenant au maximum de température d'environ 220 °C, correspond à l'élimination de la monocouche d'eau entourant les ions interfoliaires de sodium. Enfin, la dernière perte de masse relativement plus importante que les deux précédentes

d'environ 5 %, observée au maximum de température de l'ordre de 475°C, est attribuée à la déshydroxylation des groupements OH structuraux du minéral argileux. Comme déjà évoquée ci-dessus, la température de déshydroxylation de la beidellite considérée dans cette étude est inférieure à celle reportée pour des beidellites originaires d'autres provenances [6, 7].

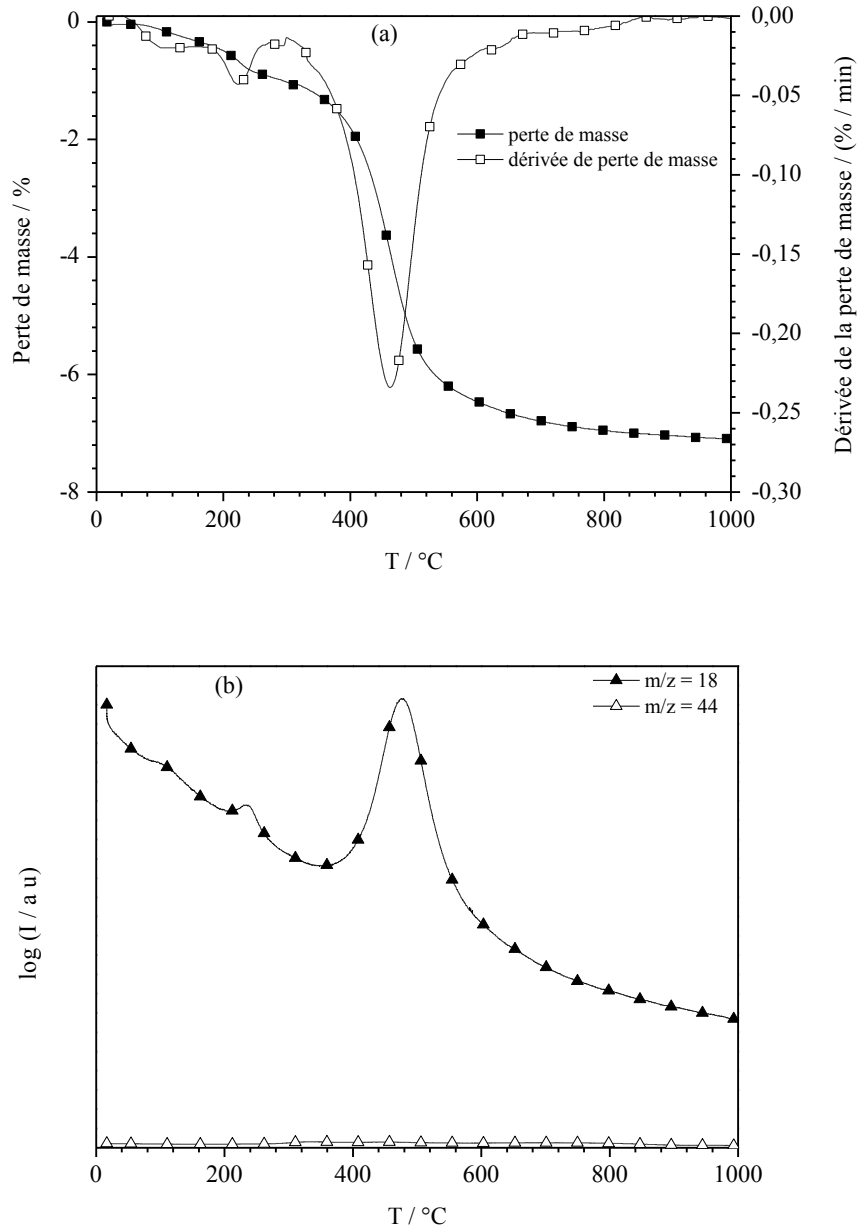


Figure III.9 : a) Thermogramme TG et b) spectre de masse de Na⁺-BDT

III.1.3 Caractérisation de la beidellite calcique Ca²⁺-BDT

III.1.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Comme décrit en détails dans le chapitre II, la beidellite calcique (désignée Ca^{2+} -BDT) a été préparée par réaction d'échange cationique des ions sodium par des ions calcium. La diffraction des rayons X (DRX) effectuée sur cet échantillon (Figure III.10) montre que la réflexion basale (001) de la beidellite rencontrée à environ $7,14^\circ$ en 2θ dans sa forme sodique se déplace vers les petits angles à environ $5,90^\circ$ en 2θ à l'issue de son échange avec des ions Ca^{2+} .

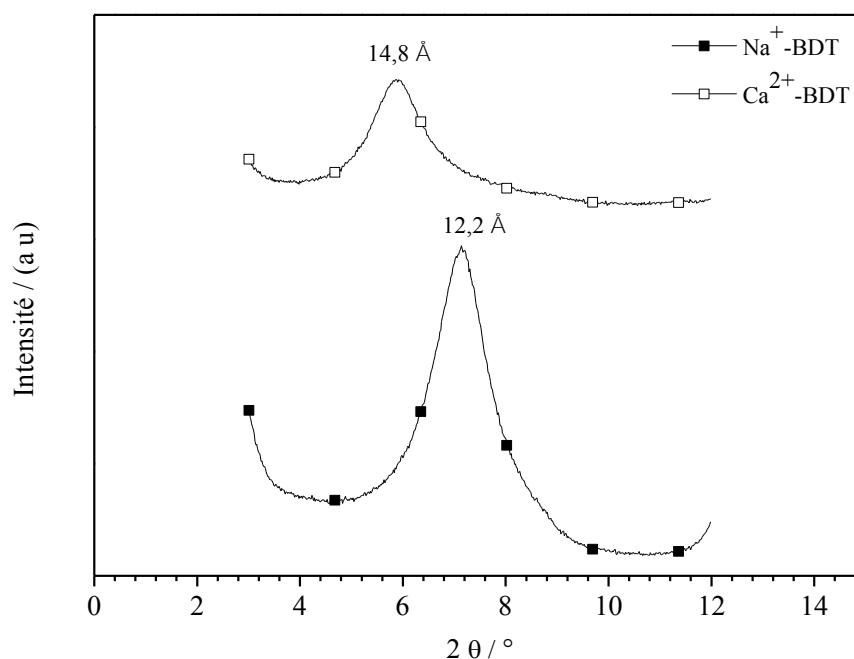


Figure III.10 : DRX des échantillons Na^+ -BDT et Ca^{2+} -BDT

Ce déplacement s'accompagne de l'augmentation de la distance basale de $12,2 \text{ \AA}$ dans Na^+ -BDT à environ $14,8 \text{ \AA}$ dans Ca^{2+} -BDT. En tenant compte de l'épaisseur du feuillet de la beidellite et celle d'une couche d'eau, l'ordre de grandeur d'augmentation de la distance basale d'environ $5,1 \text{ \AA}$ indique que les ions interfoliaires Ca^{2+} sont entourés de deux couches d'eau.

III.1.3.2 Étude de l'hydratation de la beidellite calcique et sodique

L'analyse thermogravimétrique couplée à un générateur de gaz humide (TG-GHC) est un moyen important et adéquat permettant d'expliquer clairement le phénomène d'hydratation des cations interfoliaires, en l'occurrence dans les minéraux argileux de type smectite. Ces ions interfoliaires peuvent être hydratés en monocouche, bicouche ou tricouche [10, 15]. Le degré d'hydratation des cations est généralement gouverné par trois facteurs à savoir : le rayon ionique, la charge et l'énergie d'hydratation du cation [16]. Ces sphères d'hydratation

sont responsables de la variation de la distance basale des smectites[17]. La figure III.11 présente les pertes de masses enregistrées durant les différentes phases composant les programmes de température et d'humidité relative appliqués aux échantillons de Na^+ -BDT et Ca^{2+} -BDT. En effet, dans la phase I, les échantillons ont été déshydratés en chauffant et en refroidissant les échantillons entre 34 et 150 °C sous humidité relative nulle. Pendant la phase II, les minéraux argileux ont été hydratés à 33 °C sous humidité relative de 60 %. Au cours de la phase III, les deux matériaux ont été déshydratés, comme dans la phase I, par chauffage et refroidissement successifs et sous humidité relative nulle. Les résultats relatifs aux pertes et aux gains de masses obtenues pour les deux échantillons pendant leur déshydratation et leur hydratation respectivement sont regroupés dans le tableau III.1.

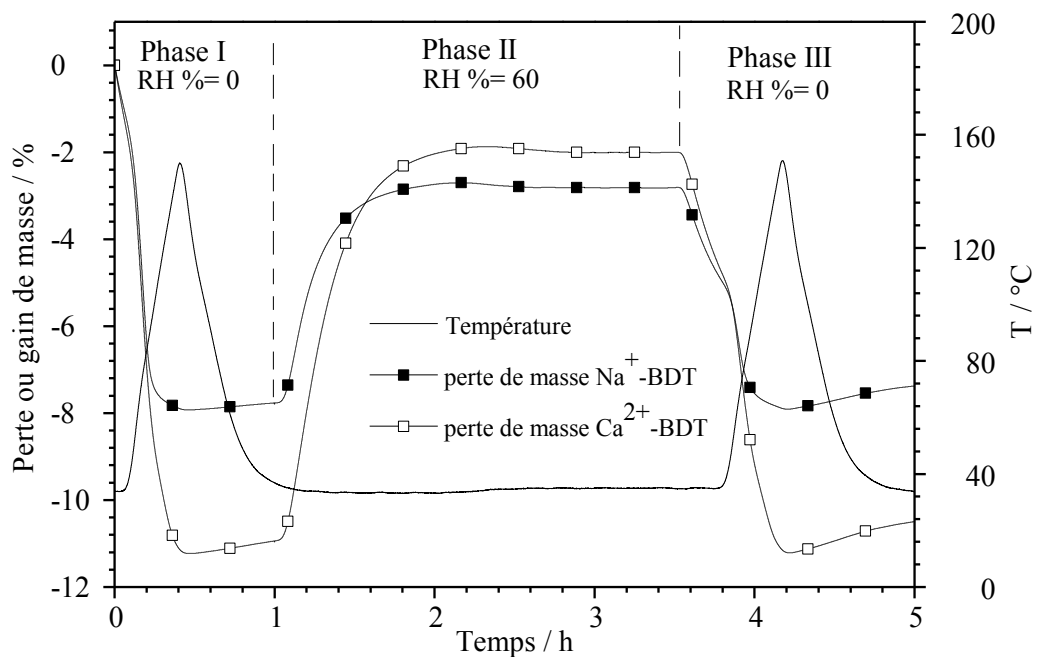


Figure III.11 : Variation de la masse des échantillons de Na^+ -BDT et Ca^{2+} -BDT en fonction du traitement thermique et du taux d'humidité appliqués lors des différentes phases de l'analyse TG-GHC

Les premières pertes de masse d'environ 7,5 et 11,5 %, enregistrées lors du chauffage jusqu'à 150 °C au cours de la phase I sur les échantillons de Na^+ -BDT et Ca^{2+} -BDT respectivement, correspondent à l'élimination de l'eau physisorbée ainsi que l'eau interfoliaire. En les exposant à 33 °C au taux d'humidité relative de 60% dans la phase II, les deux formes sodique et calcique de la beidellite se réhydratent en gagnant respectivement 4,9 et 9,2 % masse. Ces proportions sont inférieures à celles accompagnant la déshydratation des deux échantillons

dans la phase I (7,5 et 11,5%). La différence entre les deux types de variations de masse entre les phases I et II peut être expliquée par le fait qu'initialement les échantillons de Na⁺-BDT et Ca²⁺-BDT ont fixé respectivement une certaine teneur d'eau physisorbée d'environ 0.070 et 0,064 g / g d'argile. Ainsi, les gains de masse obtenus au cours de la phase II correspondent vraisemblablement uniquement à l'eau hydratant les ions interfoliaires.

Tableau III.1 : Pertes et gains de masse de Na⁺-BDT et Ca²⁺-BDT déterminées au cours des différentes phases de l'analyse TG-GHC

Échantillon	Perte de masse %	Gain de masse %	Perte de masse %
	(phase I)	(phase II)	(phase III)
Na ⁺ -BDT	7,5	4,9	4,9
Ca ²⁺ -BDT	11,5	9,2	9,2

Ce constat est consolidé par la similitude entre les pertes de masses, enregistrées sur les deux échantillons lors de leur déshydratation sous humidité relative nulle au cours de la phase III et celles obtenues pendant la phase II de leur réhydratation. Compte-tenu de toutes ces données, l'eau interfoliaire représente environ 0,138 et 0,264 g / g d'argile dans les échantillons de Na⁺-BDT et Ca²⁺-BDT respectivement. Il importe ainsi de noter que ces résultats montrent que le gain et la perte de masse, enregistrés lors de l'hydratation et la déshydratation respectivement des ions Ca²⁺ interfoliaires de Ca²⁺-BDT (au cours des phases II et III respectivement), sont presque le double de ceux obtenus pour Na⁺-BDT, correspondant à l'hydratation et la déshydratation respectivement des ions Na⁺. Il est généralement admis que l'hydratation d'un cation augmente avec son pouvoir polarisant défini par le rapport entre sa valence (z) et le carré de son rayon ionique (r²) [16]. En effet, plus la valence du cation est élevée et son rayon ionique faible, plus le nombre de molécules d'eau entourant le cation est important. Les valeurs des pouvoirs polarisants des ions Na⁺ et Ca²⁺ sont 11×10⁻⁵ et 20×10⁻⁵ (pm⁻²) respectivement, ce qui permet d'expliquer que les ions Ca²⁺ fixent plus d'eau que les ions Na⁺. En effet, les molécules d'eau s'organisent autour des cations métalliques sous forme de couches : la première couche, constituant la sphère d'hydratation, est formée de molécules d'eau directement au contact du cation, ensuite, les molécules d'eau suivantes forment des

couches supplémentaires dont la cohésion avec la sphère d'hydratation est assurée par liaison hydrogène.

Sur la base de toutes ces considérations, que les cations interfoliaires Ca^{2+} sont entourés dans Ca^{2+} -BDT de deux couches d'eau alors que les cations Na^+ dans Na^+ -BDT sont entourés seulement d'une monocouche d'eau, comme reporté par nombreux auteurs [10, 11].

III.1.3.3 Microscopie électronique à balayage

La figure III.12 montre la micrographie MEB et le spectre EDS correspondant obtenus sur l'échantillon Ca^{2+} -BDT. Les observations MEB ne révèlent pas de différences notables entre la microstructure des particules argileuses observée dans l'échantillon Ca^{2+} -BDT par rapport à celle décrite ci-dessus dans le cas de l'échantillon Na^+ -BDT. En effet, on observe également dans l'échantillon Ca^{2+} -BDT des particules exhibant une microstructure pétaoloïde caractéristique des minéraux smectites. En revanche, l'analyse EDX révèle particulièrement la détection du pic de calcium et la disparition de celui de sodium, ce qui prouve, en accord avec la DRX et l'analyse TG-CGGH, l'achèvement avec succès de l'échange ionique complet de Na^+ par Ca^{2+} .

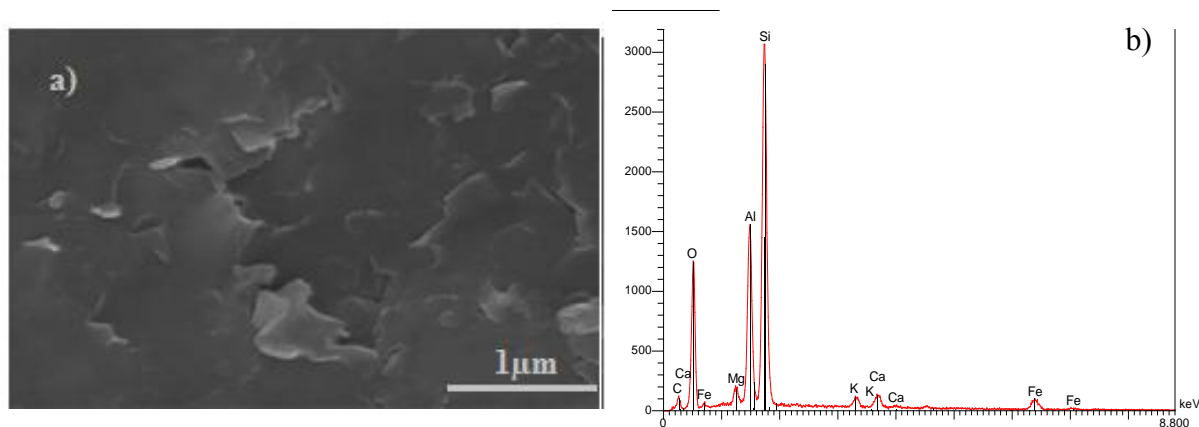


Figure III.12 : Micrographie MEB (a) et spectre EDS (b) de la beidellite calcique Ca^{2+} -BDT

III.1.4 Caractérisations du nanocomposite C₇-CTS-BDT

Comme décrit en détail dans le chapitre II, le nanocomposite, beidellite – chitosane est préparé par dispersion du minéral argileux Na^+ -BDT dans une solution de chitosan et d'acide heptanoïque à pH=4,5 (Les groupes amines sont protonés par réaction acido-basique avec l'acide heptanoïque HC₇). Le biopolymère cationique ainsi formé s'intercale par échange

ionique avec les ions Na^+ dans les espaces interfoliaires de Na^+ -BDT en conduisant à l'obtention de bionanocomposite beidellite-chitosan-heptanoate (désigné C_7 -CTS-BDT). Selon la quantité du chitosan mise en jeu dans la réaction d'échange ionique, Darder et col ont démontré dans le cas de la montmorillonite que le chitosan peut se disposer au sein de ses espaces interfoliaires sous forme de mono ou de bicouches [21]. Dans le cadre de la présente étude, la quantité du chitosan utilisée pour la synthèse du bionanocomposite beidellite-chitosan a été choisie équivalente à 2 CEC du minéral argileux.

III.1.4.1 Caractérisations structurales du nanocomposite C_7 -CTS-BDT

La figure III.13 présente la superposition des diffractogrammes des échantillons de la beidellite sodique et du bionanocomposite C_7 -CTS-BDT. Ces diagrammes montrent que les réflexions correspondant à la kaolinite et au quartz, apparaissant bien résolues et intenses dans l'échantillon Na^+ -BDT, alors qu'elles demeurent à peine observables dans le bionanocomposite C_7 -CTS-BDT presque aux mêmes positions angulaires mais avec des intensités extrêmement atténuées au point d'être disparues. Si on peut admettre avec plus de réserves que l'atténuation des pics de la kaolinite serait causée par l'exfoliation de sa structure à l'issue de son interaction avec les entités du chitosan, il n'en demeure pas moins qu'il n'en est pas de même pour le quartz. Ainsi, au stade d'avancement de cette étude, cette observation demeure une énigme qui mérite d'être davantage élucidée. Par ailleurs, il est à remarquer que la principale réflexion (001) de la beidellite observée initialement dans Na^+ -BDT à environ $7,12^\circ$ en 2θ ($\approx 12,2 \text{ \AA}$) se déplace considérablement vers les petits angles à environ $3,72^\circ$ en 2θ ($\approx 23,8 \text{ \AA}$) dans le bionanocomposite C_7 -CTS-BDT. De même, un deuxième pic relativement très petit, résultant vraisemblablement du déplacement moins important de la réflexion basale (001) de certains feuillets de la beidellite, est observé à environ $6,62^\circ$ en 2θ ($\approx 13,4 \text{ \AA}$) dans le matériau C_7 -CTS-BDT. Ces accroissements de la distance basale de la beidellite témoignent de l'accessibilité des polycations du chitosan aux espaces interlamellaires de la beidellite où ils se disposent selon des conformations vraisemblablement différentes. En effet, sachant d'une part que l'épaisseur du chitosan est d'environ $3,8 \text{ \AA}$ [18] et d'autre part celle du feuillet de la beidellite est de l'ordre de $9,7 \text{ \AA}$ [8], l'ordre de grandeur d'augmentation de la distance basale calculée à partir de la première réflexion intense est d'environ $14,1 \text{ \AA}$ ce qui est compatible avec l'occupation des entités du chitosan aux espaces interfoliaires de la beidellite sous forme de bicouche comme l'illustre la figure III.14b. En revanche, l'augmentation de la distance basale issue de la deuxième faible réflexion à $6,62^\circ$

d'environ 3.7 Å indique la disposition du chitosan sous forme de monocouche au sein des espaces interfoliaires de certains feuillets de la beidellite, comme le montre la figure III.14a. Il importe de noter que la différence entre les deux conformations réside dans le fait qu'en monocouche, les sites ammoniums positifs du chitosan sont au nombre juste suffisant pour assurer la compensation des charges négatives des surfaces basales des feuillets de la beidellite. En revanche, dans la disposition en bicouche, le nombre des sites ammoniums dans le chitosan est en excès de sorte à ce qu'une partie en contact avec les surfaces basales des feuillets de la beidellite en assure la compensation des charges négatives alors que les autres excédentaires, existant entre les deux couches du chitosan, sont compensés par les ions heptanoate C_7^- , ce qui confère ainsi au matériau bionanocomposite correspondant des propriétés d'échange anionique. Cette hétérogénéité dans l'intercalation des espèces du chitosan dans la beidellite est vraisemblablement imputable à l'hétérogénéité de la distribution des charges permanentes sur ses feuillets [19].

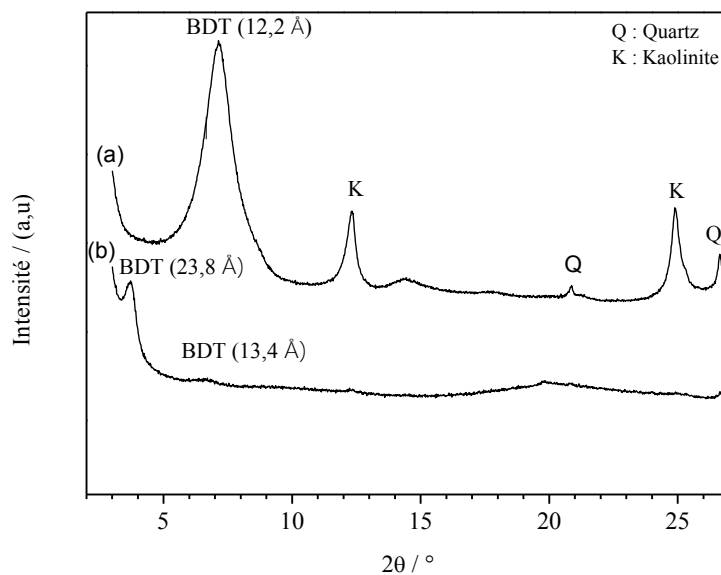
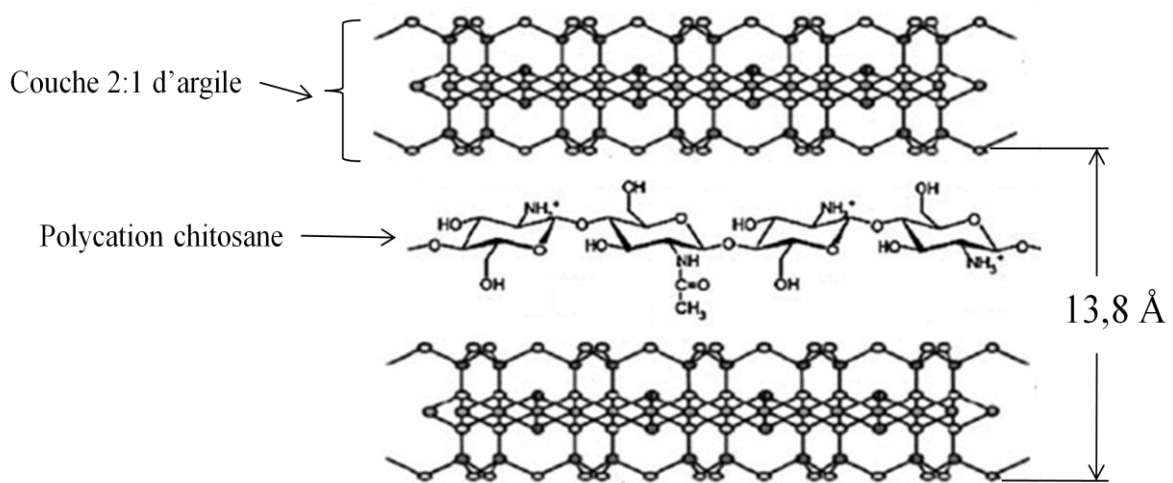


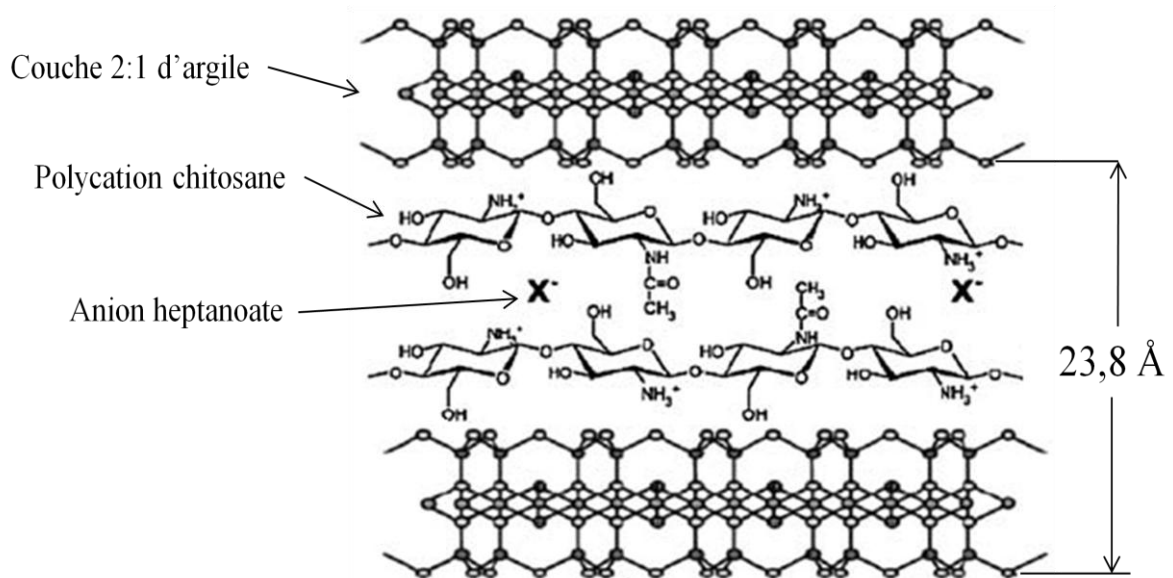
Figure III.13 : Spectres DRX a) Na^+ -BDT et b) C_7 -CTS-BDT

Toutefois, en comparant les intensités des deux réflexions basales (001) à $3,72$ et $6,62^\circ$ dans le bionanocomposite C_7 -CTS-BDT, on en déduit que la disposition des entités du chitosan sous forme de bicouche prédomine largement par rapport à celle en monocouche. La réalisation de l'intercalation du chitosan essentiellement sous forme de bicouche a été également reportée par plusieurs auteurs [20-22] dans le cas de la montmorillonite, conduisant à une expansion de sa distance basale à une valeur d'environ $20,9 \text{ \AA}$ relativement plus faible que celle ($\approx 23,8 \text{ \AA}$) trouvée dans le cadre de cette étude. Cette différence est due à la

différence de taille entre les ions heptanoate $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO}^-$ utilisés dans le cadre de cette étude pour assurer la compensation des sites positifs excédentaires du chitosan, et ceux de l'acétate CH_3COO^- employés par ces auteurs. Le mécanisme d'intercalation du chitosan sous forme de bicouche au sein des espaces interfoliaires des phyllosilicates de type smectite a été proposé par Darder et col [21].



(a)



(b)

Figure III.14 : Schéma illustrant les deux conformations en monocouche (a) et bicouche (b) au sein des espaces interfoliaires de la beidellite dans le bionanocomposite

C₇-CTS-BDT

Ces auteurs suggèrent que la première couche du chitosan protoné par l'acide acétique s'intercale par une réaction d'échange de cations Na^+ par une monocouche du polycation de chitosan. La présence dans le chitosan des atomes tels que l'oxygène et l'azote, présentant des doublets libres, augmente fortement les liaisons hydrogène entre les macromolécules du biopolymère. Ces interactions facilitent l'intercalation d'une seconde couche du polycation de chitosan. Les résultats obtenus ci-dessus par DRX sont davantage consolidés en procédant aux dosages acido-basiques de la solution contenant le chitosan protoné par l'acide heptanoïque (HC_7) et le surnageant obtenu à l'issue de la récupération du solide $\text{C}_7\text{-CTS-BDT}$ au terme de la procédure d'intercalation. En effet, la figure III.15, présentant les courbes de ces dosages, montre que le volume de NaOH nécessaire pour neutraliser les sites $-\text{NH}_3^+$, engendrés dans le chitosan sous l'effet de HC_7 , est d'environ 24,2 mL dans la solution initiale du chitosan protoné dans HC_7 alors qu'il n'est que de 14,8 mL dans le surnageant recueilli après intercalation. Cette diminution du volume du titrant au point équivalent semble indiquer que le nombre de sites $-\text{NH}_3^+$ du chitosan dans le surnageant est inférieur à celui initialement présent dans la solution de chitosan- HC_7 ayant servi dans la procédure d'intercalation. Ce qui confirme par conséquent l'intercalation du chitosan dans les espaces interfoliaires de la beidellite.

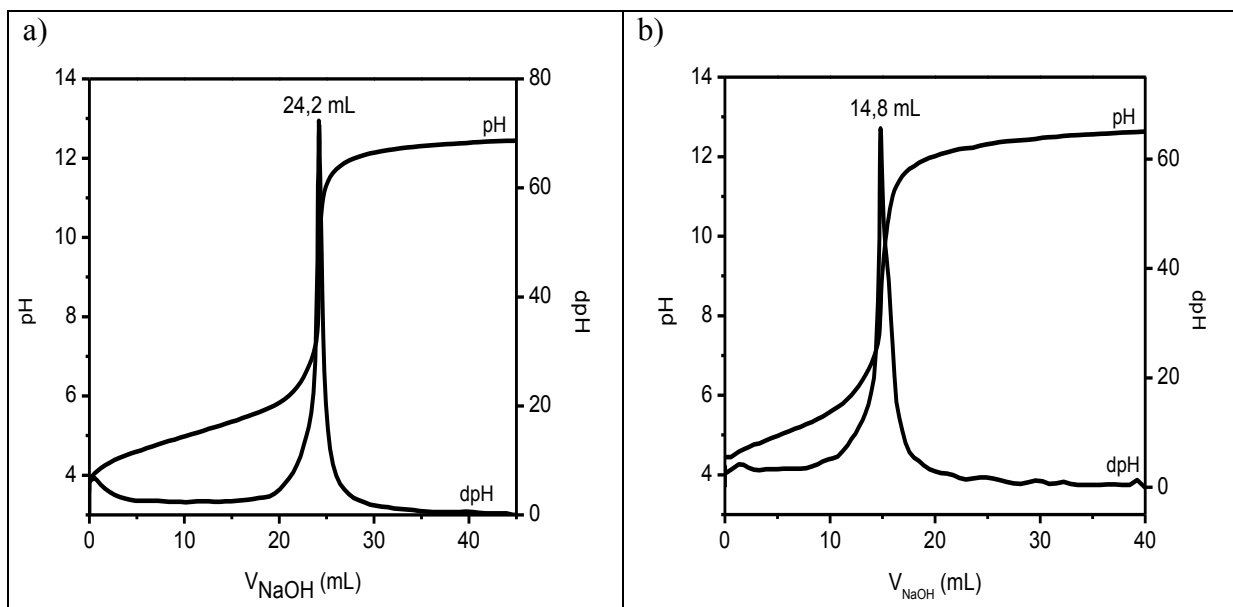


Figure III.15 : Dosage acido-basique a) de la solution initiale d'acide heptanoïque contenant du Chitosan et b) du surnageant après préparation du bionanocomposite

Les caractérisations microstructurales au MEB équipé du système d'analyse EDS prouvent également le succès de l'intercalation du chitosan dans la beidellite et la préparation du bionanocomposite C₇-CTS-BDT. En effet, la micrographie MEB (Figure III.16) montre clairement des feuillettes du phyllosilicate exhibant, comme dans les cas de Na⁺-BDT et Ca²⁺-BDT, une microstructure pétalloïde caractéristique très fine. Cette caractéristique microstructurale semble être imputable à l'expansion importante des espaces interfoliaires de la beidellite à l'issue de leur intercalation par une bicouche de chitosan. De plus, le spectre EDS montre, en plus de la présence des éléments constituant la beidellite, l'absence du pic de sodium et l'augmentation de l'intensité du pic de l'élément carbone. D'ailleurs, le taux de carbone dans les échantillons Na⁺-BDT et C₇-CTS-BDT déterminé par l'analyseur carbone soufre CS800 montre son augmentation de 0,33% pour la beidellite sodique à 6,78 % pour le bionanocomposite. L'ensemble de ces résultats traduit par conséquent sans ambiguïté l'échange presque complet des cations interfoliaires Na⁺ par ceux du chitosan.

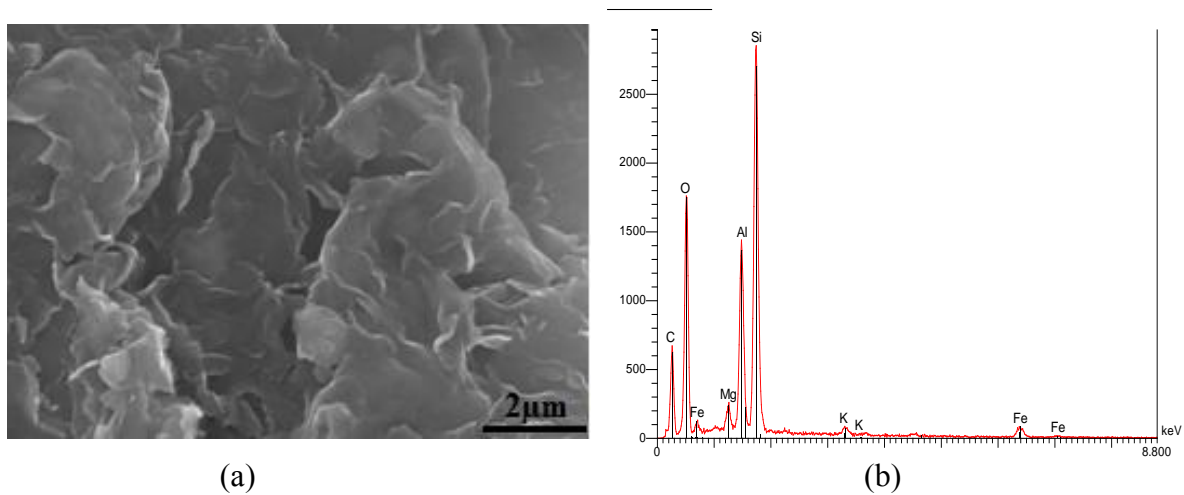


Figure III.16 : a) Micrographie MEB et b) spectre EDS du nanocomposite C₇-CTS-BDT

III.1.4.2 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La figure III.17 reporte, en guise de comparaison, les spectres IR enregistrés sur l'échantillon du bionanocomposite C₇-CTS-BDT ainsi que sur les composés qui ont servi à sa synthèse pris à part, à savoir la beidellite sodique, le chitosan et l'acide heptanoïque. Le spectre de la beidellite sodique révèle l'absence de la bande correspondante aux carbonates à 1434 cm⁻¹ confirmant la disparition de cette impureté suite à l'attaque acide. En revanche, des petites

bandes d'absorption aux alentours de 797cm^{-1} et 779cm^{-1} correspondant au quartz demeurent observables. Comme le quartz est réfractaire au traitement acide, sa présence vraisemblablement en faible quantité dans Na^+ -BDT peut être due au prélèvement de ses fines particules avec la fraction argileuse ($< 2\ \mu\text{m}$) lors de l'opération de sédimentation. Ces résultats sont en parfait accord avec l'analyse DRX (Figure III.13) qui a montré la disparition de la calcite et la subsistance de traces de quartz. La bande observée à 3622cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) dans l'espèce Al-Al-OH [23]. La bande de déformation correspondante est observée à 912cm^{-1} . L'observation de ces deux bandes confirme le caractère dioctaédrique de la beidellite [1]. Les bandes d'absorption observées à 1034 et 1108cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O. Les vibrations de déformation correspondantes sont observées à 532 et 469cm^{-1} . La bande à 3420cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des molécules d'eau physisorbées. La bande de vibrations de déformation correspondante est observée à 1645cm^{-1} . Cette dernière bande paraît large et peut donc dissimuler des bandes à 1680 et 1650cm^{-1} correspondant aux vibrations des molécules d'eau d'hydratation des cations interfoliaire [24]. Il est important de signaler que la bande à 3700cm^{-1} est caractéristique de la kaolinite mise en évidence également par DRX.

Le spectre IR du chitosan présente une large bande à 3432cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H, des bandes d'absorption à 2878 et 2932cm^{-1} liées à la vibration d'élongations de la liaison C-H aliphatique, une bande à 1591cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation de la liaison N-H du groupement $-\text{NH}_2$ et des bandes à 1150 et 1080cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-O [22]. Quant à l'acide heptanoïque, il présente des bandes à 2960 , 2930 et 2875cm^{-1} liées aux vibrations d'élongation de la liaison aliphatique C-H des groupements CH_2 et CH_3 ainsi qu'une bande à 1708cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison C=O de la fonction d'acide carboxylique. Le spectre IR du bionanocomposite $\text{C}_7\text{-CTS-BDT}$ constitue une combinaison de la majorité des bandes d'absorption correspondant à la beidellite sodique Na^+ -BDT, à l'acide heptanoïque et au chitosan, prouvant ainsi l'intercalation du chitosan et de l'heptanoate au sein des espaces interlamellaires de la beidellite en accord avec la DRX.

Toutefois, la bande d'absorption correspondant aux vibrations de déformation de la liaison N-H, qui a été initialement observée à 1591cm^{-1} dans le chitosan seul, est déplacée vers 1522cm^{-1} dans le bionanocomposite $\text{C}_7\text{-CTS-BDT}$. Ce déplacement est dû à la protonation du groupement $-\text{NH}_2$ pour donner le groupement ammonium- NH_3^+ . De même, la bande

correspondant à C=O observée à 1708 cm^{-1} dans l'acide heptanoïque s'est déplacée vers environ 1708 cm^{-1} .

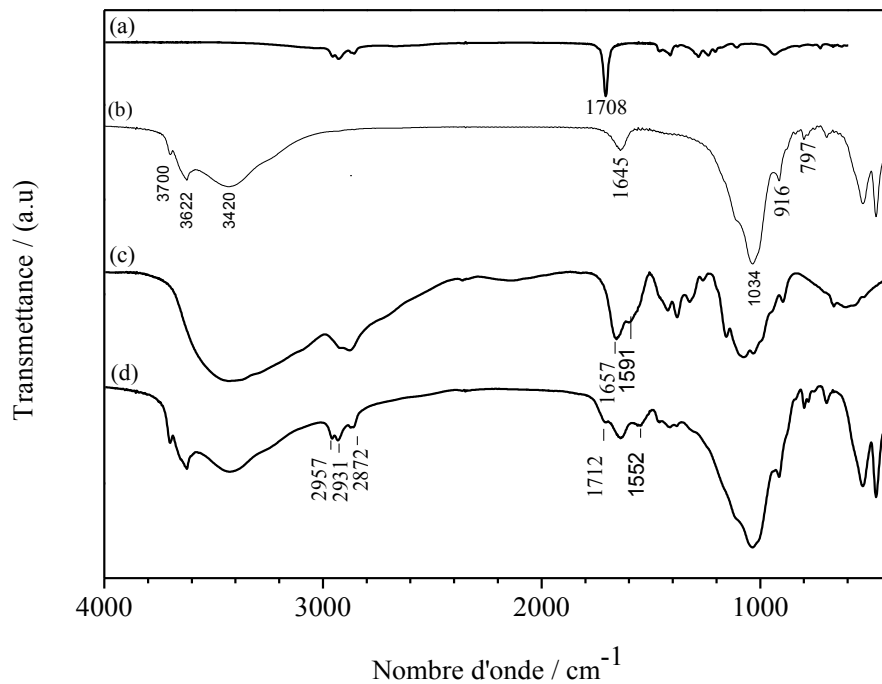


Figure III.17 : Spectres IR a) acide heptanoïque, b) Na^+ -BDT, c) chitosane et d) bionanocomposite C_7 -CTS-BDT

Les bandes d'absorption observées à 2957 , 2932 et 2873 cm^{-1} correspondent à la vibration de la liaison C-H des groupements alkyles de chitosane et ceux de l'acide heptanoïque. Par ailleurs, par comparaison à l'échantillon Na^+ -BDT, on observe dans le spectre du C_7 -CTS-BDT la diminution de l'intensité de la bande à 3620 cm^{-1} de vibration d'élongation des hydroxyles. Cette diminution pourrait être induite par la désorientation du réseau des groupes OH suite à l'intercalation des entités du chitosane. De même, on remarque que le contenu d'eau a considérablement diminué dans le bionanocomposite par comparaison à Na^+ -BDT comme le montre la diminution des intensités des bandes d'absorption correspondantes à 3420 et 1645 cm^{-1} .

III.1.4.3 Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse

a) Chitosane

Le thermogramme correspondant au chitosane seul (Figure III.18a), présente deux pertes de masses attribuées respectivement à l'élimination de l'eau et à la décomposition de la matière

organique. La première perte, d'environ 1,8 %mass. et s'étendant dans l'intervalle de températures [60 – 120°C], est due à l'élimination de l'eau physisorbée sur le chitosan comme le montre la signal de masse $m/z = 18$. La deuxième perte, d'environ 56 %mass, survient dans un domaine de températures étroit centré à $T = 290^\circ\text{C}$. Elle est attribuée à la décomposition du chitosan.

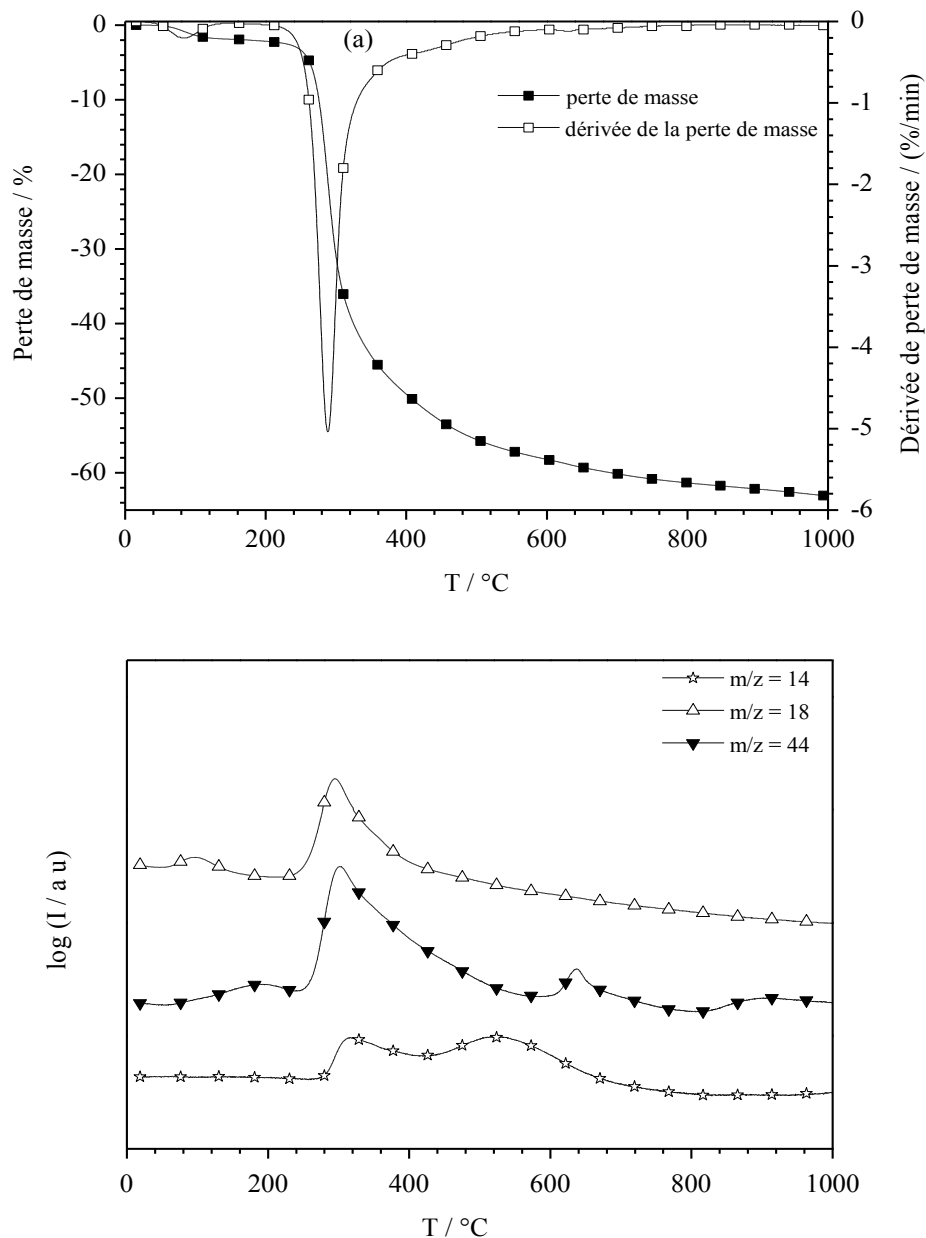


Figure III.18 : a) TG et DTG et b) spectres de masse du chitosan

Cette attribution est consolidée par la spectroscopie de masse qui révèle la détection des fragments de $m/z = 14$, $m/z = 18$ et $m/z = 44$ correspondant à N^+ , H_2O et CO_2 respectivement (Figure III.18b).

b) Nanocomposite C₇-CTS-BDT

L'analyse thermique couplée à la spectrométrie de masse effectuée sur le nanocomposite C₇-CTS-BDT (Figure III.19) révèle un comportement thermique combinant les caractéristiques de Na⁺-BDT et celles du chitosan. En effet, le thermogramme (Figure III.19a) présente la combinaison des pertes de masses liées à Na⁺-BDT et celles liées au chitosan. La première perte de masse, d'environ 18 % et s'étendant sur un domaine de températures 60 – 200°C, est due à l'élimination de l'eau physisorbée, et à la décomposition de la matière organique constituée par l'ion heptanoate et les macromolécules du chitosan.

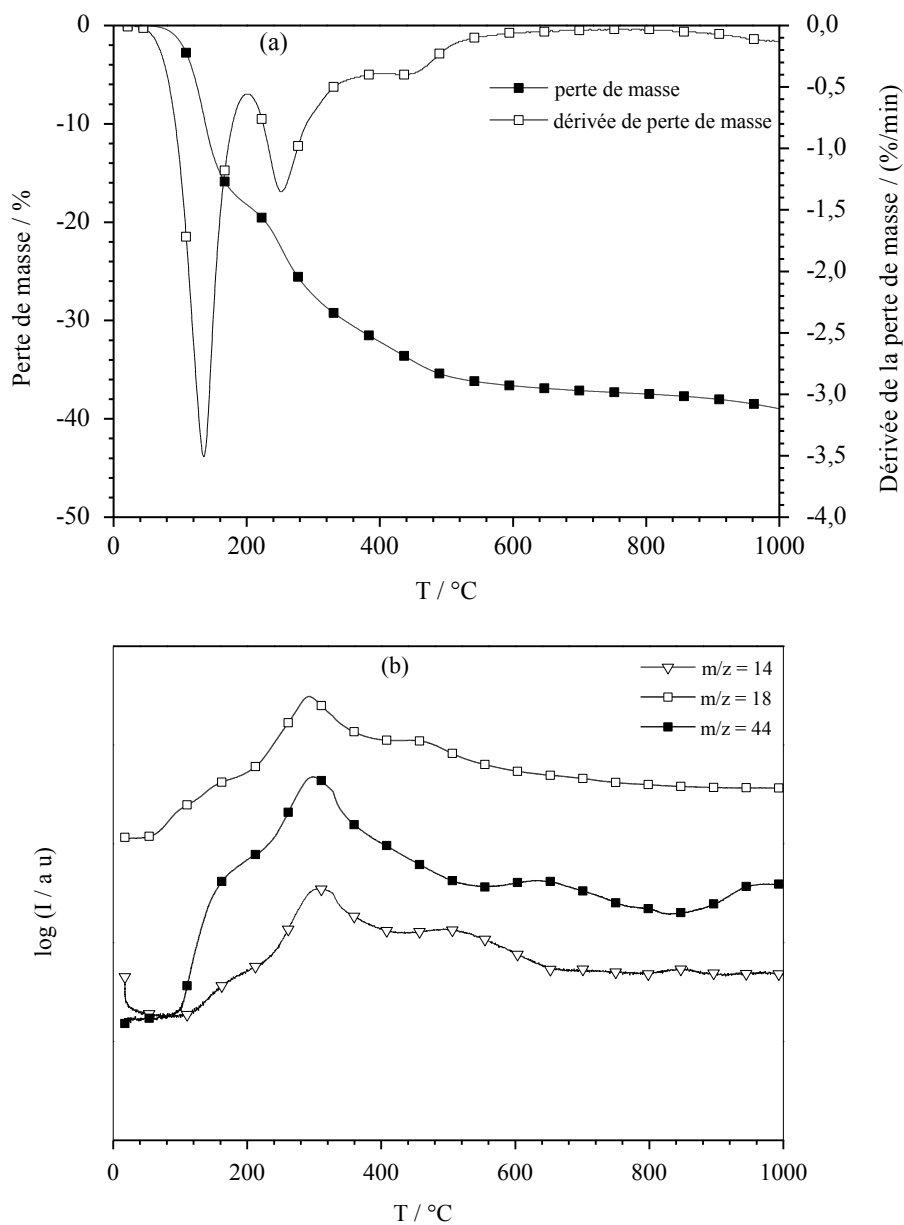


Figure III.19 : a) TG-DTG et b) Spectre de masse du bionanocomposite C₇-CTS-BDT

Cette attribution est appuyée par la détection dans les spectres de masses dans cet intervalle de température des pics de $m/z = 18$ et $m/z = 44$. Une seconde perte de masse d'environ 13% est observée dans le domaine de températures 200 – 350°C avec un maximum à 255°C. Cette perte correspond également à la décomposition du chitosan en eau ($m/z = 18$), dioxyde de carbone (CO_2) $m/z = 44$ et en fragments azoté $m/z = 14$. La troisième perte de masse d'environ 6 % est centrée à $T = 455$ °C dans un intervalle de températures allant de 400 à 550°C. Cette dernière perte de masse est due d'une part à l'achèvement de la décomposition de la matière organique confirmé par l'observation des pics dans le spectre de masse à $m/z = 14$ et $m/z = 44$ et d'autre part à la déshydroxylation de la beidellite justifiée par la détection du pic dans le spectre de masse à $m/z = 18$. L'ensemble de ces résultats concorde bien avec les analyses DRX, et FTIR du matériau hybride C₇-CTS-BDT.

III.1.5 Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacré à l'étude de l'intercalation des ions calcium dans une beidellite sodique Na^+ -BDT par réaction d'échange cationique. Nous avons pu montrer par différentes techniques de caractérisation que l'intercalation du cation Ca^{2+} est accompagnée de l'insertion d'une double couche de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, ce qui provoque l'augmentation de la distance basale de la beidellite à une valeur de 14.8 Å.

Dans une seconde partie, il a été montré que l'intercalation du biopolymère chitosan permet de changer la polarité du feuillet argileux afin d'intercaler dans l'espace interfoliaire des molécules anioniques. Dans notre cas, ce changement de polarité du feuillet et l'intercalation d'anions ont été réalisés en une seule étape chimique de fonctionnalisation, en utilisant le chitosan solubilisé dans une solution d'acide heptanoïque dans une beidellite sodique. Le bionanocomposite C₇-CTS-BDT ainsi formé a été analysé par MEB, FTIR et TG-SM. Ces techniques ont mis en évidence l'intercalation en bicouche du chitosan dans l'espace interfoliaire de la beidellite et l'insertion d'anions heptanoate.

III.2 Caractérisations de la palygorskite

III.2.1 Microstructure et structure cristallographique

Les micrographies MEB de l'échantillon d'argile brute (Pal) et de celui d'argile purifiée et échangée au sodium (Na^+ -Pal) (Figure III.20) révèlent la prédominance des particules sous forme de fibres, ce qui indique que les minéraux argileux composant majoritairement l'argile du Haut Atlas de Marrakech sont de type fibreux. Dans l'argile brute, les particules fibreuses apparaissent coexister avec des cristaux de morphologie rhomboédrique caractéristique des carbonates (Figure III.20a). Ces cristaux rhomboédriques disparaissent dans l'échantillon purifié et homoionisé Na^+ -Pal qui paraît formé exclusivement de pelotes de fibres (Figure III.20b). Cette observation démontre le succès de la procédure de purification, mise au point dans cette étude et décrite en détails dans le chapitre II, dans l'élimination quasi-totale de ces impuretés associées. L'examen minutieux de ces fibres montre qu'elles se présentent sous forme individualisées ou agglomérées. Leur longueur est comprise entre environ 0,3 et 3 μm avec une moyenne d'environ 1 μm , alors que leur diamètre varie entre 10 et 50 nm. De plus, la micrographie de la figure III.20b révèle la présence de divers types de pores entre les fibres, dont la taille peut, grosso modo, aller de 10 nm à 1 μm , englobant de ce fait des mésopores (2 nm < taille < 50 nm) et des macropores (> 50 nm) [25].

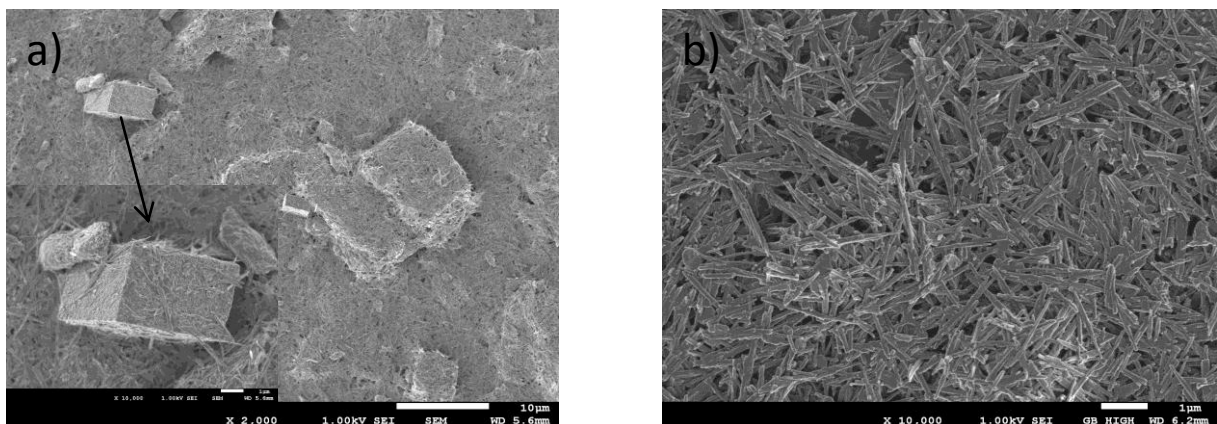


Figure III.20 : Micrographies MEB a) argile brute (Pal) et b) argile purifiée et homoionisée (Na^+ -Pal)

Toutefois, un examen plus approfondi au MET de l'échantillon Na^+ -Pal a permis de mettre en évidence également la présence des micropores entre les fibres[2]. D'ailleurs, l'isotherme

d'adsorption – désorption de N₂ obtenue par Rhouta et col [2] sur l'échantillon Na⁺-Pal a bien mis en évidence l'existence de ces trois types de pores entre les fibres.

La figure III.21 présente le diffractogramme de l'argile brute et sa fraction argileuse purifiée et saturée par des ions Na⁺ (Na⁺-Pal). Ces diffractogrammes sont de même type que ceux publiés et indexés par Rhouta et col [2] pour les mêmes matériaux. En effet, on observe des pics en 2θ à environ 29,4° (3,03 Å) et 32° (2,8 Å) correspondant à la calcite Mg_{0.03}Ca_{0.97}CO₃ (JCPDS file: 01-089-1304) [2]. D'autres pics correspondant à une autre forme de carbonates, nommément l'ankérite Ca_{1.01}Mg_{0.45}Fe_{0.54}(CO₃)₂ (JCPDS file: 01-084-2066), sont observés aux positions angulaires en 2θ de l'ordre de 23° (3,86 Å) et 30,8° (2,90 Å). Bouna ont estimé par calcimétrie la proportion de ces carbonates dans l'argile brute du Haut Atlas de Marrakech à environ 22 % [26]. En comparant les intensités des pics relatifs à ceux des deux formes de carbonates, il en appert que la calcite est vraisemblablement prédominante. Cette déduction est confortée par l'observation au MEB susmentionnée de cristaux rhomboédriques caractéristiques de la calcite. En plus des carbonates, on observe également la présence du quartz en tant qu'impureté associée comme le dévoile la présence du pic correspondant à environ 26,6° en 2θ (3,34 Å). A l'issue des traitements de purification et d'homoionisation par Na⁺, les pics relatifs aux deux composés des carbonates disparaissent; ce qui indique l'élimination totale de ces impuretés dans l'échantillon Na⁺-Pal. En revanche, le pic correspondant au quartz garde presque la même intensité dans le diffractogramme de Na⁺-Pal (Figure III.21b), ce qui témoigne de la subsistance de cette impureté dans cet échantillon. Par ailleurs, les réflexions correspondant aux minéraux argileux fibreux, apparaissant diffus et de faible intensité dans l'échantillon brut (Pal), s'intensifient et deviennent nettement mieux résolus dans l'échantillon purifié et homoionisé (Na⁺-Pal). Les positions angulaires en 2θ avec les distances réticulaires correspondantes des pics observés à environ 8,36° (10,56 Å), 13,54° (6,51 Å), 16,30° (5,42 Å), 19,76° (4,47 Å), 20,80° (4,27 Å) et 21,30° (4,20 Å) sont similaires à celles reportées pour la palygorskite d'autres provenances [27-34]. La réflexion la plus intense à 8,36° (10,56 Å) correspond à la réflexion basale (110) de la palygorskite. Un autre pic sous forme d'épaulement, nettement mieux observé à 2θ d'environ 7,25° dans l'échantillon Na⁺-Pal par rapport à l'échantillon d'argile brute (Pal) et auquel correspond une distance de l'ordre de 12,2 Å, est attribué à l'autre type de minéraux argileux fibreux, nommément la sépiolite. Les estimations semi-quantitatives basées sur le rapport des hauteurs des réflexions basales (110) de la palygorskite et de la sépiolite [10, 12, 13, 35] indiquent que la sépiolite constitue environ 5% alors que la palygorskite 95% de la fraction argileuse de l'argile brute du haut

Atlas de Marrakech. Comme reporté par Rhouta et col [2], l'exploration de la région de diffraction en 2θ comprise entre 19 et 22° montre que le pic (121) observé dans cette région à environ $4,27 \text{ \AA}$ apparaît singulier, ce qui témoigne par conséquent que la palygorskite du Haut Atlas de Marrakech cristallise vraisemblablement dans la structure orthorhombique plutôt que dans la structure monoclinique.

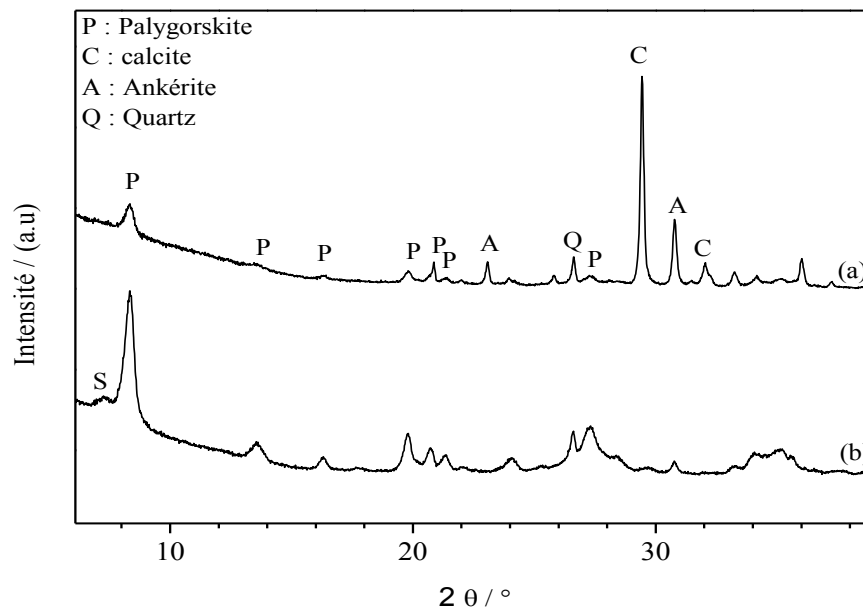


Figure III.21 : DRX a) Palygorskite brute et b) Palygorskite purifiée échangée au sodium Na^+ -Pal

III.2.2 Spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La superposition des spectres IR obtenus sur les échantillons d'argile brute (Pal) et de sa fraction fine purifiée et homionisée (Na^+ -Pal) (Figure III.22) révèle la quasi disparition dans l'échantillon Na^+ -Pal des bandes à 1440 , 875 et 714 cm^{-1} imputables aux carbonates observées très intenses dans l'argile brute. De même, elle montre la réduction dans le spectre de l'échantillon Na^+ -Pal des intensités des pics à 796 et 779 cm^{-1} correspondant au quartz. Ces observations confirment l'efficience de la procédure de purification mise au point dans l'élimination des carbonates et de la réduction du taux du quartz en parfait accord avec la DRX. Hormis ces différences, les deux spectres révèlent les mêmes bandes d'absorption relatives aux minéraux argileux, notamment la palygorskite majoritaire et la sépiolite minoritaire, qui composent les deux échantillons. En effet, les bandes à 3620 , 3560 et 3580 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements OH dans Al_2OH , Fe_2OH et

AlFeOH respectivement. Les bandes de déformation correspondantes sont observées aux nombres d'onde d'environ 910, 800 et 780 cm^{-1} respectivement [36, 37]. Comme l'a suggéré Rhouta et col, l'observation de ces bandes confirme le caractère dioctaédrique prédominant de la palygorskite du haut Atlas de Marrakech [2]. A cet égard, il importe de noter la présence d'un faible pic à 3684 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des OH dans le groupement Mg_3OH [38].

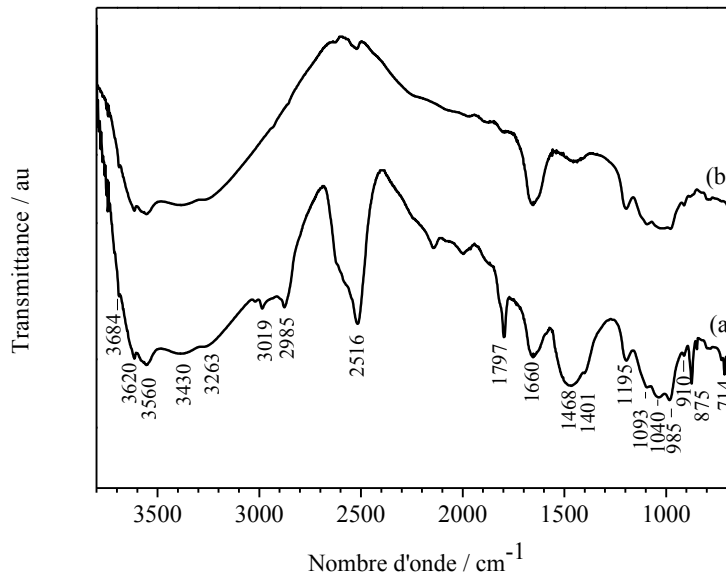


Figure III.22 : Spectres IR a) Pal brute, b) Na^+ -Pal

La bande de vibration de déformation correspondante est à peine observable à 680 cm^{-1} . Ces bandes, traduisant en général le caractère trioctaédrique d'un minéral argileux, sont attribuées plutôt à la sépiolite, connue pour son caractère trioctaédrique pur et dont la présence dans nos échantillons à un taux de l'ordre de 5% a été mise en évidence par DRX, qu'à la palygorskite. Les deux bandes d'absorption à 3430 et 3263 cm^{-1} correspondent à la vibration de l'hydroxyle OH de l'eau sous différentes formes : adsorbée, zéolitique et coordonnée. Les bandes de vibrations de déformation correspondantes sont vraisemblablement enveloppées dans la bande large centrée à 1660 cm^{-1} [39]. La bande observée à 1200 cm^{-1} est une empreinte des minéraux argileux fibreux, en l'occurrence la palygorskite. Elle est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si assurant le pont entre les tétraèdres des deux rubans contigus [36]. Le pic observé à 1093 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison Al-O dans la couche octaédrique [40]. Les bandes observées à 1040 et 985 cm^{-1} correspondent

aux modes de vibration antisymétrique d'élongation des liaisons Si-O et Al-O dans la couche tétraédrique de la palygorskite[41].

III.2.3 Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes TG-DTG de la palygorskite brute et de sa fraction argileuse purifiée et homionisée (Na⁺-Pal) sont représentés dans la figure IV.23. La comparaison entre ces thermogrammes révèle l'absence dans l'échantillon purifié et échangé (Na⁺-Pal) de la perte de masse observée dans le domaine de température [600, 790°C], très importante dans l'échantillon brut (Pal). Cette perte de masse est imputable à la décomposition des carbonates présents dans l'argile brute sous forme d'ankérite et de calcite, comme confirmé ci-dessus par la DRX. Ce résultat confirme l'élimination quasi-totale de ces impuretés carbonatés dans l'échantillon purifié et homionisé Na⁺-Pal. Par ailleurs, le thermogramme de la fraction argileuse isolée et homoionisée (Na⁺-Pal) est de même type que celui reporté pour la palygorskite reportée par plusieurs auteurs [42, 43].

La première perte de masse de l'ordre de 4,2 % centrée à T= 100 °C, est attribuée à l'élimination en partie de l'eau physisorbée et une portion de l'eau zéolitique. Toutefois, cette perte est inférieure à celle (≈ 6 %) obtenue sur la palygorskite étudiée par Giustetto et col [44] et encore plus à celle (≈ 9%) reportée pour la palygorskite étudiée par Mifsud et col [45]. Cette différence peut être expliquée, à priori, par l'étuvage à 80°C que notre échantillon a dû subir au préalable avant l'analyse thermogravimétrique (TG). Cette perte d'eau correspond probablement à l'élimination de l'eau zéolitique.

Une deuxième perte de masse centrée à 230 °C d'environ 3,7 % est due à l'élimination du reste de l'eau zéolitique, en plus de la première fraction d'eau liée aux cations de magnésium de bords. La température à laquelle survient cette perte de masse est comprise entre celle (≈ 200°C) des palygorskites étudiées par Gionis et col [36] et celle (> 250°C) reportée pour la sépiolite [46, 47]. Cette observation peut être expliquée par la présence du taux d'environ 5% de la sépiolite dans l'argile Pal. Par ailleurs, il importe de noter que, dans cet intervalle de températures (< 300°C), la perte de poids totale d'environ 8% demeure inférieure à celles reportées pour des palygorskites de provenances différentes [29, 48], ce qui permet de prédire l'existence d'un déficit d'eau, en l'occurrence de type zéolitique dans la palygorskite du haut Atlas de Marrakech [44, 45].

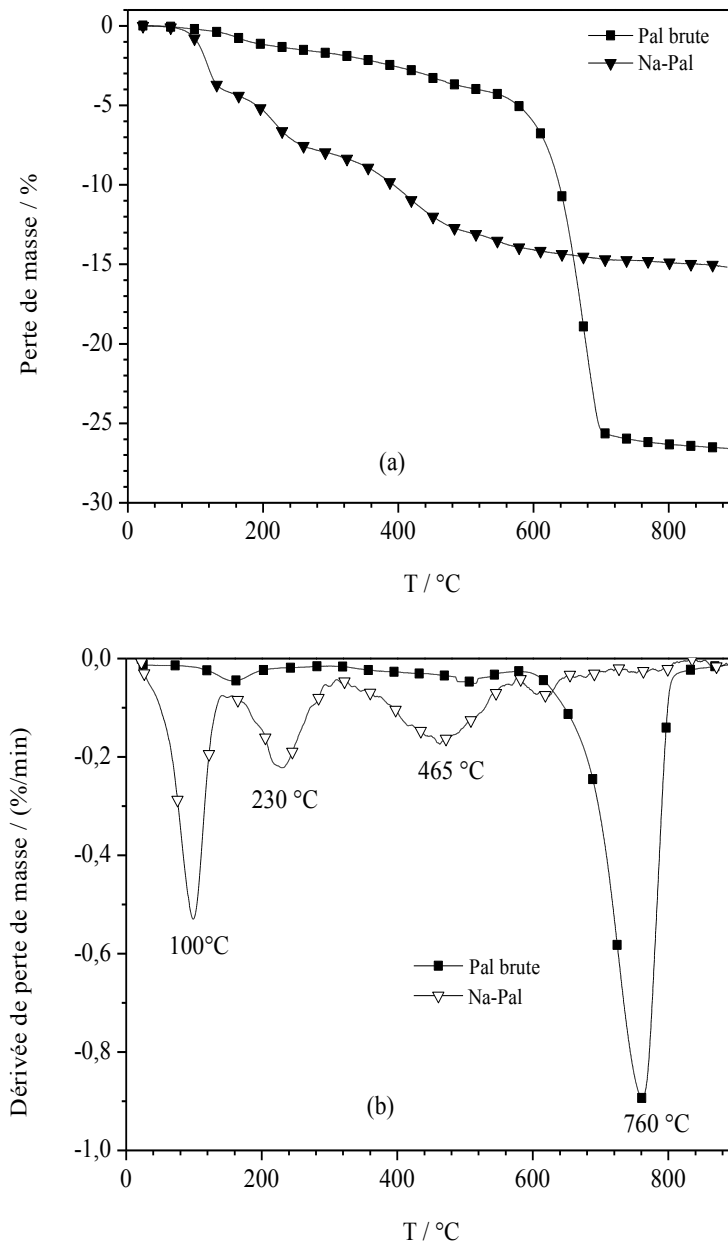


Figure III.23 : Thermogrammes de l'argile brute (Pal) et de sa fraction fine homoionisée (Na⁺-Pal) a) TG et b) DTG

III.2.4 Caractérisation de la palygorskite modifiée par greffage de l'APTES

Comme cela est détaillé dans le chapitre I, la palygorskite est caractérisée par sa forte densité de sites silanols (Si-OH) localisés le long des bords de ses canaux en raison de la discontinuité marquant sa structure. Ces groupes silanols peuvent réagir avec la famille des alkoxysilanes en formant une liaison covalente entre eux, ce qui permet d'obtenir une palygorskite greffée organophile susceptible de réagir avec d'autres composés organiques. Si l'alkoxysilane comporte un ou plusieurs groupes fonctionnels, la palygorskite greffée

pourra être fonctionnalisée. A cet égard, on a choisi de greffer 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) aux bords des fibres de la palygorskite car cette molécule comporte à l'extrémité de sa queue une fonction amine (Figure III.24) capable de se protoner en milieu d'acide heptanoïque et de fixer par la suite l'ion heptanoate doté de propriétés d'inhibition de corrosion métallique.

La palygorskite greffée par l'APTES est désignée par APTES-Pal alors que le matériau hybride obtenu par interaction du composé APTES-Pal avec l'acide heptanoïque est référencé C₇-APTES-Pal.

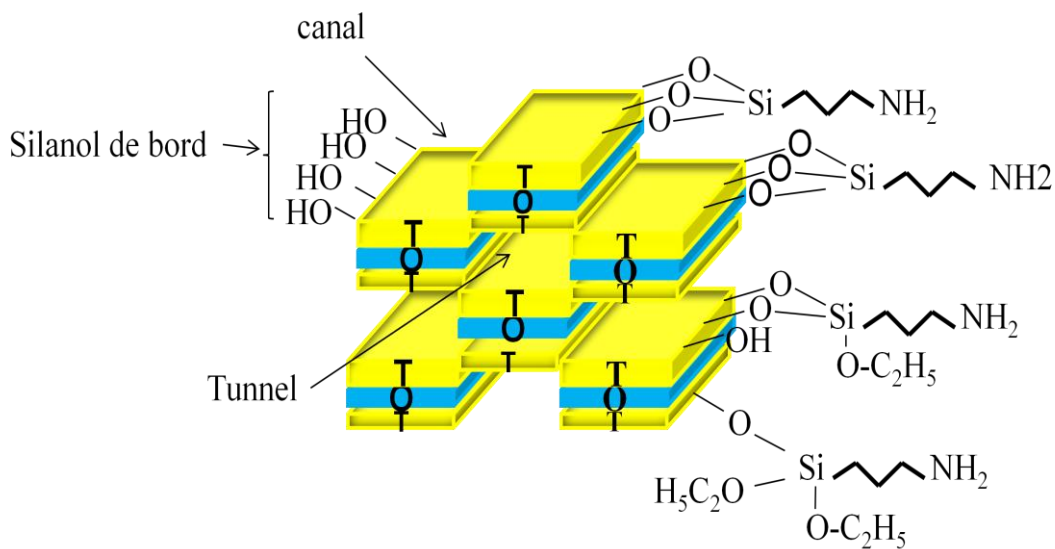


Figure III.24 : Schéma de la palygorskite greffée par l'APTES

III.2.4.1 Diffraction des rayons X

La figure III.25 reporte la superposition des diffractogrammes des échantillons Na⁺-Pal et APTES-Pal. Il importe de noter que les deux diffractogrammes ne présentent pas de différences entre eux.. Si ce résultat ne met pas en évidence le greffage de l'alkoxysilane APTES aux fibres de la palygorskite, il n'en demeure pas moins qu'il démontre que la structure cristallographique de la palygorskite n'est pas affectée par ce greffage. Ce résultat est en accord avec ceux reportés dans la littérature et ayant trait à la modification de la palygorskite par adsorption des surfactants cationiques [49-51] ou par greffage des alkoxysilanes [50].

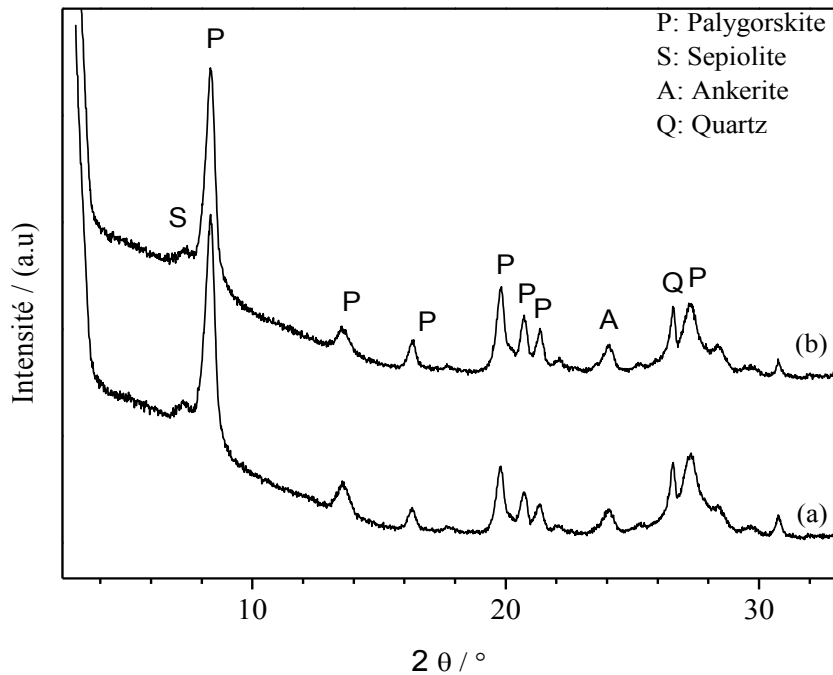


Figure III.25 : Diffractogrammes de a) Na⁺-Pal et b) APTES-Pal

III.2.4.2 Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier

En guise de comparaison, la figure III.26 représente la superposition des spectres IR des échantillons de Na⁺-Pal et de l'APTES pris à part et du matériau dérivé de la palygorskite greffée (APTES-Pal). Dans le spectre du matériau dérivé APTES-Pal, on observe les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de la palygorskite Na⁺-Pal. Ce résultat confirme la non altération de la structure de la palygorskite à l'issue de son greffage par l'APTES. De plus, le spectre du matériau hybride APTES-Pal révèle d'autre part la présence de bandes d'absorption supplémentaires notamment dans les domaines 3000-2800 cm⁻¹ et 1590-1340 cm⁻¹, caractéristiques de la molécule APTES pure. En effet, dans le premier intervalle de fréquences, la bande observée à 2964 cm⁻¹ est attribuée à la vibration antisymétrique d'élongation de la liaison C-H du groupement -CH₃ de l'APTES alors que celles rencontrées à 2925 et 2854 cm⁻¹ correspondent respectivement aux vibrations antisymétriques et symétriques d'élongation de la liaison C-H des groupements CH₂ dans ce même composé. De plus, la bande additionnelle à 1554 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation de la liaison N-H du groupement NH₂, et celle à 1410 cm⁻¹ est attribuable à la vibration d'élongation de la liaison Si-C de l'APTES.

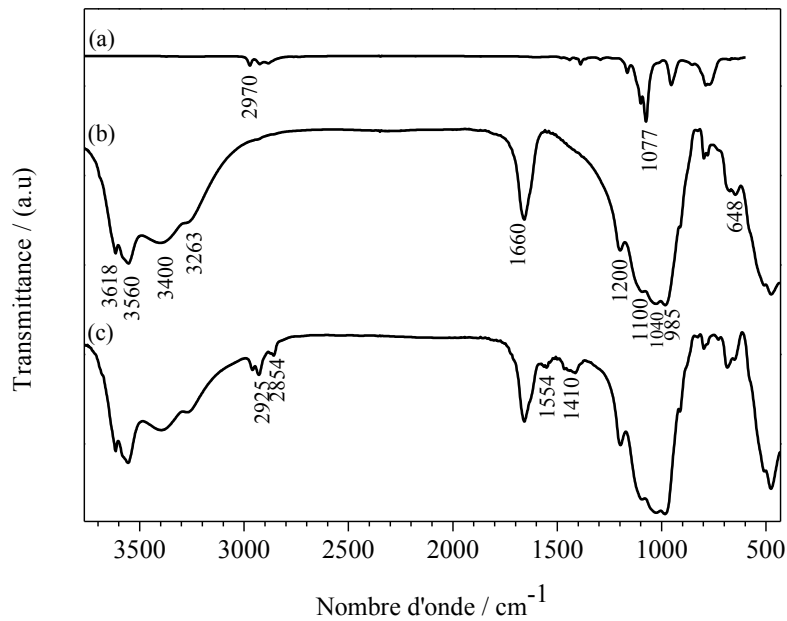


Figure III.26 : Spectres FTIR de a) APTES, b) Na⁺-Pal et c) APTES-Pal

L'observation dans le matériau dérivé APTES-Pal de toutes ces bandes additionnelles imputables à l'APTES en plus de celles caractéristiques de la palygorskite confirme le greffage de l'APTES sur les fibres de la palygorskite à l'instar des résultats reportés par Borrego et col [52] dans le cas du greffage de l'APTES sur différents minéraux argileux.

Toutefois il importe de noter que le greffage de l'alkoxysilane aux groupes silanols de bords des particules d'oxydes en général et celles des minéraux argileux en particulier est normalement détecté dans beaucoup d'études par l'observation de la bande d'absorption à 3720 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Si-O-Si formée entre le minéral argileux et l'alkoxysilane. Dans notre cas, cette vibration n'a pas pu être clairement observée. Ce fait pourrait être dû soit à l'écrantage de cette bande par les molécules d'APTES adsorbées, soit au faible taux de greffage de l'APTES à la palygorskite. Ainsi, il est possible d'envisager qu'une partie de l'APTES, se trouvant sous forme protoné au moment de la fonctionnalisation (pH de la dispersion argileuse est inférieure au $\text{pK}_a = 9,6$ de l'APTES), serait simplement adsorbée via des interactions électrostatiques sur les surfaces basales chargées négativement de la palygorskite, sans avoir réagi avec les groupements silanol.

III.2.4.3 Mesure du potentiel Zêta

La figure III.27 montre la variation du potentiel Zêta des échantillons Na⁺-Pal et APTES-Pal en fonction du pH et à différentes concentrations en chlorure de sodium (0,1, 0,01 et 0,001

mol.L⁻¹). Le potentiel zêta est fonction de la nature et de la quantité des charges électriques portées par les particules du minéral argileux. Cette charge est, comme expliqué dans le chapitre I, la somme de la charge permanente due aux substitutions isomorphiques des couches tétraédriques et/ou octaédriques constituant le minéral, et la charge portée par la surface ou dite de bords induite par la protonation ou la déprotonation des groupements aluminol et/ou silanol sous l'effet du pH.

Pour l'échantillon Na⁺-Pal, le potentiel zêta demeure négatif à travers tout le domaine de pH [4-10] et pour toutes les forces ioniques de l'électrolyte utilisées, ce qui indique que les particules de la palygorskite sont chargées négativement. Ce résultat est attendu puisque cette charge négative est majoritairement imposée par l'excès de charges permanentes résultant des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques du minéral, comme le confirme la formule structurale de la palygorskite établie par Rhouta et col, [2]. La quantité de charge négative augmente légèrement en raison de la déprotonation des sites silanols des bords des fibres pour des pH au-dessus de 5.

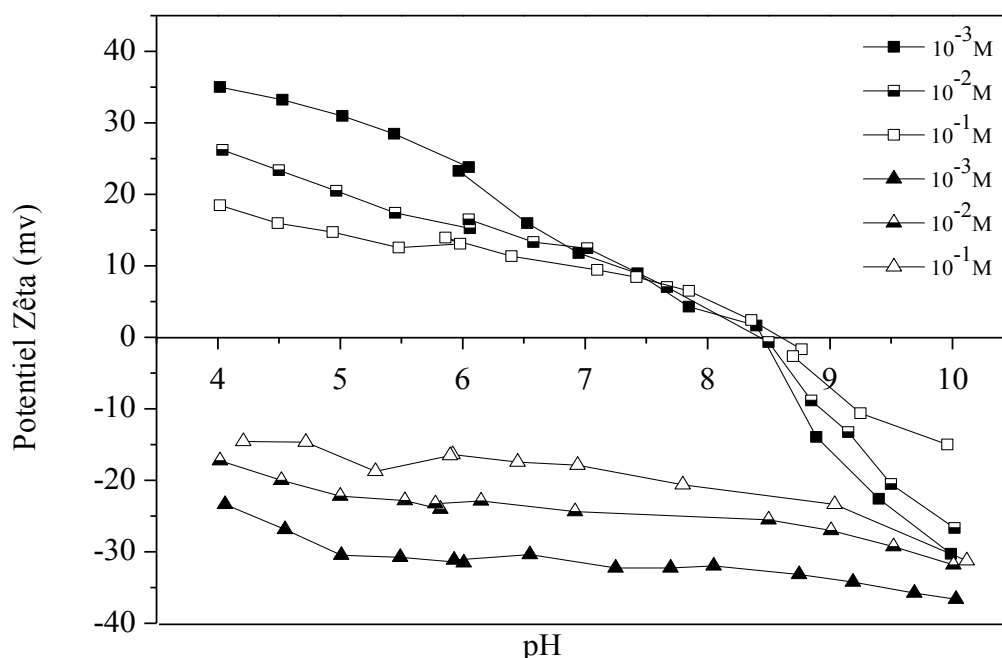


Figure III.27 : potentiel Zeta en fonction de pH à différentes concentration de NaCl

▲ Na⁺-Pal et ■ APTES-Pal

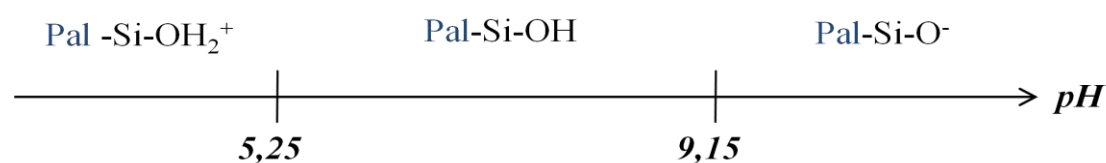
Sur tout l'intervalle du pH exploré, les valeurs absolues du potentiel zêta, et donc les densités de charges négatives des particules argileuses correspondantes, sont d'autant plus élevées que

la force ionique de l'électrolyte est faible. A titre d'exemple, le potentiel zêta enregistré à pH d'environ 4 pour les concentrations en NaCl de 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M sont de l'ordre de -23,22, -17,26 et -14,64 mV respectivement. Ce résultat peut être expliqué par l'effet d'écrantage exercé par l'adsorption spécifique des ions Na^+ provenant de l'électrolyte sur les surfaces basales de la palygorskite [16].

Globalement, la variation de la charge négative des particules de la palygorskite dans Na^+ -Pal diffère en fonction du pH selon trois domaines distincts :

- Pour des valeurs de pH inférieures à 6, le potentiel zêta décroît légèrement au fur et à mesure que le pH augmente. Cette décroissance est vraisemblablement due à la diminution du nombre des charges positives (SiOH_2^+) avec l'augmentation du pH dans cet intervalle suite à leur déprotonation en groupes silanols neutres (SiOH).
- Pour des valeurs du pH comprises entre 6 et 8,5, le potentiel zêta reste presque constant d'environ -18, -24 et -31 mV pour des concentrations en NaCl de 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} mol.L⁻¹ respectivement.
- Au-delà du pH 8,5, le potentiel devient d'autant plus négatif que le pH augmente et ce en raison vraisemblablement de la création de nouveaux sites chargés négativement engendrés par la déprotonation de groupements silanol supplémentaires et leur conversion par conséquent en silanoate SiO^- .

Conformément aux résultats reportés dans le cas d'une palygorskite d'origine tunisienne par Srasra et col., la présence des groupements silanol de bord sont caractérisés par deux constantes d'acidités différentes correspondant à des équilibres $\text{Si-OH}_2^+ / \text{Si-OH}$ et $\text{Si-OH} / \text{Si-O}^-$ [53]. A la lumière de ces résultats, le diagramme de prédominance des différentes espèces chargées dans la palygorskite du haut Atlas de Marrakech en fonction du pH peut être représenté par le diagramme suivant:



Contrairement à l'échantillon Na^+ -Pal, les courbes de variation du potentiel zêta de l'échantillon APTES-Pal en fonction du pH en présence de différentes concentrations de NaCl présentent un point isoélectrique (PIE) à pH = 8.5 de part et d'autre duquel les particules

argileuses chargées positivement se balancent pour devenir chargées négativement. Toutefois, comme dans le cas de l'échantillon Na⁺-Pal, la densité de charges des particules de la palygorskite diminue sur tout l'intervalle du pH sous l'effet d'écrantage qui, comme expliqué, est exercé par l'adsorption spécifique croissante des ions Cl⁻ ou Na⁺ sur les particules de la palygorskite chargées positivement ou négativement respectivement lorsque la force ionique de l'électrolyte augmente. A cet effet, les valeurs du potentiel zêta obtenues à pH égal à 4 par exemple sont d'environ +35, +26,2 et +18,5 mV lorsque les concentrations de NaCl sont de l'ordre de 10⁻³, 10⁻² et 10⁻¹ M respectivement.

Comme dans le cas de Na⁺-Pal, le comportement électrocinétique de l'APTES-Pal peut être distingué en trois zones en fonction du pH :

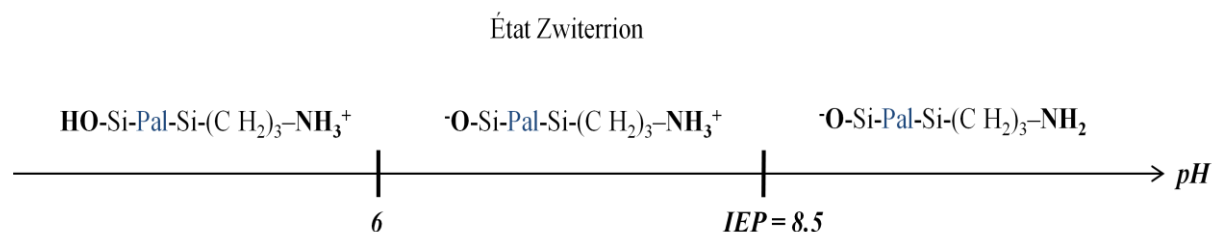
- A pH acide (pH<6), les valeurs positives du potentiel zêta, traduisant la prédominance des charges positives sur les particules de la palygorskite, sont vraisemblablement dues à la protonation du groupement amine (-NH₂) en -NH₃⁺ et éventuellement des groupements silanols (Si-OH) non réagis avec l'APTES en Si(OH₂)⁺. La charge négative permanente des pseudo-feuillets de la palygorskite est écrantée par la présence des groupements -NH₃⁺ de l'APTES en accord avec les résultats de spectroscopie Infrarouge. Au fur et mesure que le pH croît jusqu'à environ 6, on assiste probablement, comme dans le cas de Na⁺-Pal, à la déprotonation des sites Si(OH₂)⁺ en Si-OH qui cause la diminution de la densité des charges positives sur les particules de la palygorskite mise en évidence par la diminution progressive des valeurs du potentiel zêta.

- Dans l'intervalle de pH [6-8,5], la diminution du potentiel zêta continue d'une manière plus accentuée comme le montre clairement le changement de pente à pH égal à environ 6, en raison de la déprotonation des groupements silanol en silanoate (SiO⁻) lors de l'ajout de la base. Comme l'ont proposé Etienne et Walcarius [54] et Golub et col [55], ce changement de l'allure des courbes de variation du potentiel zêta en fonction du pH à pH≈6 est vraisemblablement dû à la formation d'un état zwitterion de la forme [O-Si-Pal-Si-(CH₂)₃-NH₃⁺] à la surface des particules de la palygorskite.

- Au-delà du PIE (pH > 8,5), le potentiel zêta devient négatif, ce qui indique le chargement négatif des particules de la palygorskite engendré par la déprotonation d'une part des groupements ammonium -NH₃⁺ de l'APTES mis en jeu dans la formation de l'état zwitterion en sites d'amine (-NH₂) et d'autre part du reste des groupements silanol de pK_a supérieur en

SiO⁻. La forte diminution observée au-delà du pH d'environ 9.6, qui correspond à la valeur de pK_a de l'APTES, est due à la déprotonation des groupements ammonium non engagés dans la formation de l'état zwitterion.

Le comportement acido-basique de l'échantillon APTES-Pal, qui contrôle le comportement électrocinétique de ces particules, est schématisé sur le diagramme ci-dessous dans lequel sont représentées les différentes espèces susceptibles de se former dans différents domaines du pH.



En somme, l'observation de ces différences de comportement électrocinétique entre l'échantillon de départ Na⁺-Pal et celui du matériau dérivé APTES-Pal confirme le succès du greffage de l'APTES sur la palygorskite en parfait accord avec les résultats de l'analyse Infrarouge par transformée de Fourier.

III.2.4.4 Analyse thermique couplée à la spectroscopie de masse

La figure III.28a présente le thermogramme TG enregistré sur l'échantillon APTES-Pal tandis que la figure III.28b présente les spectres de masse montrant les différents fragments (m/z = 18, 42, 44 et 91) dégagés lors des pertes de masses observées. Ces pertes de masse sont nettement mieux résolues en superposant dans le thermogramme TG, le signal dérivé DTG. Le comportement thermique de la palygorskite greffée au paravent (APTES-Pal) est comparé à celui de la palygorskite non modifiée (Na⁺-Pal) décrit en détail ci-dessus.

La première perte de masse de l'ordre de 1,2 % s'étend sur l'intervalle de températures [50-110°C]. Le signal DTG montre qu'elle est centrée à T = 70°C. Les spectres de masse (Figure III.28b) révèlent que cette perte massique s'accompagne de dégagement de deux types d'espèces de m/z = 18 correspondant à H₂O et m/z = 44 imputable à CO₂. Ainsi, cette perte de masse est attribuée en partie à l'élimination, de l'eau physisorbée et une partie de l'eau zéolitique, comme dans le cas de Na⁺-Pal. Cette perte de masse à basse température peut également être due en partie à l'élimination d'un composé carboné correspondant vraisemblablement au fragment C₂H₄O⁺ (m/z=44, fragmentation de l'éthanol), issu de la thermolyse de l'APTES. Toutefois, il est important de noter que la part de cette première

perte de masse liée majoritairement à l'élimination de l'eau dans l'échantillon APTES-Pal demeure inférieure à celle déterminée dans le cas de Na⁺-Pal; ce qui souligne le caractère organophile que la palygorskite a pu revêtir à l'issue de son greffage par l'APTES.

A l'instar de Na⁺-Pal, une seconde perte de masse d'environ 3,8% est observée pour des températures comprises entre 110 et 290°C. Toutefois, contrairement à Na⁺-Pal, cette perte paraît s'opérer en deux étapes successives d'environ 2,1% et 1,7% comme le prouve l'observation des deux signaux DTG aux maximums de température de l'ordre de 185 et 235 °C respectivement. Dans tous les cas, les spectres de masse révèlent que ces deux pertes s'accompagnent du dégagement de fragment de $m/z = 18$. Ainsi, la perte d'environ 2,1%, enregistrée au maximum de température d'environ 185 °C, correspond vraisemblablement à l'élimination du reste de l'eau zéolitique et d'une fraction de l'eau coordinée. Par ailleurs, celle de 1,7% à peu près, observée au maximum de température de l'ordre de 235 °C, semble être due à la perte complète de l'eau coordinée.

Pour des températures comprises entre 300 et 530 °C, une importante perte de masse est observée, relativement plus importante que les deux précédentes, d'environ 6,5 % à une température de l'ordre de 420 °C. Les spectres de masse révèlent le dégagement dans cet intervalle de température de fragments de $m/z = 44$ correspondant, à CO₂, $m/z = 42$ imputables aux entités C₂H₄N⁺ et $m/z = 18$ de H₂O. Ces résultats indiquent que cette perte de masse peut être attribuée à la décomposition finale de l'APTES d'une part et, à l'élimination de l'eau par déshydroxylation d'autre part, comme dans le cas de Na⁺-Pal. Toutefois, le spectre de masse révèle également dans cet intervalle de température la présence d'un pic supplémentaire à $m/z=91$ qui pourrait être dû à la décomposition du toluène, utilisé en tant que solvant dans la réaction de greffage, et qui aurait pu s'incorporer dans les tunnels de la palygorskite. Dans ce contexte, on a reporté la possibilité d'intercalation des composés aromatiques dans les tunnels de la sépiolite [56]. Enfin, la dernière perte de masse d'environ 1% observée au maximum de température de l'ordre de 580°C, est vraisemblablement attribuée à la décomposition des carbonates résiduels comme le confirme la détection par spectrométrie de masse d'un fragment à $m/z = 44$. L'ensemble de ces résultats consolide davantage le succès du greffage de l'APTES sur la palygorskite et qui semble y demeurer stable thermiquement.

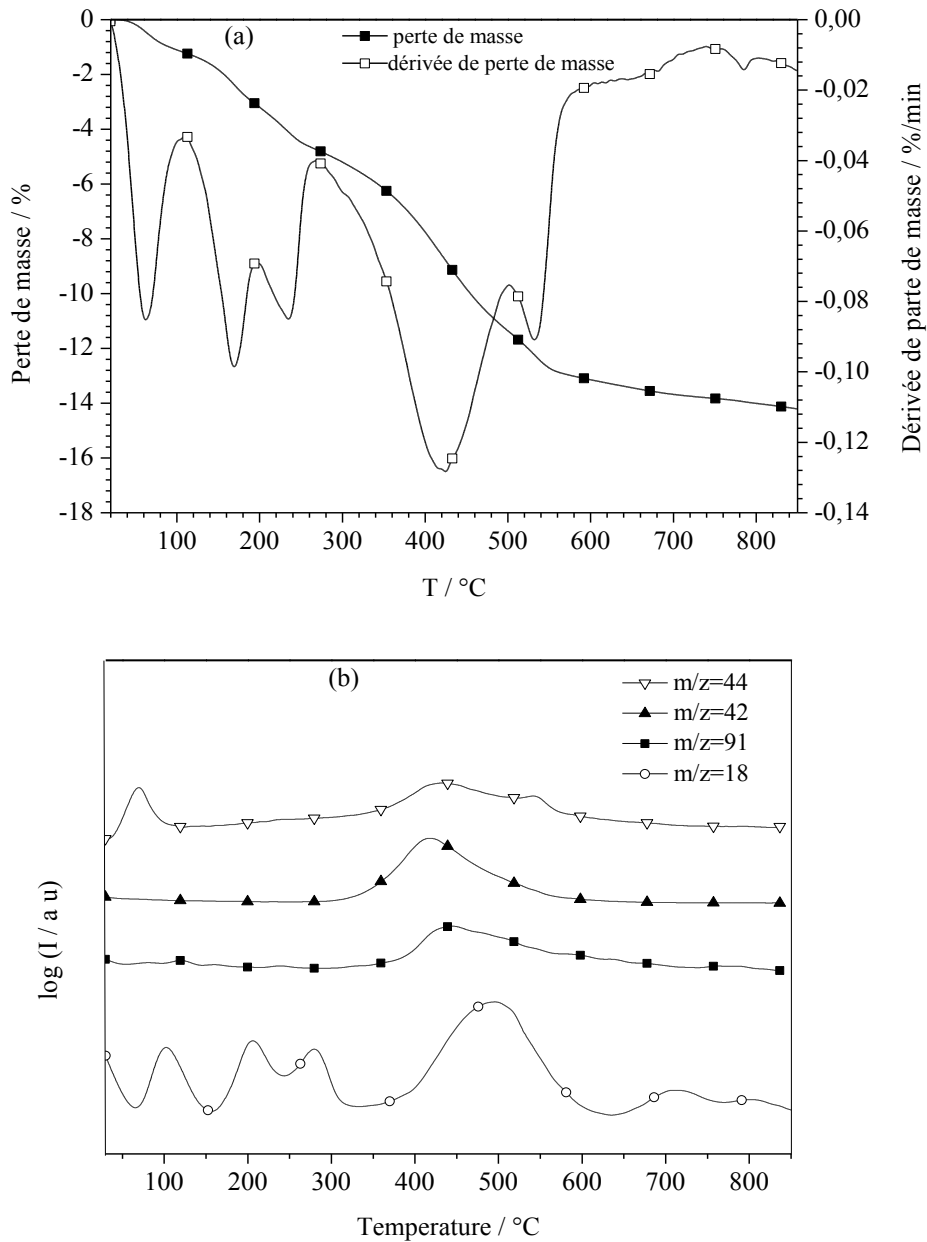


Figure III.28 : Caractérisation de la palygorskite greffée (APTES-Pal) par a) TG-DTG et b) Spectroscopie de masse

III.2.4.5 Dosage du carbone et détermination du taux de greffage de l'APTES sur la palygorskite

La détermination du taux de greffage de l'APTES sur la palygorskite nécessite le dosage des groupements hydroxyle du minéral argileux. Les méthodes permettant de mesurer la

concentration des groupements hydroxyle ont été particulièrement développées pour les oxydes [57, 58]. En revanche, malgré l'intérêt accordé à la réactivité de surfaces des particules argileuses, dans la littérature il y a très peu de données quantitatives relatives à la détermination de la concentration des groupements hydroxyle des minéraux argileux. Le taux de greffage des molécules organiques sur les minéraux argileux peut être déterminé en connaissant la quantité de carbone présente dans l'échantillon [59] ou en déterminant la perte de masse des matériaux hybrides organo-inorganiques entre les températures 200°C et 600°C [60].

Dans notre cas, la quantité greffée d'APTES en millimole par gramme de palygorskite et le taux de greffage peuvent être calculés à l'aide des formules (III.1) et (III.2) respectivement [59]:

$$\text{Quantité greffée} = \frac{\Delta C \times 100}{[(1200 \times N_c) - \Delta C(M-1)]} \quad (\text{III.1})$$

ΔC : la différence des taux de carbone dans l'APTES-Pal et Na^+ -Pal

N_c : nombre de carbone dans la molécule APTES ($N_c = 9$)

M : masse molaire de l'APTES ($M = 221,37 \text{ g.mol}^{-1}$).

$$\text{Taux de greffage} = \frac{\text{Quantité greffée} \times 100}{\text{Quantité de l'APTES initiale}} \quad (\text{III.2})$$

Les quantités de carbone contenues dans les échantillons Na^+ -Pal et APTES-Pal ont été déterminées à l'aide d'un appareil très sensible qui, comme présenté dans le chapitre II, permet l'analyse du carbone et du soufre. Les résultats obtenus, consignés dans le tableau III.2, montrent l'enrichissement en carbone de la palygorskite modifiée (APTES-Pal) par rapport à la palygorskite non modifiée (Na^+ -Pal) qui correspond à un taux de greffage relativement faible d'environ 9%.

Tableau III.2 : Résultats d'analyse C-S et taux de greffage de l'APTES sur la palygorskite

Echantillon	% C	% S	Quantité greffée (mmol.g ⁻¹)	Taux de greffage (%)
Na ⁺ -Pal	0,50	0,20	----	----
APTES-Pal	4,40	0,20	0,39	9,28

III.2.5 Adsorption de l'acide heptanoïque sur la palygorskite

Le phénomène d'adsorption dépend de nombreux facteurs ayant trait aux propriétés physicochimiques aussi bien de l'adsorbant (porosité, surface spécifique,...) que de l'adsorbat (pH, polarité,...). Le pH a un effet considérable sur le phénomène d'adsorption particulièrement lorsqu'il s'agit de l'adsorption des substances acides sur des solides [61].

Avant d'étudier la cinétique de l'adsorption de l'acide heptanoïque sur la palygorskite et la palygorskite modifiée par l'APTES, une étude via un plan d'expérience a été réalisée en vue d'optimiser les paramètres susceptibles d'influencer cette adsorption.

III.2.5.1 Modélisation de l'adsorption par plan d'expérience

La méthode des plans d'expériences a été utilisée pour optimiser les paramètres influençant l'adsorption de l'acide heptanoïque sur l'APTES-Pal. Les paramètres étudiés sont la masse (m) de l'adsorbant (APTES-Pal), le pH et la concentration (C₀) de l'adsorbat (acide heptanoïque). Comme expliqué plus en détails dans le chapitre II, le plan d'expérience choisi pour cette étude est un plan à deux niveaux et trois facteurs. La matrice des expériences correspondante est également donnée dans le chapitre II. La modélisation polynomiale permet de décrire les variations de la fonction réponse (taux d'adsorption Y) en fonction des valeurs de trois facteurs et de leurs couplages. La relation mathématique reliant ces variables est de la forme suivante :

$$Y_{mod} = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 \quad (III.3)$$

a_0 : constante

a_1, a_2 et a_3 : coefficients des facteurs X_1, X_2 et X_3 respectivement

a_{12} , a_{13} et a_{23} : coefficients des couplages des facteurs X_1X_2 , X_1X_3 et X_2X_3 respectivement.

Le plan d'expérimentation obtenu et les résultats des expériences sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Plan d'expérimentation

L_8	I_{den}	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$Y_{exp}(\%)$
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	77,50
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	57,50
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	38,50
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	3,16
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	70,75
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	60,33
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	21,50
8	1	1	1	1	1	1	1	0,65

Les coefficients a_i et a_{ij} du modèle sont calculés par la fonction Sommeprod du logiciel Excel. Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Valeurs des coefficients calculées

a_0	a_1	a_2	a_3	a_{12}	a_{13}	a_{23}
41,24	-10,83	-25,28	-2,93	-3,22	3,01	-1,95

En injectant ces valeurs dans la relation générale (III.3), l'équation du modèle linéaire devient :

$$Y (\%) = 44.24 - 10.83X_1 - 25.28X_2 - 2.93X_3 - 3.22X_1X_2 + 3.01X_1X_3 - 1.95X_2X_3 \quad (III.4)$$

Finalement, les résultats des réponses calculées par le modèle, les réponses expérimentales et les résidus sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Les résultats obtenus par expérimentation et modélisation

L_8	I_{den}	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$Y_{exp}(\%)$	$Y_{mod}(\%)$	Résidu
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	77,50	78,11	0,61
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	57,50	56,89	-0,61
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	38,50	37,89	-0,61
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	3,16	3,77	0,61
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	70,75	70,14	-0,61
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	60,33	60,94	0,61
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	21,50	22,11	0,61
8	1	1	1	1	1	1	1	0,65	0,04	-0,61

La figure III.29 présente la courbe d'adéquation du modèle $Y_{mod} = f(Y_{exp})$. La totalité des points sont aux alentours de la première bissectrice, et le calcul du coefficient de détermination R^2 par la formule (III.5) donne une valeur de 0.99. Ce résultat montre que le modèle linéaire choisi est convenable.

$$R^2 = 1 - (SCE / SCT) \quad (III.5)$$

SCE : Somme des carrés des résidus,

SCT : Somme des carrés totaux (variation des réponses mesurées autour de leur moyenne).

La présentation graphique des effets des différents facteurs et leurs couplages (Figure III.30) permet de déduire que les deux facteurs qui ont des effets plus significatifs sur l'adsorption de l'acide heptanoïque sur la palygorskite modifiée sont le pH (X_2) et la concentration initiale de l'acide heptanoïque C_0 (X_1). L'effet de la masse de l'adsorbant est relativement moins important sur l'adsorption de l'acide sur APTES-Pal. Le plan d'expérience montre que les conditions optimales qui donnent une meilleure adsorption de l'acide heptanoïque sur l'APTES-Pal sont : $C_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ($X_1 = -1$), $\text{pH} = 5$ ($X_2 = -1$) et $m_0 = 0.2\text{g}$ ($X_3 = -1$). La cinétique de l'adsorption de l'acide heptanoïque HC₇ sur la palygorskite modifiée APTES-Pal a été étudiée dans ces conditions optimales.

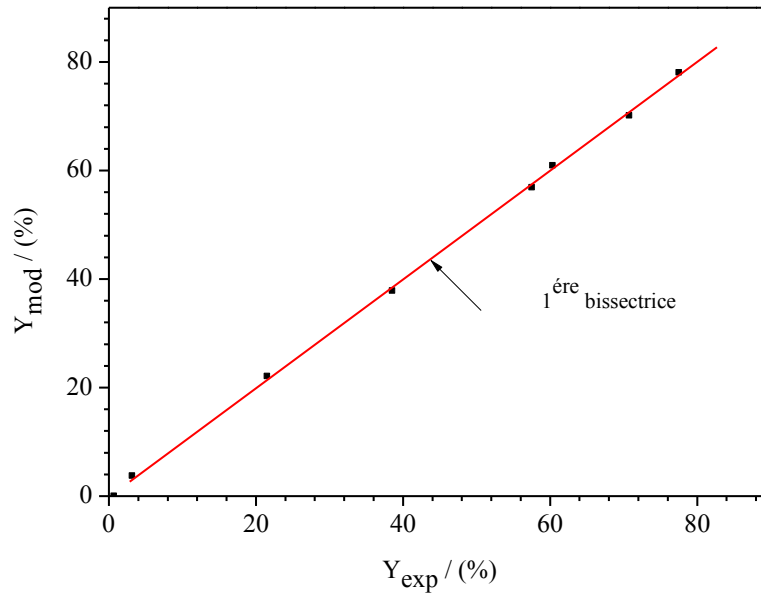


Figure III.29 : courbe d'adéquation du modèle

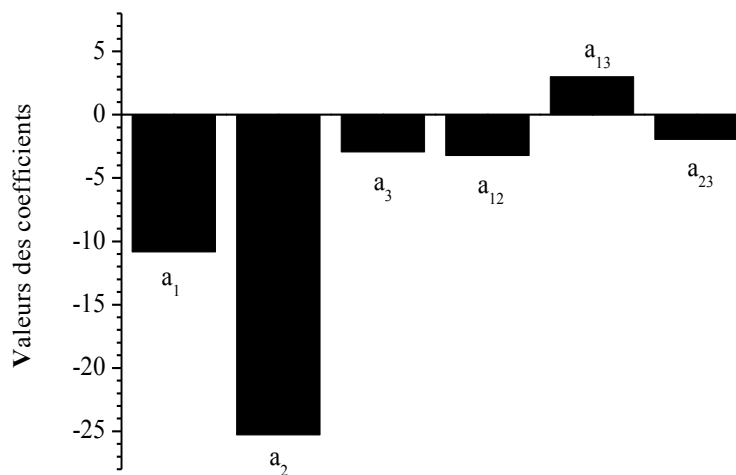


Figure III.30 : Graphe des effets des différents facteurs et leurs interactions sur l'adsorption de l'acide heptanoïque sur APTES-Pal

III.2.5.2 Cinétique de l'adsorption de HC₇ sur Na⁺-Pal et APTES-Pal

La cinétique de l'adsorption de l'acide heptanoïque sur la palygorskite et la palygorskite modifiée a été étudiée dans les conditions optimales trouvées par la technique des plans

d'expériences. Des mélanges d'acide heptanoïque à $C_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ et 0.2 g du minéral argileux à un $\text{pH} = 5$ ont été placés dans quatre béchers et maintenus sous agitation à la température ambiante pendant des durées d'essais successives de 15 min, 30 min, 1 h et 2 h. Au terme de chaque durée d'essai, les échantillons de palygorskite sont centrifugés, puis l'acide heptanoïque dans le surnageant est dosé pour déterminer la quantité de HC_7 adsorbée comme expliqué dans le chapitre II. La figure III.31 montre la variation de la quantité adsorbée de l'acide heptanoïque par Na^+ -Pal et APTES-Pal en fonction du temps. Les allures des deux courbes sont de type Langmuir caractérisées par une forte adsorption entre 0 et 30 min.

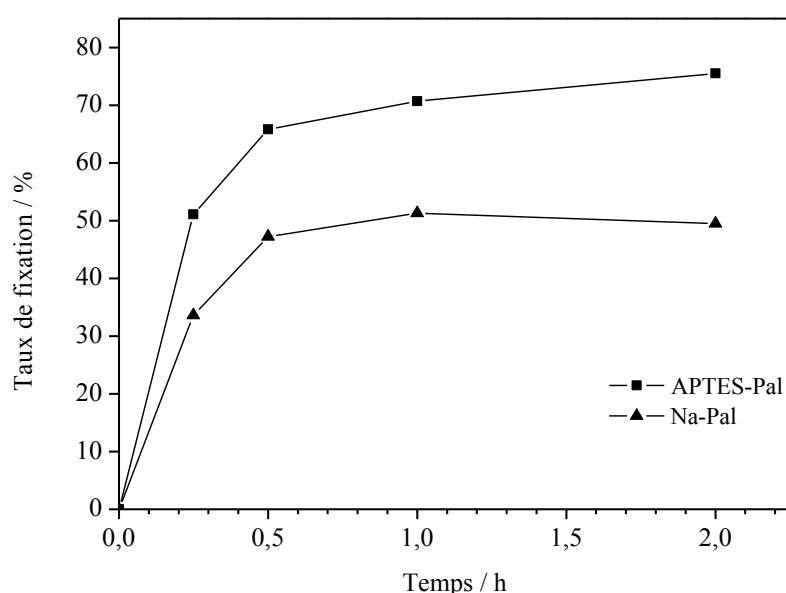
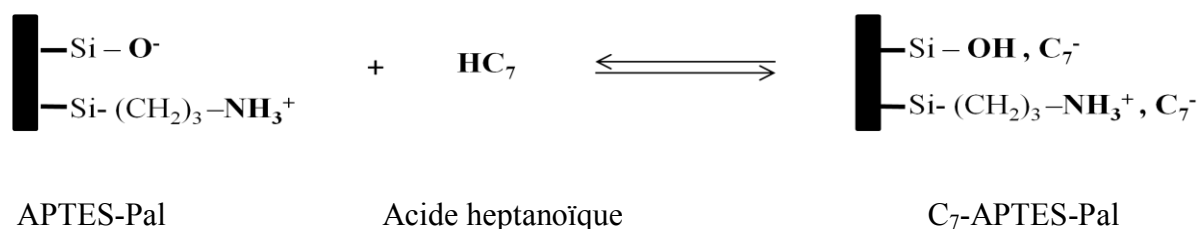


Figure III.31 : Cinétique de l'adsorption de l'acide heptanoïque sur Na^+ -Pal et APTES-Pal

L'adsorption commence à s'atténuer progressivement en particulier pour Na^+ -Pal pour se stabiliser au-delà d'une heure en formant un plateau de saturation. En revanche, malgré son atténuation, elle continue à augmenter pour APTES-Pal. Après 2h d'essai, le taux de fixation de l'acide heptanoïque sur APTES-Pal est de l'ordre de 75% alors qu'il n'atteint qu'environ 49% dans le cas de Na^+ -Pal. Cette différence est attribuée au nombre de sites d'adsorption créés dans l'échantillon APTES-Pal qui semble être plus important que celui présent dans la palygorskite non modifiée (Na^+ -Pal) et ce grâce à l'opération du greffage de l'APTES. En effet, cette modification augmente les interactions électrostatiques entre les entités de l'heptanoate (C_7^-) et le minéral argileux modifié qui dispose au $\text{pH} = 5$ de sites NH_3^+ de l'APTES greffée aux bords et/ou adsorbée sur les surfaces basales des pseudo-feuillets de la

palygorskite ainsi qu'avec éventuellement des groupements $\text{Si}-(\text{OH})_2^+$ non greffés. Le schéma suivant illustre le mécanisme réactionnel plausible de cette interaction entre APTES-Pal et C_7^- .



III.2.6 Conclusion

L'étude de la deuxième argile prélevée dans le haut Atlas de Marrakech a montré que sa fraction fine est de type fibreux majoritairement constituée de palygorskite (95%) à caractère dioctaédrique prédominant et de sépiolite minoritaire (5%). La modification de la palygorskite a pu s'accomplir, comme le confirment notamment la spectroscopie FTIR et l'étude électrocinétique, par le greffage de l'APTES aux groupes silanol présents en forte densité sur les bords des canaux des fibres du minéral argileux. La protonation des sites amine terminaux de l'APTES greffés à la palygorskite en milieu d'acide heptanoïque favorise par la suite l'adsorption des ions heptanoate C_7^- générés sur APTES-Pal en conduisant à la formation d'un matériau hybride $\text{C}_7\text{-APTES-Pal}$ doté de propriétés d'échange anionique à l'instar du bionanocomposite à base de la beidellite ($\text{C}_7\text{-CTS-BDT}$) susmentionné.

Références bibliographiques :

- [1] L. Bouna, B. Rhouta, L. Daoudi, F. Maury, M. Amjoud, F. Senocq, M.C. Lafont, A. Jada, A.A. Aghzzaf, Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from agadir basin (Morocco), *Clays and Clay Minerals* 60 (2012) 278-290.
- [2] B. Rhouta, E. Zatile, L. Bouna, O. Lakbita, F. Maury, L. Daoudi, M.C. Lafont, M. Amjoud, F. Senocq, A. Jada, A.A. Aghzzaf, Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco), *Physics and Chemistry of Minerals* 40 (2013) 411-424.
- [3] E. Gasparini, S.C. Tarantino, P. Ghigna, M.P. Riccardi, E.I. Cedillo-González, C. Siligardi, M. Zema, Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions, *Applied Clay Science* 80–81 (2013) 417-425.
- [4] V. Stubican, R. Roy, Proton retention in heated 1-1 clays studied by infrared spectroscopy, weight loss and deuterium uptake, *Journal of Physical Chemistry* 65 (1961) 1348-&.
- [5] F. Toussaint, J.J. Fripiat, M.C. Gastuche, Dehydroxylation of kaolinite .1. kinetics, *Journal of Physical Chemistry* 67 (1963) 26-&.
- [6] A.H. Weir, R. Greene-Kelly, Beidellite. *American Mineralogist* 47 (1962).
- [7] J.L. Post, B.L. Cupp, F.T. Madsen, Beidellite and associated clays from the DeLamar Mine and Florida Mountain area, Idaho, *Clays and Clay Minerals* 45 (1997) 240-250.
- [8] H.P. He, R.L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, X.F. Yunfel, J.T. Klopogge, Changes in the morphology of organoclays with HDTMA (+) surfactant loading, *Applied Clay Science* 31 (2006) 262-271.
- [9] B. Velde, *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment*. Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, New York, (1995).
- [10] T. Holtzapffel, *Les minéraux argileux: preparation, analyse diffractometrique et Determination*, (1985) 15-43.
- [11] G.W. Brindley, G. G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London., (1980).
- [12] J. Thorez, *Practical identification of clay minerals. A handbook for teachers and students in clay mineralogy*, Editor G. Lelotte, Belgique. Dison, (1976).

- [13] C. Galhano, F. Rocha, C. Gomes, Geostatistical analysis of the influence of textural, mineralogical and geochemical parameters on the geotechnical behaviour of the 'Argilas de Aveiro' formation (Portugal), *Clay Minerals* 34 (1999) 109-116.
- [14] M.D. Wilson, E.D. Pittman, Authigenic clays in sandstones - recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis, *Journal of Sedimentary Petrology* 47 (1977) 3-31.
- [15] F. Bergaya., B.K.G. Theng., G. Lagaly., *Handbook of clay science, Developments in Clay Science* 1 (2006).
- [16] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes, *Savoirs actuels, Inter. Editions/CNRS, Edition Paris*, (1994).
- [17] J.B. Brahim, N. Armagan, G. Besson, C. Tchoubar, Methode diffractométrique de caractérisation des états d'hydratation des smectites stabilité relative des couches eau insérées, *Clay Minerals* 21 (1986) 11-124.
- [18] G.L. Clark, A.F. Smith, X-ray diffraction studies of chitin, chitosan, and derivatives, *Journal of Physical Chemistry* 40 (1936) 863-879.
- [19] G. Lagaly, I. Dekany, Adsorption on hydrophobized surfaces: Clusters and self-organization, *Advances in Colloid and Interface Science* 114 (2005) 189-204.
- [20] J. H. An, S. Dultz, Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties, *Applied Clay Science* 36 (2007) 256--264.
- [21] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors, *Applied Clay Science* 28 (2005) 199-208.
- [22] P. Monvisade, P. Siriphannon, Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science* 42 (2009) 427-431.
- [23] S. Caillère, S. Hénin, M. Rutureau, *Minéralogie des argiles, tome 1. Edition Masson*, (1982).
- [24] R.L. Frost, J.T. Kloprogge, Z. Ding, Near-infrared spectroscopic study of nontronites and ferruginous smectite, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58 (2002) 1657-1668.
- [25] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation P1050*, (2003) 1-24.

- [26] L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Faculté des sciences et techniques Guéliz, université Cadi Ayyad, Marrakech (2012).
- [27] C.L. Christ, J.C. Hathaway, Hostetle.Pb, A.O. Shepard, Palygorskite - new x-ray data, *American Mineralogist* 54 (1969) 198-&.
- [28] J.E. Chisholm, AN X-RAY Powder-diffraction study of palygorskite, *Canadian Mineralogist* 28 (1990) 329-339.
- [29] G. Artioli, E. Galli, E. Burattini, G. Cappuccio, S. Simeoni, Palygorskite from bolca, italy - a characterization by high-resolution synchrotron-radiation powder diffraction and computer modeling, *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte* (1994) 217-229.
- [30] G. Artioli, E. Galli, The crystal structures of orthorhombic and monoclinic palygorskite, *Materials Science*, (1994) 647-652.
- [31] M.E. Fernandez, J.A. Ascencio, D. Mendoza-Anaya, V.R. Lugo, M. Jose-Yacaman, Experimental and theoretical studies of palygorskite clays, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 5243-5255.
- [32] H. Chen, J. Zhao, Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgit, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 15 (2009) 381-389.
- [33] N. Frini-Srasra, E. Srasra, Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions, *Desalination* 250 (2010) 26-34.
- [34] Q.H. Fan, Z. Li, H.G. Zhao, Z.H. Jia, J.Z. Xu, W.S. Wu, Adsorption of Pb(II) on palygorskite from aqueous solution: Effects of pH, ionic strength and temperature, *Applied Clay Science* 45 (2009) 111-116.
- [35] D.R. Pevear, F.A. Mumpton, *Quantitative Mineral Analysis of Clays*. The Clay Minerals Society, Colorado, (1989).
- [36] V. Gionis, G.H. Kacandes, I.D. Kastritis, G.D. Chryssikos, On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy, *American Mineralogist* 91 (2006) 1125-1133.
- [37] V. Gionis, G.H. Kacandes, I.D. Kastritis, G.D. Chryssikos, Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite, *Clays and Clay Minerals* 55 (2007) 543-553.

- [38] A. Chahi, S. Petit, A. Decarreau, Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite, *Clays and Clay Minerals* 50 (2002) 306-313.
- [39] M. Suarez, E. Garcia-Romero, FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet, *Applied Clay Science* 31 (2006) 154-163.
- [40] C. Blanco, F. Gonzalez, C. Pesquera, I. Benito, S. Mendioroz, J.A. Pajares, Differences between one aluminic palygorskite and another magnesian by infrared-spectroscopy, *Spectroscopy Letters* 22 (1989) 659-673.
- [41] M.S. Augsburger, E. Strasser, E. Perino, R.C. Mercader, J.C. Pedregosa, FTIR and Mossbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 59 (1998) 175-180.
- [42] H.F. Cheng, J. Yang, R.L. Frost, Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TG-MS) of selected Chinese palygorskites-Implications for structural water, *Thermochimica Acta* 512 (2011) 202-207.
- [43] J. Xu, W. Wang, A. Wang, Superior dispersion properties of palygorskite in dimethyl sulfoxide via high-pressure homogenization process, *Applied Clay Science* 86 (2013) 174-178.
- [44] R. Giustetto, R. Compagnoni, An unusual occurrence of palygorskite from Montestrutto, Sesia-Lanzo zone, internal Western Alps (Italy), *Clay Minerals* 46 (2011) 371-385.
- [45] A. Mifsud, M. Rautureau, V. Fornes, Study of water in palygorskite by thermal-analysis, *Clay Minerals* 13 (1978) 367-374.
- [46] R. Giustetto, O. Wahyudi, I. Corazzari, F. Turci, Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment, *Applied Clay Science* 52 (2011) 41-50.
- [47] R.L. Frost, Z. Ding, Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites, *Thermochimica Acta* 397 (2003) 119-128.
- [48] R. Giustetto, G. Chiari, Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction, *European Journal of Mineralogy* 16 (2004) 521-532.
- [49] Y.F. Xi, M. Mallavarapu, R. Naidu, Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite, *Applied Clay Science* 49 (2010) 255-261.
- [50] V. Marjanović, S. Lazarević, I. Janković-Častvan, B. Jokić, D. Janačković, R. Petrović, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions onto amine-functionalized natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Science* 80-81 (2013) 202-210.

- [51] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M.C. Lafont, A. Jada, F. Senocq, L. Daoudi, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported natural palygorskite microfibers, *Applied Clay Science* 52 (2011) 301-311.
- [52] T. Borrego, M. Andrade, M.L. Pinto, A.R. Silva, A.P. Carvalho, J. Rocha, C. Freire, J. Pires, Physicochemical characterization of silylated functionalized materials, *Journal of Colloid and Interface Science* 344 (2010) 603-610.
- [53] N. Frini-Srasra, A. Kriaa, E. Srasra, Acid-base properties of Tunisian palygorskite in aqueous medium, *Russian Journal of Electrochemistry* 43 (2007) 795-802.
- [54] M. Etienne, A. Walcarius, Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium, *Talanta* 59 (2003) 1173-1188.
- [55] A.A. Golub, A.I. Zubenko, B.V. Zhmud, gamma-APTES modified silica gels: The structure of the surface layer, *Journal of Colloid and Interface Science* 179 (1996) 482-487.
- [56] E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, P. Aranda, J.C. Galvan, Inorganic-organic nanocomposite materials based on macrocyclic compounds, *Reviews in Inorganic Chemistry* 21 (2001) 125-159.
- [57] B.C. Lippens, J.H. Deboer, Studies on pore systems in catalysts .v. t method, *Journal of Catalysis* 4 (1965) 319-&.
- [58] E.F. Vansant, P. VanDerVoort, K.C. Vrancken, *Silica: Preparation and properties, Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface* 93 (1995) 3-30.
- [59] N.N. Herrera, J.M. Letoffe, J.P. Reymond, E. Bourgeat-Lami, Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 863-871.
- [60] L.N. Su, Q. Tao, H.P. He, J.X. Zhu, P. Yuan, R.L. Zhu, Silylation of montmorillonite surfaces : Dependence on solvent nature, *Journal of Colloid and Interface Science* 391 (2013) 16-20.
- [61] W.J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, Liège, (1996).

Chapitre IV

Étude de l'effet inhibiteur des minéraux argileux modifiés sur le zinc et l'acier doux

La beidellite intercalée par le calcium et le chitosan protoné par l'acide heptanoïque, ainsi que la palygorskite fonctionnalisée par le 3-aminopropyltriéthoxysilane et l'acide heptanoïque, sont envisagées comme additifs anticorrosion dans les peintures pour métaux. Ce chapitre est donc consacré à la caractérisation électrochimique de l'effet inhibiteur de ces matériaux argileux fonctionnalisés sur la corrosion du zinc et de l'acier doux.

Une partie sera consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion du zinc et l'acier doux à l'état nu au contact d'une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ en présence des matériaux argileux.

L'autre partie sera dédiée à l'étude électrochimique de l'acier électrozingué et acier doux revêtus par une peinture à base de résines alkydes chargées par les minéraux argileux fonctionnalisés. Afin de comparer les performances inhibitrices de nos matériaux, un inhibiteur de corrosion industriel : le dihydrogènotriphosphate d'aluminium (TPA) sera utilisé comme additif anticorrosion de référence.

IV.1 Comportement en corrosion du zinc en présence de beidellites modifiées

IV.1.1 Étude des beidellites en milieu NaCl

Le mécanisme électrochimique de la corrosion du zinc dans une solution de NaCl a été très étudié dans la littérature [1]. Ce mécanisme est principalement contrôlé par la réaction de réduction de l'oxygène, et les produits de corrosion du zinc dépendent de la composition du milieu corrosif. Généralement le zinc s'oxyde spontanément en hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ et/ou en oxyde de zinc (zincite) ZnO . En présence de CO_2 , ces films se transforment très rapidement en hydrozincite $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ [2]. Ce dernier, en présence des ions chlorures se transforme en simonkolleite $Zn_5(OH)_8(Cl)_2$ [3]. En présence de sulfate, l'hydrozincite se transforme en hydroxysulfate de zinc $Zn_4SO_4(OH)_6$, suivant le schéma général décrit sur la figure IV.1.

Ces composés constituent les principaux des produits de corrosion du zinc. Ils sont blancs, poudreux et volumineux, appelés parfois « rouille blanche ».

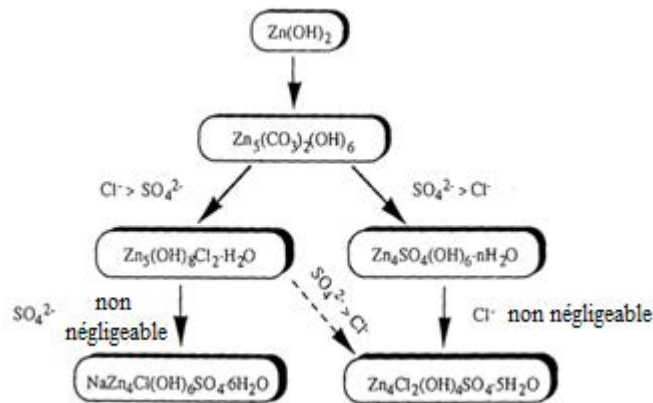


Figure IV.1 : Schéma général de formation des produits de corrosion du zinc [3]

Pour évaluer l'effet inhibiteur des minéraux argileux Na^+ -BDT, Ca^{2+} -BDT et C_7 -CTS-BDT, des mesures électrochimiques par différentes techniques, stationnaires et transitoires ont été réalisées en milieu NaCl, en absence et en présence de ces matériaux. L'ajout de $CaCl_2$ seul au milieu corrosif a également été réalisé en vue d'évaluer l'effet du calcium contenu dans l'argile Ca^{2+} -BDT.

IV.1.1.1 Comportement électrochimique au potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion de l'électrode de zinc est mesuré en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ en absence et en présence de 1,6 g.L⁻¹ des minéraux argileux Na⁺-BDT, Ca²⁺-BDT et C₇-CTS-BDT ou une quantité équivalente de CaCl₂ soit 0,11 g.L⁻¹. Avec ou sans inhibiteur et quel que soit le composé inhibiteur, l'évolution du potentiel de corrosion du zinc avec le temps d'immersion montre le même profil et les valeurs sont confinées dans une gamme de potentiels entre -1,10 et -0,98 V/ECS (Figure IV.2). Les potentiels de corrosion se stabilisent rapidement après quelques heures d'immersion de l'électrode de zinc dans une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

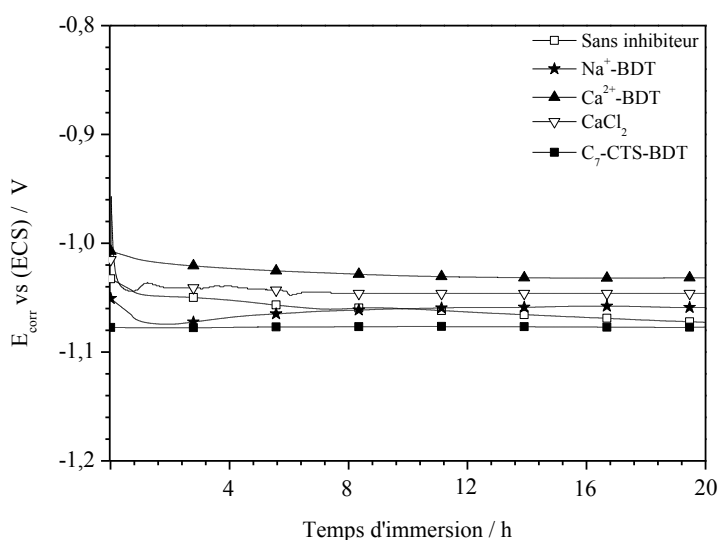


Figure IV.2 : Potentiel de corrosion en fonction de temps d'immersion du zinc dans 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de caractériser plus finement le comportement électrochimique de l'interface métal / électrolyte, de l'électrode de zinc dans la solution de NaCl, en présence des minéraux argileux à base de beidellite. Après 20 heures d'immersion, la mesure du module de l'impédance à basse fréquence $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ permet d'extrapoler la résistance de polarisation de l'interface, et d'évaluer le pourcentage d'inhibition. Les potentiels de corrosion, les résistances de polarisation et le pourcentage d'inhibition des différents échantillons sont regroupés dans le tableau IV.1.

Le pourcentage d'inhibition η est défini par la relation suivante :

$$\eta = \frac{R_p - R_{po}}{R_{po}} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

R_{po} et R_p sont les résistances de polarisation en absence et en présence des composés inhibiteurs de corrosion respectivement.

Tableau IV.1 : Les valeurs de E_{corr} , R_p et η du zinc immergé dans NaCl 0,1 mol.L⁻¹ en absence et en présence des minéraux argileux et CaCl₂

Échantillon	Sans inhibiteur	Na ⁺ -BDT	CaCl ₂	Ca ²⁺ -BDT	C ₇ -CTS-BDT
E_{corr} vs ECS / V	-1.08	- 1.06	- 1.05	- 1.01	- 1.09
R_p / $\Omega.cm^2$	980	2600	2240	18660	3310
η / %	-	60	55	90	70

Les valeurs des résistances de polarisation permettent de quantifier l'effet inhibiteur des différents minéraux argileux et de CaCl₂ dans le milieu corrosif. La résistance de polarisation du zinc en présence de Ca²⁺-BDT est environ 20 fois plus grande que celle sans inhibiteur. Ces résultats montrent que le Ca²⁺-BDT a un effet remarquable sur l'inhibition de la corrosion du zinc avec une efficacité inhibitrice de 90 % suivi du bionanocomposite C₇-CTS-BDT avec une efficacité inhibitrice de 70 %. Par contre, l'ion Ca²⁺ provenant du composé CaCl₂ a un effet inhibiteur négligeable.

La figure IV.3 regroupe les diagrammes d'impédance en représentation de Bode (module et phase). Pour interpréter les résultats de la spectroscopie d'impédance, les interfaces électrochimiques (électrode / électrolyte) ont été modélisées par des circuits électriques équivalents (Figure IV.4) à l'aide du logiciel ZSimpWin 2.0.

Sans inhibiteur, le diagramme d'impédance du zinc montre la présence d'un temps de relaxation à haute fréquence vers 100 Hz, puis d'un autre phénomène à très basse fréquence vers 0,01 Hz à la limite de la gamme de mesure. Ce diagramme est simulé simplement en considérant un circuit de Randles, décrivant le transfert de charge couplé à un phénomène de diffusion des espèces chimiques à travers la couche des produits de corrosion (Figure IV.4 c₁). Par contre, en présence de Na⁺-BDT et CaCl₂, les spectres d'impédances peuvent être interprétés avec deux constantes de temps : la première à haute fréquence (HF) vers 100 Hz, attribuable au transfert de charge, et la seconde à basse fréquence (BF) vers 1 Hz, imputable à

la réponse électrique de la couche de produits de corrosion ou couche de passivation. A très basse fréquence (vers 0,01 Hz), un phénomène de diffusion d'espèce ionique est détecté par la présence d'une impédance de diffusion (Figure IV.4.c₂) attribué au phénomène de diffusion d'ions OH⁻ (ou Zn²⁺) qui dépend de la diffusion de l'oxygène à travers la couche du minéral argileux et les produits de corrosion (élément de diffusion O).

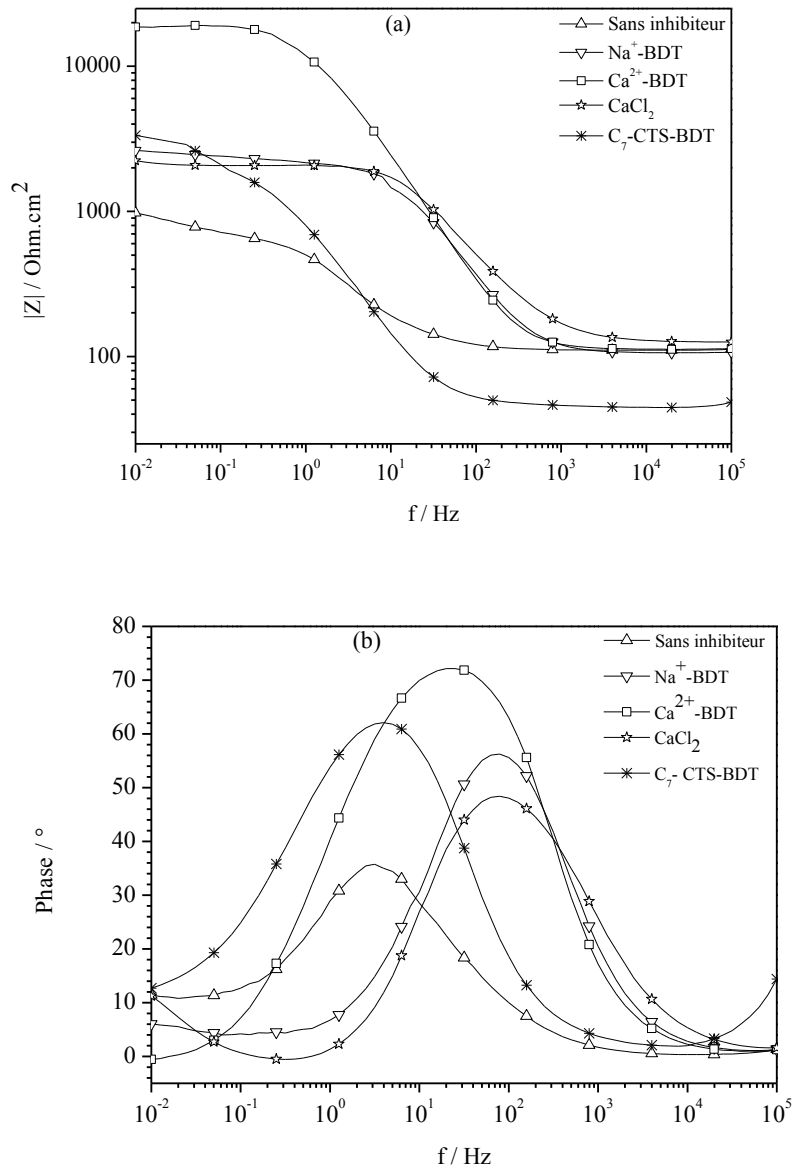


Figure IV.3 : Diagrammes d'impédances a) Bode module, b) Bode phase du zinc après un temps d'immersion de 20 h dans une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Les spectres d'impédance en présence de Ca²⁺-BDT et C₇-CTS-BDT peuvent être également simulés avec deux constantes de temps et sans phénomène de diffusion à très basse fréquence

(Figure IV.4c₃). Le transport de l'oxygène O₂ vers la surface de l'électrode est entravé par le dépôt minéral [4]. Finalement, les différents éléments des circuits sont résumés comme suit :

R_c : la résistance de l'électrolyte,

R_{HF}, Q_{HF} : la résistance et l'élément capacitif liés aux phénomènes de transfert de charge à hautes fréquences,

R_{BF}, Q_{BF} : la résistance et l'élément capacitif liés aux phénomènes de relaxation à travers les couches de protection et/ou de produits de corrosion à basses fréquences,

W, O : impédance de diffusion, à très basse fréquence, liée à la diffusion d'espèces chargées sur une épaisseur infinie d'électrolyte pour W et finie pour l'élément O.

L'impédance de l'élément O est représentée par la relation (IV.2) [5]

$$Z_O(w) = \left(\frac{1}{Y_o \sqrt{jw}} \right) \tan h(B\sqrt{jw}) \quad (\text{IV.2})$$

Y_o et B sont des paramètres permettant de définir la résistance de diffusion R_D d'une particule chargée à travers une épaisseur fine. Ils sont liés par la relation (IV.3).

$$R_D = \frac{B}{Y_o} \quad (\text{IV.3})$$

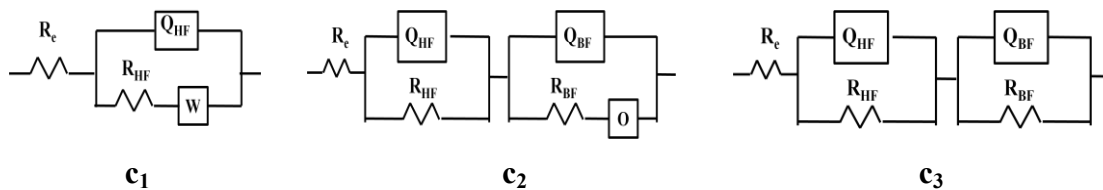


Figure IV.4 : Circuits électriques équivalents c₁) Sans inhibiteur, c₂) Na⁺-BDT et CaCl₂ et c₃) Ca²⁺-BDT et C₇-CTS-BDT

Sanas inhibiteur, le circuit équivalent modélisant l'interface électrochimique formée par la couche de corrosion montre une résistance assez faible (R_{HF}) et une capacité (Q_{HF}) très élevée, englobant sans doute les phénomènes de relaxation de la couche de corrosion et le transfert de charge sur le métal. La présence d'un élément de diffusion de type Warburg est lié à la diffusion des ions Cl⁻, OH⁻ ou Zn²⁺, ce qui souligne la formation d'une couche très poreuse à la surface du métal.

En revanche, les circuits électriques équivalents des autres échantillons présentent deux boucles capacitives couplées à un élément de diffusion pour les échantillons Na⁺-BDT et CaCl₂. Les valeurs de la résistance R_{HF}, ou résistance de transfert de charge, en présence de Na⁺-BDT, C₇-CTS-BDT et Ca²⁺-BDT sont respectivement 2 et 15 fois supérieures à celle de l'échantillon CaCl₂, (Tableau IV.2). La capacité Q_{HF} est de 10 μF.cm⁻², valeur compatible avec une capacité de double couche du métal nu. A basses fréquences, les données révèlent la présence d'un matériau poreux à base des produits de corrosion à travers lequel il y a diffusion des espèces chimiques (OH⁻, Cl⁻ ou Zn²⁺) pour les échantillons Na⁺-BDT et CaCl₂. Ce phénomène est traduit par l'élément O dans le circuit électrique c₂.

En présence de Ca²⁺-BDT et C₇-CTS-BDT, les résistances à basses fréquences (R_{BF}) sont respectivement 12 et 6 fois plus grande que celle de Na⁺-BDT (Tableau IV.2). Cette valeur importante de la résistance à basses fréquences pour l'échantillon Ca²⁺-BDT est dû à la formation d'une couche supérieure plus compacte ou dense avec un comportement électrique purement capacitif (n=1) (Tableau IV.2). D'autre part, la présence en surface d'une couche plus dense et plus protectrice est également soulignée par l'absence d'impédance de diffusion d'espèces chimiques résultant de la réduction de l'oxygène comme OH⁻ ou de l'oxydation du zinc comme Zn²⁺.

Tableau IV.2 : Valeurs des composantes des circuits électriques équivalents

Échantillon	Sans inhibiteur	Na ⁺ -BDT	CaCl ₂	Ca ²⁺ -BDT	C ₇ -CTS-BDT
$R_e / \Omega.cm^2$	110	105	120	110	45
$R_{HF} / \Omega.cm^2$	640	2020	1140	16130	2020
$Q_{HF} / \mu S.s^n.cm^{-2}$	380	10	9	10	34
n_1	1	0,88	0,99	0,90	0,85
$R_{BF} / \Omega.cm^2$	-	250	780	2900	1665
$Q_{BF} / \mu S.s^n.cm^{-2}$	-	1334	14	140	1330
n_2	-	0.87	0.74	1	0,67
$W / S.s^{0.5}.cm^{-2}$	1,38×10 ⁻²	-	-	-	-
$Y_o / S.s^{0.5}.cm^{-2}$	-	9,76×10 ⁻³	1,37×10 ⁻²	-	-
$R_D / \Omega.cm^2$	-	3200	1750	-	-

Globalement, le comportement électrochimique du zinc en présence de différentes beidellites, montre un effet inhibiteur de ces matériaux, avec une efficacité inhibitrice variable.

IV.1.1.2 Comportement potentiodynamique

Les courbes de polarisation montrent que la densité de courant anodique est peu affectée par la présence de la beidellite et CaCl_2 , seule la présence de Ca^{2+} -BDT diminue la cinétique de la réaction anodique, mais sans faire apparaître de véritable plateau de passivation. D'autre part, la cinétique de la réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxygène est considérablement modifiée par la présence des minéraux argileux et CaCl_2 (Figure IV.5). En présence des minéraux argileux, les courbes cathodiques présentent alors un plateau cathodique de longueur différente attribuable à la diffusion de l'oxygène lors de sa réduction [6]. Ce plateau est remarquable en présence de Ca^{2+} -BDT sur une largeur allant du potentiel de corrosion à -1.15 V/ ECS . La vitesse de réduction de l'oxygène semble fortement influencée par la diffusion de celui-ci à travers la couche formée à la surface du métal, et par conséquent, la densité de courant reste constante sur une large gamme de potentiel.

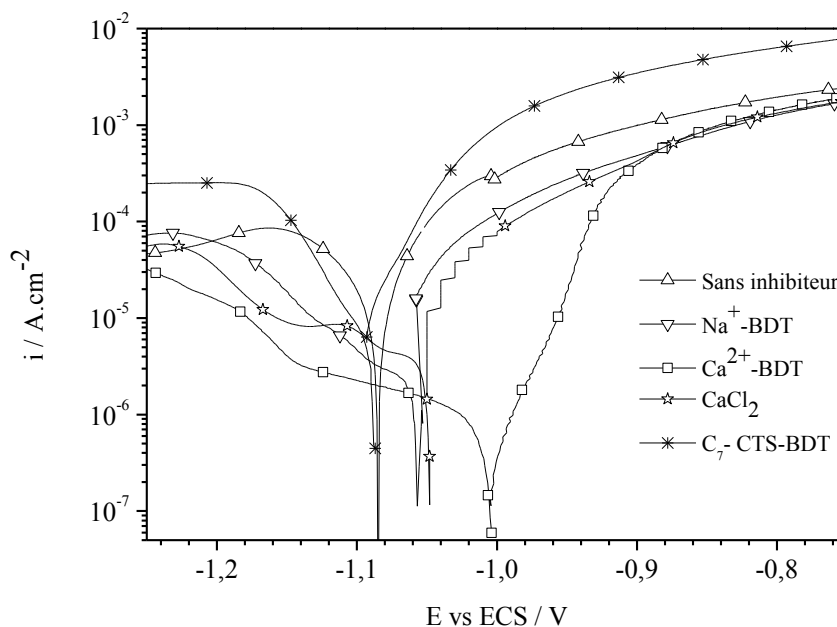


Figure IV.5 : Courbes de polarisation du zinc dans une solution de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ après 20 h d'immersion

La sédimentation des minéraux argileux sur la surface de l'électrode et la formation des produits de corrosion ou des couches protectrices doit avoir pour action de réduire la vitesse de réduction de l'oxygène par un effet « barrière ». La comparaison des densités de courant

au potentiel de -1,1 V/ECS montre que les densités de courant correspondant aux échantillons en présence de Na⁺-BDT et CaCl₂ sont 10 fois plus petites que celles sans inhibiteur, alors qu'en présence de Ca²⁺-BDT, la densité de courant est 100 fois inférieure à celle obtenue pour l'échantillon sans inhibiteur.

IV.1.1.3 Caractérisation des produits de corrosion

En absence des minéraux argileux et CaCl₂, la surface du zinc est rapidement recouverte par un film continu poreux, sous forme de boules sphériques (forme de chrysanthème) de diamètre allant de 3 à 6 µm (Figure IV.7a). Cette forme géométrique est caractéristique de l'hydrozincite [Zn₅(OH)₆(CO₃)₂] [7] et la simonkolleite [Zn₅(OH)₈(Cl)₂, H₂O] [7, 8] comme le confirme la diffraction des rayons X (Figure IV.6a) (hydrozincite JCPDS file: 99-100-8554), (simonkolleite JCPDS file: 99-100-5272). Les analyses en DRX mentionnent également la présence de zincite [ZnO] à la surface de cet échantillon (zincite JCPDS file: 99-101-0949). Globalement, la couche de produit de corrosion sans inhibiteur est très poreuse, ce qui confirme les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.

En présence de Na⁺-BDT le produit principal de corrosion est l'hydrozincite, présent sous forme d'une couche interne poreuse et d'un film externe plus dense mais très fissuré comme le montre la figure IV.7b. Cette couche est globalement plus dense que celle formée sans inhibiteur, ce qui est conforme au circuit électrique équivalent proposé pour interpréter les mesures de SIE. Il est important de noter l'absence des réflexions qui correspondent à la simonkolleite sur le spectre DRX de la figure IV.6b.

En présence de Ca²⁺-BDT, l'analyse DRX (Figure IV.6c) montre des réflexions correspondantes à la calcite CaCO₃ (JCPDS fichier : 01-089-1304) et la zincite avec absence de celles de l'hydrozincite et la simonkolleite. La micrographie MEB (Figure IV.7c) présente une couche supérieure uniforme et plus compacte de très fines de nanoparticules sous forme de grains de riz de tailles moyennes de 500 nm de calcite qui joue le rôle de barrière vis-à-vis des espèces chimiques moteurs de corrosion. Dans d'autres régions, une sous couche de zincite sous forme de nanotubes a pu être mis clairement en évidence (Figure IV.7f). Ce résultat est en parfait accord avec l'analyse de DRX.

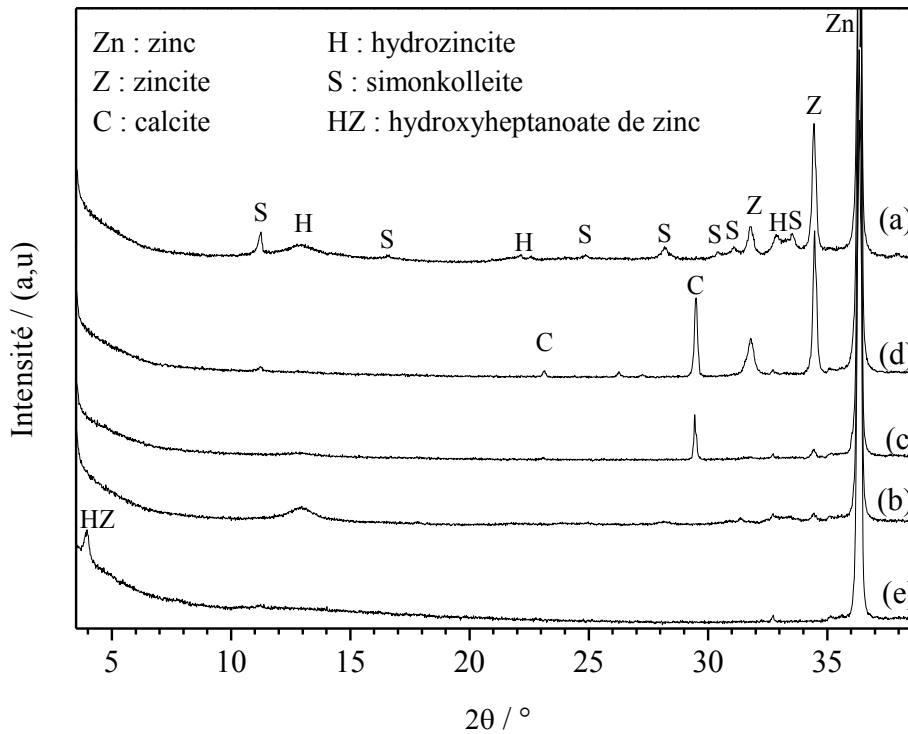


Figure IV.6 : Spectres de DRX de zinc après immersion dans une solution de NaCl 0.1 mol.L⁻¹ en absence des minéraux argileux(a), en présence de Na⁺-BDT(b), Ca²⁺-BDT (c), CaCl₂(d) et C₇-CTS-BDT (e)

En présence de nanocomposite C₇-CTS-BDT, le spectre de diffraction de rayons X (Figure IV.7e) montre une réflexion à $2\theta = 3.9^\circ$ qui correspond à une distance réticulaire $d = 23 \text{ \AA}$. Selon les auteurs Rocca et col [9], ce produit est l'hydroxyheptanoate de zinc qui est un composé hybride de formule $\text{Zn}_5(\text{C}_7)_2(\text{OH})_8, 2\text{H}_2\text{O}$, aussi ce résultat est confirmé par la micrographie MEB figure IV.7e qui présente un film mince uniforme qui ressemble à la micrographie obtenue par Rocca et col à la surface de zinc après immersion dans une solution de NaC₇ (heptanoate de sodium) à pH neutre [9]. Par contre, en présence de CaCl₂, l'analyse par la diffraction des rayons X et la microscopie MEB du zinc témoignent le développement des produits de corrosion, contenant la simonkolleite et la zincite sous forme de nano rondins (Figure IV.6.d et IV.7.f). Ainsi que de la calcite qui est présentée sous forme de microstructures variées comme le montre la figure IV.7d.

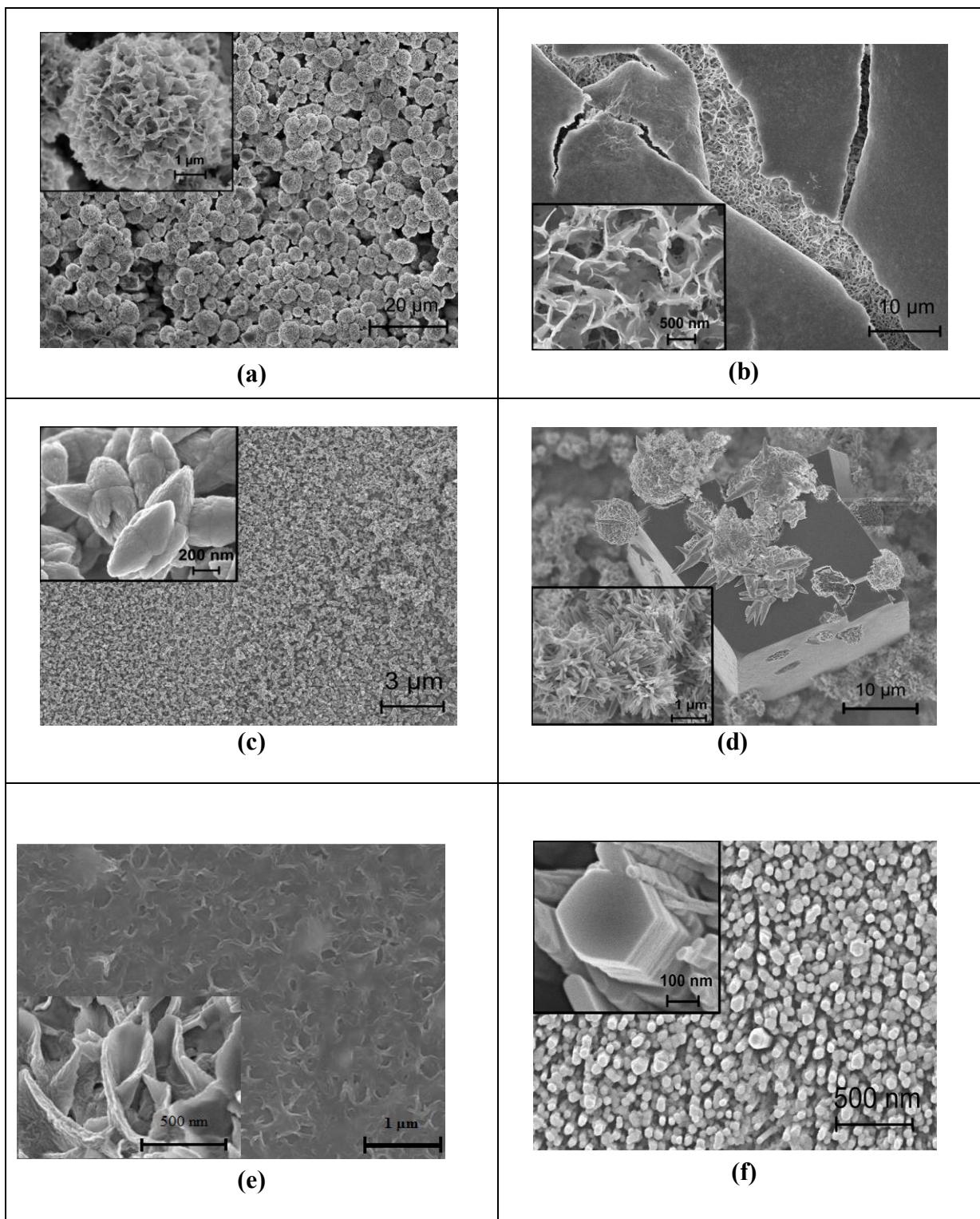


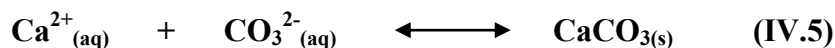
Figure IV.7 : Micrographie MEB de la surface de zinc après immersion dans une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a) en absence des minéraux argileux, b) en présence de Na⁺-BDT, c) Ca²⁺-BDT, d) CaCl₂, e) C₇-CTS-BDT et f) micrographie de ZnO sous la couche pour les échantillons (c) et (d)

IV.1.1.4 Mécanisme d'actions des argiles modifiées : relargage et inhibition

L'action des argiles modifiées a été étudiée en milieu immergé. Dans ce système, l'argile constitue simplement une couche sédimentée au contact de la surface métallique et du milieu corrosif. Dans ces conditions, il a été prouvé que la beidellite modifiée au calcium provoque une importante inhibition de la corrosion par le développement d'une couche de calcite très finement cristallisée à la surface du zinc. La formation de cette couche de calcite est aisément expliquée par le relargage des ions calcium de la beidellite calcique selon la réaction d'échange cationique avec les cations sodium de l'électrolyte illustrée par l'équation (IV.4).



Ce résultat est confirmé par l'analyse DRX du minéral argileux après le test électrochimique (Figure IV.8), qui montre la diminution de la distance basale correspondant à la réflexion principale (001) de $\text{Ca}^{2+}\text{-BDT}$ à une valeur $d = 12 \text{ \AA}$, qui correspond à $\text{Na}^+\text{-BDT}$. La calcite est le produit de réaction entre les ions calcium libérés par $\text{Ca}^{2+}\text{-BDT}$ et les carbonates présentes dans la solution selon l'équation (IV.5). Les carbonates se forment à partir de dioxyde de carbone dissous dans l'électrolyte.



La consommation des ions carbonates par précipitation de la calcite à la surface du zinc inhibe la formation de l'hydrozincite, responsable de la porosité des couches de produits de corrosion du zinc. Dans la littérature, des études montrent l'effet bénéfique de la calcite pour l'inhibition de la corrosion des métaux [10].

De plus, ce phénomène de relargage / inhibition est relativement rapide car la cinétique du relargage des ions calcium par $\text{Ca}^{2+}\text{-BDT}$ dans une solution de NaCl montre une cinétique très rapide au début, car 50% de la quantité des cations calcium est libérée pendant les premières 15 min. Par la suite, la libération des Ca^{2+} augmente lentement pour atteindre 95% après 15 heures (Figure IV.9).

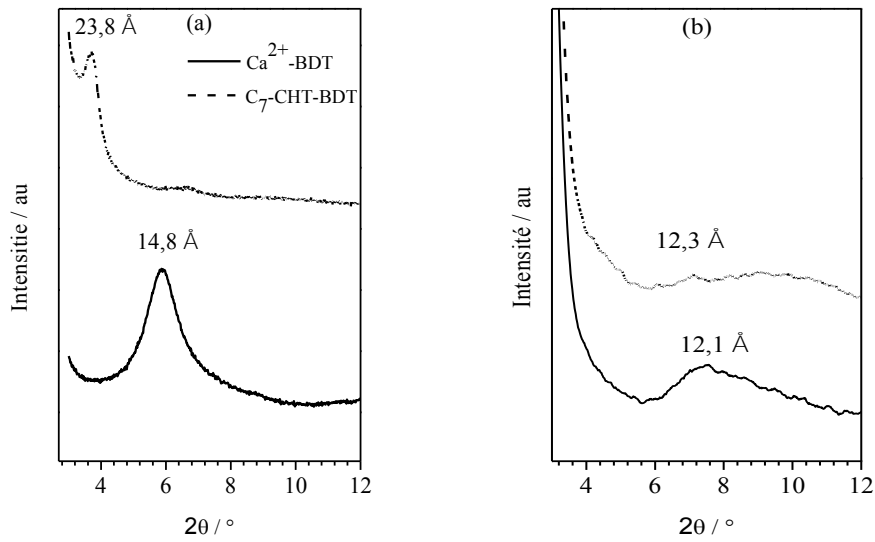


Figure IV.8 : Spectres de DRX des échantillons Ca^{2+} -BDT et C_7 -CTS-BDT, a) avant et b) après le test électrochimique

Dans le cas de l'argile modifiée C_7 -CTS-BDT, le nanocomposite libère l'anion heptanoate dans l'électrolyte selon la réaction (IV.6).

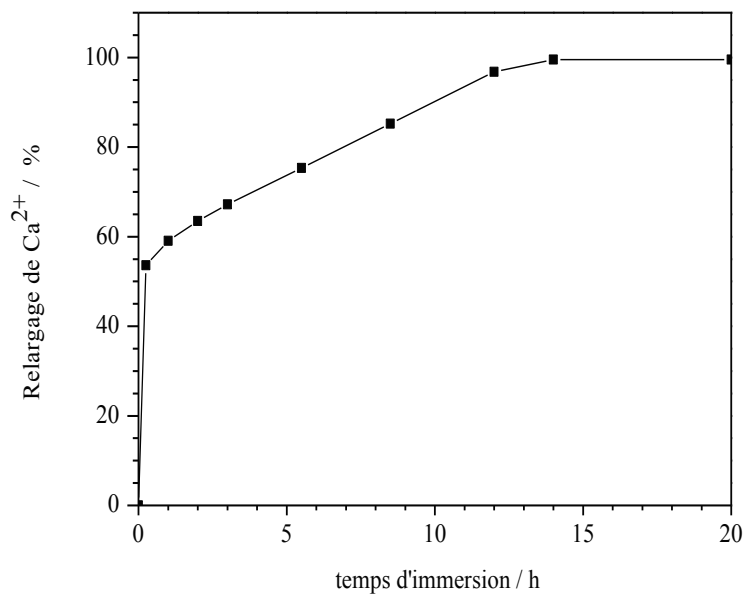
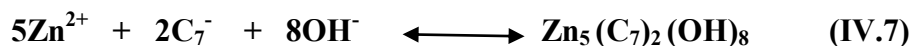


Figure IV.9 : Cinétique du relargage des ions calcium par Ca^{2+} -BDT dans une solution de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à température ambiante

Ce résultat est prouvé par l'analyse DRX du bionanocomposite après test électrochimique (Figure IV.8b), qui montre que la distance basale du nanocomposite a diminué à une valeur de 12,2 Å, qui correspond à la distance basale de l'échantillon Na⁺-BDT. Ensuite, l'anion heptanoate libéré dans la solution diffuse vers la surface du zinc pour précipiter sous forme d'hydroxyheptanoate de zinc au contact de cations Zn²⁺, selon l'équation (IV.7) et protège finalement la surface de l'électrode contre la corrosion.



IV.1.2 Conclusion

A partir des résultats électrochimiques, l'analyse des surfaces des électrodes (MEB) et l'analyse des minéraux argileux (DRX) avant et après les tests électrochimiques, on peut tirer la conclusion suivante.

Le relargage des ions calcium et heptanoate en tant qu'inhibiteurs de corrosion, permet la formation des couches de calcite et hydroxyheptanoate de zinc respectivement qui protègent le métal et diminuent la vitesse de sa corrosion. En effet, Le minéral argileux joue à la fois le rôle de microréservoir d'inhibiteurs de corrosion qui peuvent être libérés au cours du temps, et d'effet « barrière » en limitant la diffusion de l'oxygène et des ions corrosifs vers la surface du métal. Toutefois, les composés Ca²⁺-BDT et C₇-CTS-BDT inhibent mieux la corrosion du zinc que le Na⁺-BDT. Ces résultats motivants nous ont poussés à étudier les performances protectrices contre la corrosion des systèmes de peintures chargées avec les minéraux argileux présentant un effet inhibiteur de la corrosion du zinc nu.

IV.2 Acier électrozingué peint par un revêtement organique chargé

Les plaques d'acier électrozingué ont été revêtues d'un revêtement organique de résine alkyde en phase aqueuse, pure (noté RO pur), chargée avec le Ca²⁺-BDT (noté RO-Ca²⁺-BDT), le nanocomposite C₇-CTS-BDT (noté RO-C₇-CTS-BDT) ou par le dihydrogénotriphosphate d'aluminium (noté RO-TPA). Ces films ont une épaisseur d' environ 100 µm. L'observation par MEB d'une coupe transversale de l'échantillon RO-C₇-CTS-BDT (Figure IV.10) montre la finesse des particules de minéral argileux et leur bonne dispersion dans le film polymérique. Le comportement électrochimique des plaques revêtues a été étudié par

spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) selon le dispositif expérimental décrit au chapitre II.

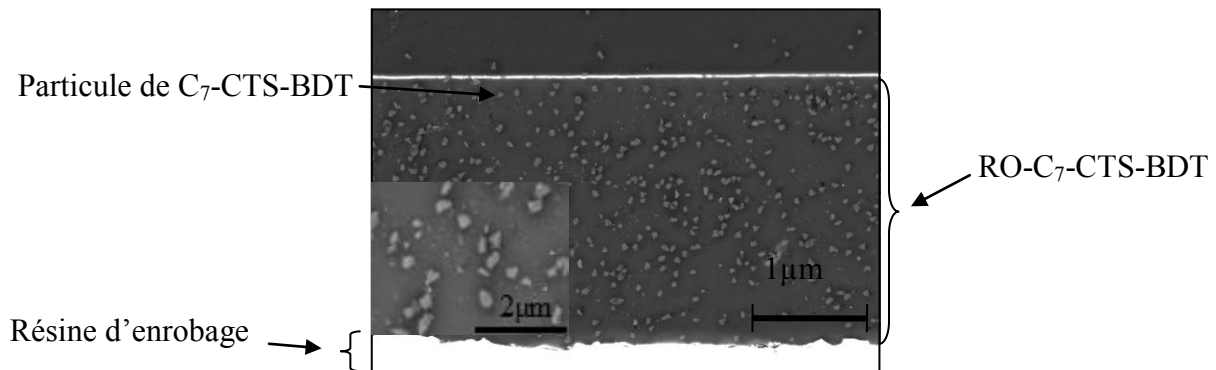


Figure IV.10 : Micrographie de la coupe transversale de l'échantillon RO-C7-CTS-BDT

IV.2.1 Description des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédances représentés en représentation de Bode-module des aciers électrozingués revêtus (Figure IV.11), montrent qu'au début d'immersion, l'échantillon RO pur présente la plus faible impédance $|Z|_{0,01\text{Hz}}$, par contre l'échantillon RO-C7-CTS-BDT montre l'impédance la plus importante avec une valeur de $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 28 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Les impédances subissent des variations au cours d'immersion, pour atteindre vers la fin les valeurs indiquées dans le tableau IV.3. Les diagrammes de Bode-phase (Figure IV.12) montrent que les échantillons présentent deux constantes de temps dès le début d'immersion correspond à deux boucles capacitatives. En règle générale, on s'attend à une seule constante de temps pour les premières heures d'immersion, puis la deuxième constante de temps apparaît dès l'arrivée des espèces corrosives à la surface du métal.

La boucle capacitive à haute fréquence est attribuée au phénomène de relaxation du film de peinture et la deuxième boucle à basse fréquence est associée au transfert de charges lié au phénomène de corrosion qui se déclenche à l'interface métal / film polymérique.

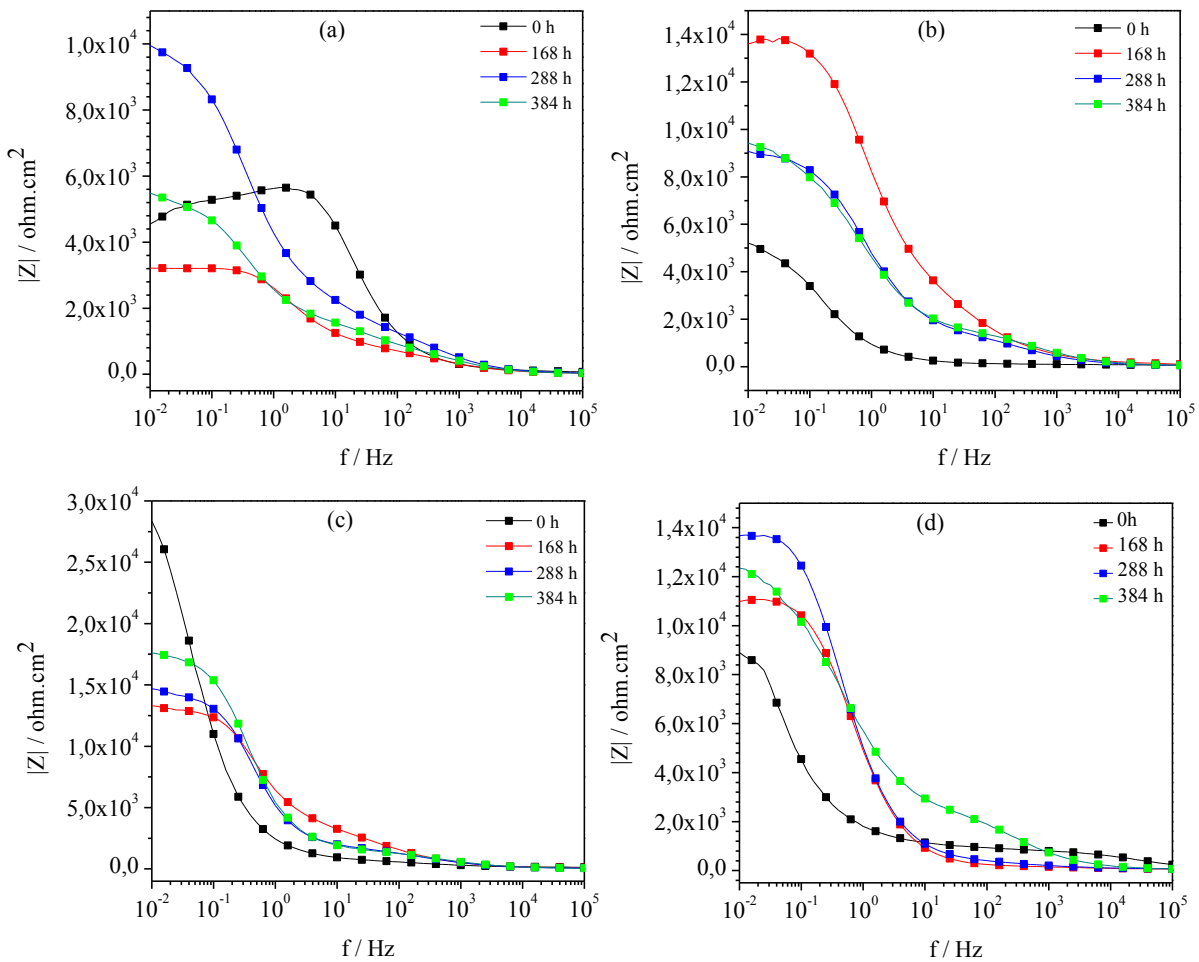


Figure IV.11 : Diagrammes de Bode-module a) RO pur, b) RO-Ca²⁺-BDT, c) RO-C₇-CTS-BDT et d) RO-TPA

Les diagrammes d'impédance après 384 heures d'immersion dans une solution NaCl 3%, sont représentés dans le plan de Nyquist (Figure IV.13). Les résistances de polarisation (R_p) déterminées à basse fréquence par intersection de la deuxième boucle capacitive du diagramme de Nyquist avec l'axe des abscisses (Z_{re}) des différents revêtements organiques sont regroupées dans le tableau IV.3. Globalement, les résultats montrent que la résistance de polarisation de l'échantillon RO-C₇-CTS-BDT est plus grande que celle des autres échantillons (RO pur, RO-TPA et RO-Ca²⁺-BDT).

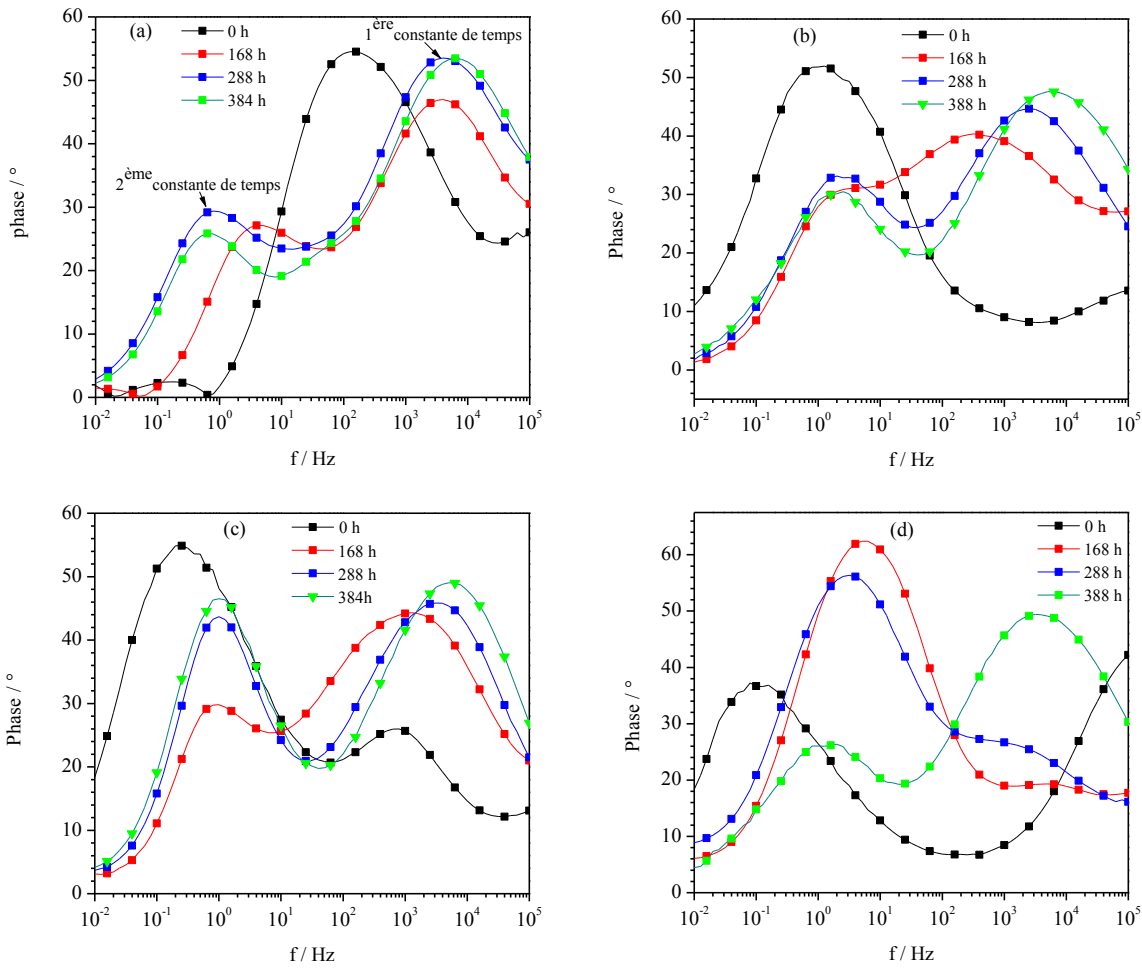


Figure IV.12 : Diagrammes de Bode-phase a) RO pur, b) RO-Ca²⁺-BDT, c) C₇-CTS-BDT et c) RO-TPA

Les valeurs de R_p montrent que les propriétés protectrices contre la corrosion sont très améliorées pour l'échantillon RO-C₇-CTS-BDT par rapport à l'échantillon RO pur.

L'efficacité de protection contre la corrosion de chaque revêtement peut être calculée par l'équation (IV.8) [11].

$$P = \left[\frac{R_{(RO\text{pur})}^{-1} - R_{(RO\text{chargé})}^{-1}}{R_{(RO\text{pur})}^{-1}} \right] \times 100 \quad (\text{IV.8})$$

$R_{p}^{-1} (RO\text{ pur})$: résistance de polarisation du revêtement pur ;

$R_{p}^{-1} (RO\text{ chargé})$: Résistance de polarisation du revêtement chargée par Ca²⁺-BDT ou C₇-CTS-BDT ou TPA.

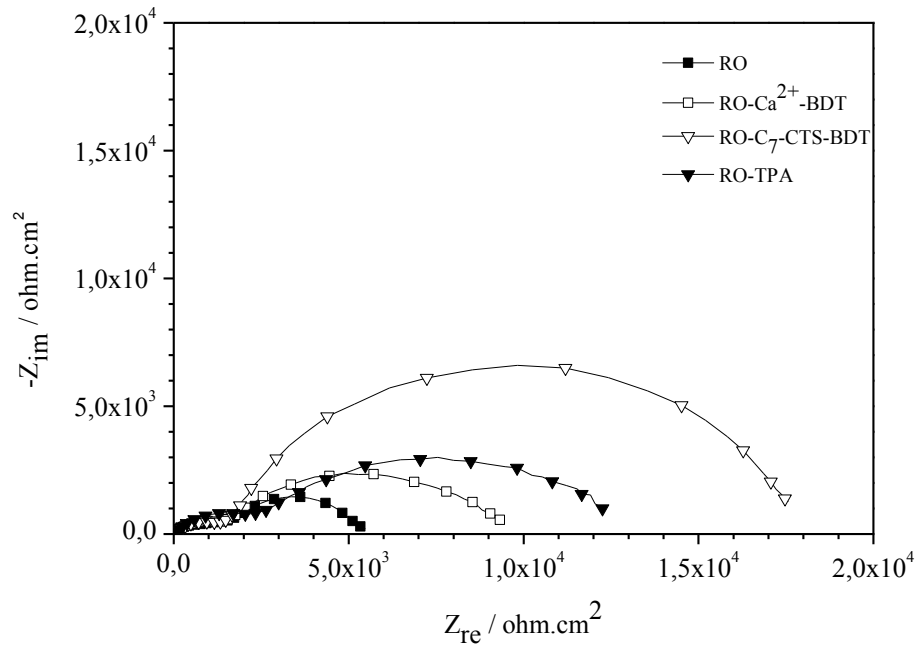


Figure IV.13 : Diagramme de Nyquist des électrodes d'acier électrozingué revêtues après 384 heures d'immersion dans une solution 3% NaCl

Tableau IV.3 : Résistance de polarisation de l'électrode d'acier électrozingué revêtue 384 heures d'immersion dans une solution 3% NaCl

Composition du revêtement	$ Z _{0,01 \text{ Hz}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
RO pur	5320
RO-Ca ²⁺ -BDT	9380
RO-C ₇ -CTS-BDT	12240
RO-TPA	17490

La figure IV.14 montre que l'efficacité de protection du revêtement organique RO-C₇-CTS-BDT est de 14 et 27 % plus grande que celle des revêtements RO-TPA et RO-Ca²⁺-BDT respectivement. Ceci est dû à l'effet inhibiteur de l'ion heptanoate, à l'effet barrière du minéral argileux, et finalement à la capture des ions corrosifs tels que les ions chlorures qui peut se faire par les réactions d'échange anionique (IV.9 et 10) :



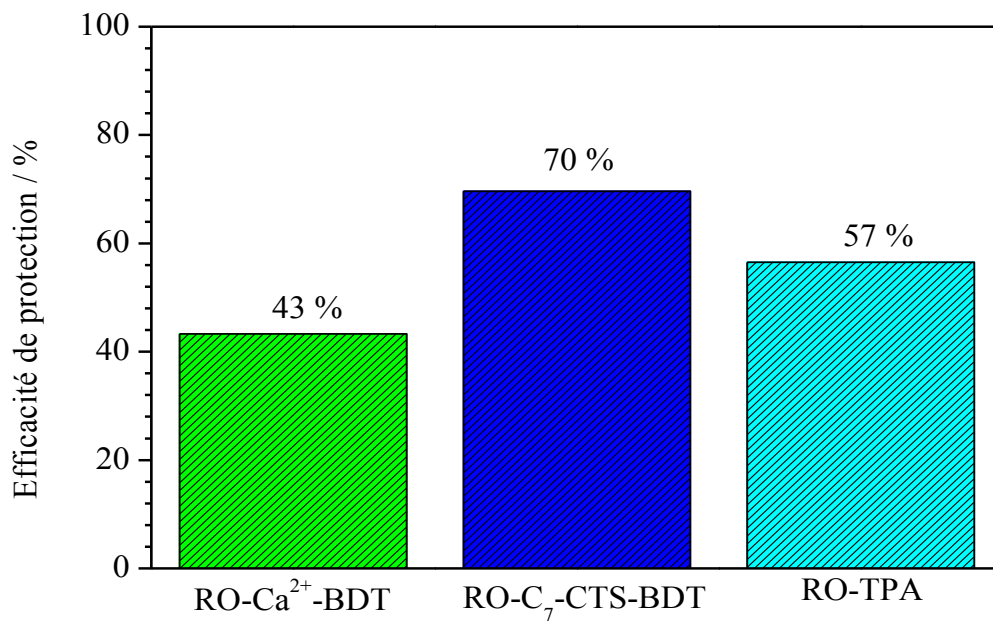


Figure IV.14 : efficacité de protection contre la corrosion de l'acier électrozingué revêtu après 384 h d'immersion dans NaCl 0,1 M

Globalement, ce résultat peut être attribué à trois facteurs :

- Les plaquettes du minéral argileux dispersées dans le revêtement organique ont pour effet d'augmenter le chemin de diffusion des espèces chimiques corrosives telles que H₂O, O₂ et Cl⁻, et contribuent à créer un effet « barrière » au revêtement (Figure IV.15) [12, 13].

Chemin de diffusion de l'eau
des ions et des gaz

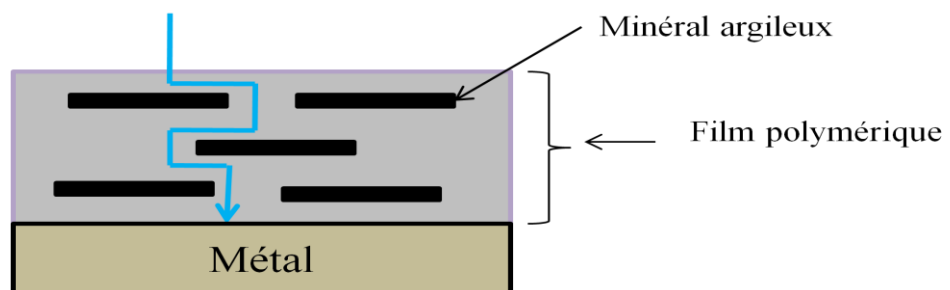


Figure IV.15 : Schéma illustrant l'effet barrière des minéraux argileux

- L'inhibiteur de corrosion (ion heptanoate ou Ca^{2+}) logé dans la structure du minéral argileux est libéré en fonction du temps, puis précipite sous forme d'heptanoate de zinc $[\text{Zn}(\text{C}_7)_2]$ [9, 14] ou d'hydroxyheptanoate de zinc $[\text{Zn}_5(\text{C}_7)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ [9] selon le pH du milieu, ou $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{OH})_2$ pour le composé au calcium.
- La libération des espèces inhibitrices insérées dans la structure argileuse est accompagnée aussi par le piégeage des espèces chimiques anioniques comme les chlorures ou cationiques tels que le cation sodium par réaction d'échange ionique. Aussi, les sites de surfaces des matériaux argileux (Si-OH ou Al-OH) peuvent également contribuer à la fixation des espèces agressives par adsorption.

IV.2.2 Modélisation des résultats par un circuit électrique équivalent

La modélisation du comportement électrochimique des métaux revêtus par des films de peintures propose, en général, deux types de circuits électriques équivalents [15-17]. Le premier circuit dit de Randles (Figure VI.16c₁), modélise le comportement électrochimique pendant les premières heures d'immersion des revêtements organiques dans une solution de NaCl. Le second type de circuit à deux temps de relaxation (Figure IV.16c₂) permet de rendre compte de l'activité électrochimique de l'interface électrode/revêtement après plusieurs heures d'immersion.

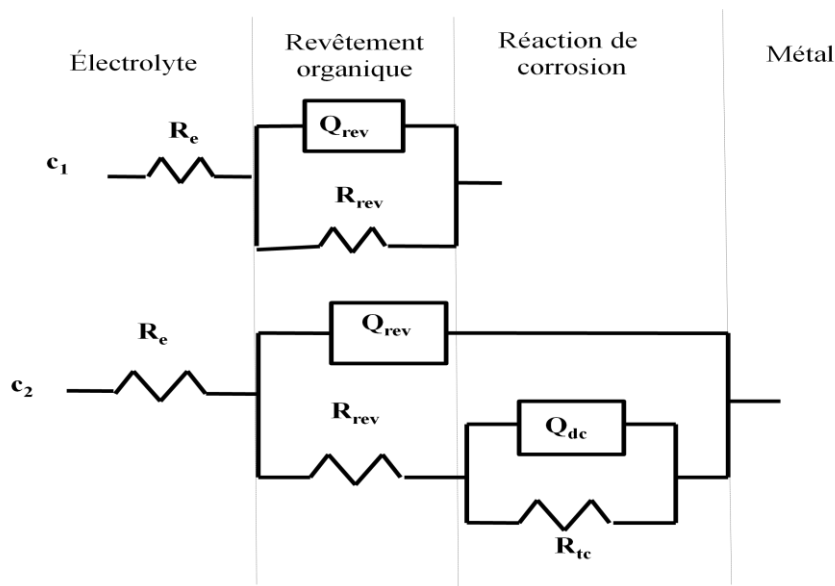


Figure IV.16 : Circuits électriques équivalents modélisant le comportement électrochimique des électrodes revêtues

Pour interpréter les résultats EIS précédents, les diagrammes d'impédance représentés dans la figure IV.13 ont été ajustés par le logiciel ZSimpWin 2.0 entre 10^5 Hz et 10^{-2} Hz. Dans notre cas, le système électrode / revêtement / électrolyte est modélisé par le circuit électrique équivalent de la figure IV.16c₂. La figure IV.17 montre le bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes obtenues par le modèle.

Les éléments électriques constituant ce circuit électrique sont :

R_e : la résistance de l'électrolyte,

R_{rev} , Q_{rev} : la résistance et la capacité liées au revêtement organique qui se manifestent à hautes fréquences (HF),

R_{tc} , Q_{dc} : la résistance et la capacité liées aux phénomènes de transferts de charges qui se manifestent en basses fréquences (BF).

Les valeurs optimisées de ces différents paramètres sont regroupées dans le tableau IV.4. On y relève la résistance de transfert de charge R_{tc} et la capacité de la double couche, qui décrivent l'efficacité de la protection du revêtement organique contre la corrosion car ils sont directement liés à la corrosion du métal, comme illustré par la figure IV.18.

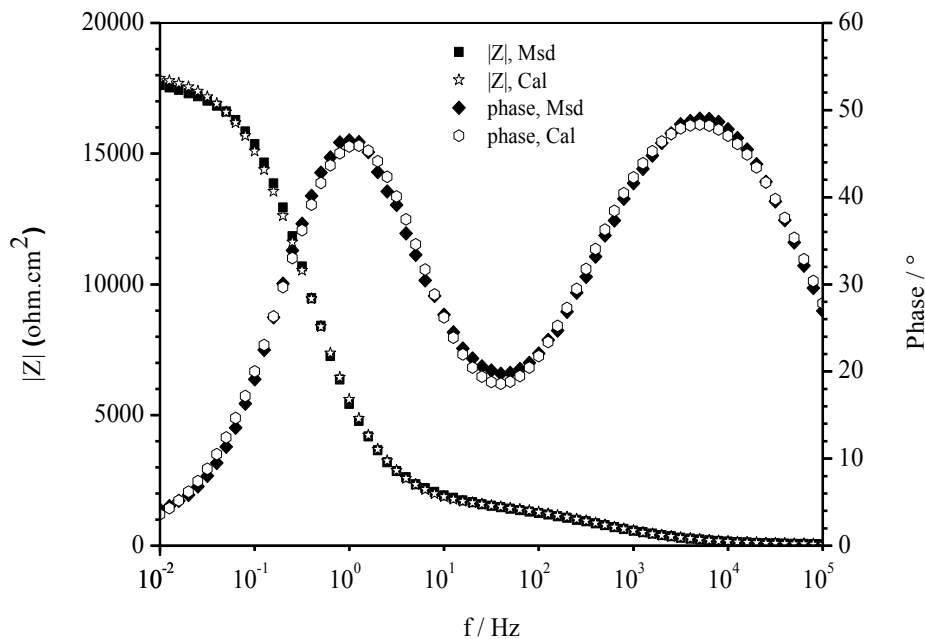


Figure IV.17 : Diagrammes de Bode modélisés du système RO-C₇-CTS-BDT, après 384h d'immersion dans une solution de NaCl 3%

En effet, la résistance de transfert de charge est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion [18, 19]. Dans le cas de l'échantillon RO-C₇-CTS-BDT, elle est quatre fois plus importante que celle de l'échantillon RO pur et deux fois celle de RO-Ca²⁺-BDT ou RO-TPA. Ce résultat peut être expliqué par les qualités de l'ion heptanoate à inhiber la corrosion de l'acier électrozingué et par la capacité de la beidellite à capter les différentes espèces chimiques moteurs de corrosion. Par ailleurs, la capacité de la double couche est proportionnelle à la surface du métal en contact direct avec l'électrolyte ce qui veut dire la surface siège de la corrosion. La capacité de la double couche (Q_{dc}) de l'échantillon RO-C₇-CTS-BDT est quatre fois plus petite que de celle de RO pur et la moitié de celles des échantillons RO-Ca²⁺-BDT et RO-TPA. Ceci montre que la surface siège de corrosion dans le cas de l'échantillon RO-C₇-CTS-BDT est la plus petite.

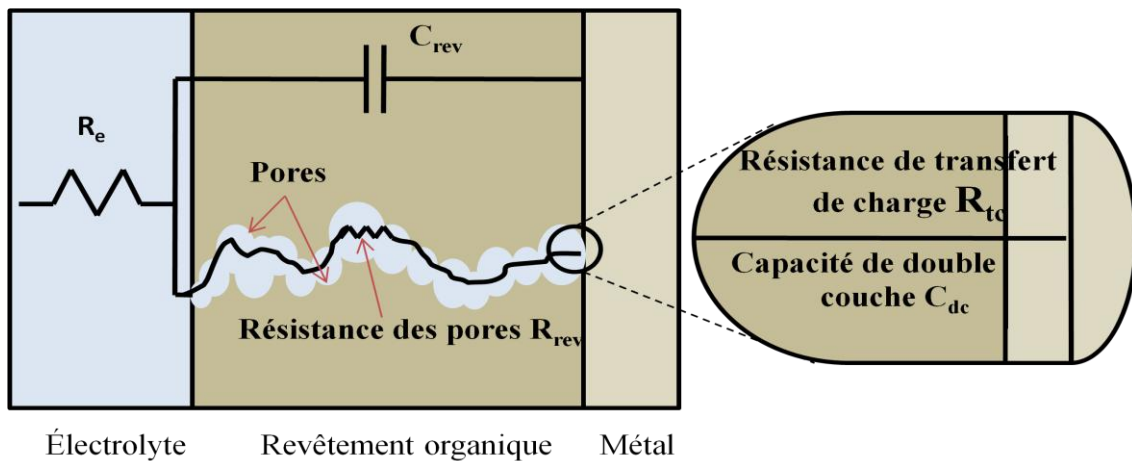


Figure IV.18 : Schéma illustrant la relation entre le circuit électrique équivalent, le revêtement organique et les propriétés de corrosion

Tableau IV.4 : Valeurs des éléments du circuit électrique équivalent après 384 heures d'immersion

Échantillon	R_{rev} ($\Omega.cm^2$)	Q_{rev} ($\mu S.s^n.cm^{-2}$)	n	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	Q_{dc} ($\mu S.s^n.cm^{-2}$)	n
RO	1548	10,2	0,62	$4,1 \times 10^3$	144	0,71
RO-Ca ²⁺ -BDT	1452	4,3	0,65	$8,0 \times 10^3$	60	0,71
RO-C ₇ -CTS-BDT	1650	3,5	0,68	$16,6 \times 10^3$	38	0,83
RO-TPA	2590	3,1	0,67	$10,2 \times 10^3$	61	0,65

La propriété barrière du revêtement organique est liée à deux paramètres : la résistance du film polymérique R_{rev} , nommée aussi par certains auteurs résistance des pores R_{pore} et la capacité du film polymérique Q_{rev} , liée à l'épaisseur, à la surface et à la permittivité du revêtement polymérique par l'équation (IV.11).

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{e} \quad (IV.11)$$

avec :

ϵ_r : permittivité relative au revêtement organique

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

A : surface du revêtement organique en contact avec l'électrolyte

e : épaisseur du revêtement organique (100 μm)

La permittivité diélectrique de l'eau est (80,4 à 20°C) alors que pour les matériaux polymériques elle est de entre (4 à 8) [20]. Par conséquent les propriétés diélectriques du revêtement organique augmente lorsqu'il absorbe de l'eau, donc la valeur de Q_{rev} est proportionnelle à la quantité d'eau absorbée par le revêtement polymérique. Dans notre cas, la valeur de la capacité des revêtements organique Q_{rev} de l'échantillon RO-C₇-CTS-BDT et RO-Ca²⁺-BDT sont comparables à celle de l'échantillon RO-TPA contenant l'inhibiteur commercial. Cela confirme le fait que l'ajout d'argiles modifiées ne détériore pas les propriétés diélectriques du revêtement par rapport à l'inhibiteur de référence après 384 h d'immersion.

Afin de comprendre l'effet du temps d'immersion sur les différents échantillons, les variations des paramètres électriques R_{rev} , Q_{rev} , R_{tc} et Q_{dc} en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% ont été représentées. La figure IV.19 montre que la résistance du revêtement organique croit pour les échantillons RO pur, RO-Ca²⁺-BDT et RO-C₇-CTS-BDT entre 24 h et 168h d'immersion, et la plus importante croissance est marquée pour les échantillons contenant les minéraux argileux de beidellite. Par contre, la résistance R_{rev} de l'échantillon RO-TPA décroît légèrement. De même, entre les temps 168 et 288 h, R_{rev} des trois échantillons chargés décroît pour atteindre des valeurs voisines. Ce résultat peut être expliqué par la création de pores (défauts) au niveau du film polymérique. Après 288 h d'immersion, R_{rev} se stabilise pour les trois échantillons et croit légèrement pour l'échantillon RO-TPA.

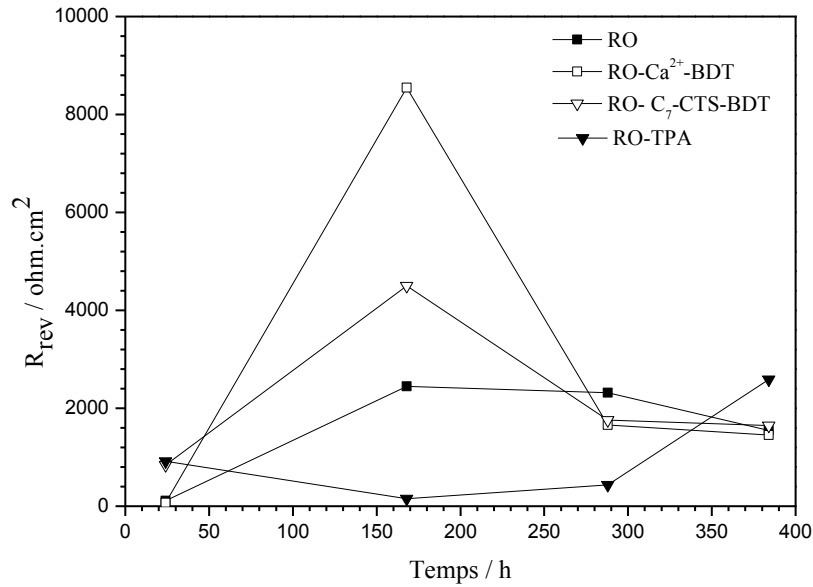


Figure IV.19 : Variation de la résistance du revêtement en fonction du temps d'immersion

La figure IV.20 montre la variation de la capacité du revêtement organique en fonction du temps d'immersion. Pendant les premières heures d'immersion, les revêtements contenant les charges à base du minéral argileux beidellite présentent une grande capacité de revêtement, ce qui peut être expliqué par le caractère hydrophile de ces charges et la permittivité de l'eau qui est très supérieure de celle du polymère [21, 22].

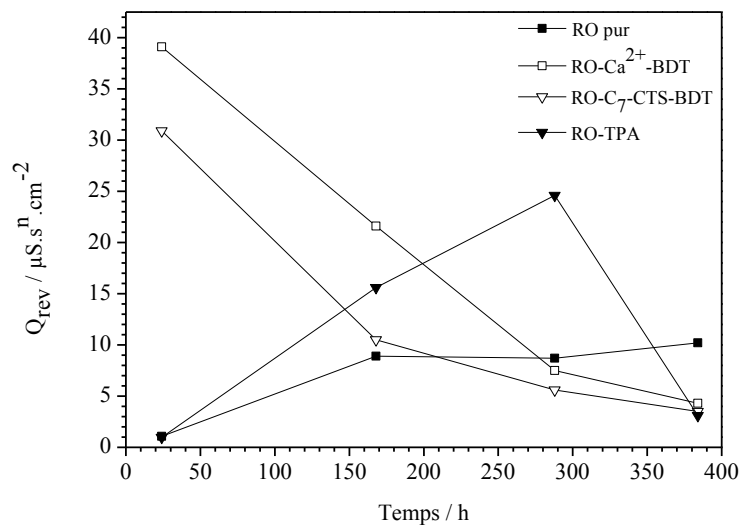


Figure IV.20 : Variation de la capacité des revêtements organiques en fonction du temps d'immersion

Ensuite la capacité de revêtement décroît pour atteindre une valeur de $3 \mu\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les deux échantillons RO- Ca^{2+} -BDT et RO- C_7 -CTS-BDT. Pour les échantillons RO pur et RO-TPA, la capacité du revêtement croît avec le temps d'immersion. Ce résultat montre la création de pores plus nombreux dans ces revêtements organiques en fonction de temps d'immersion.

La variation de la résistance au transfert de charge des différents échantillons en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3% est représentée sur la figure IV.21. Les valeurs de R_{tc} des échantillons RO- Ca^{2+} -BDT et RO- C_7 -CTS-BDT croissent à partir de 168 h pour atteindre $8,0 \times 10^3 \Omega\cdot\text{cm}^2$ et $1,66 \times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivement. Cette augmentation peut être interprétée par le fait que, avec le temps d'immersion, la pénétration de l'eau à travers le revêtement polymérique augmente, ce qui permet aux minéraux argileux (réservoirs d'inhibiteur de corrosion) de libérer au fur et à mesure les inhibiteurs de corrosion (ion heptanoate ou ion calcium) et former des couches protectrices sous forme de précipités d'hydroxyheptanoate de zinc $\text{Zn}_5(\text{C}_7)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou calcite CaCO_3 . Par contre R_{tc} de l'échantillon RO pur décroît à partir de 168 h d'immersion, ce qui laisse suggérer une pénétration de plus en plus croissante de l'eau, des ions chlorures et de l'oxygène, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion. Pour l'échantillon RO-TPA, les valeurs de R_{tc} restent stables au cours du temps d'immersion autour d'une valeur de $10^4 \Omega\cdot\text{cm}^2$.

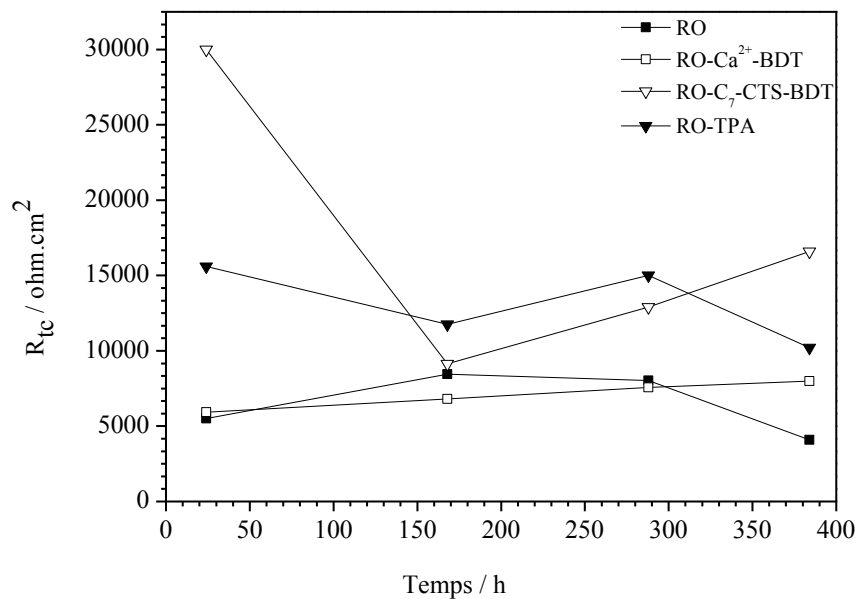


Figure IV.21 : Variation de la résistance de transfert de charge en fonction du temps d'immersion

La figure IV.22 présente la variation de la capacité de la double couche. Ce paramètre électrique est directement lié à la surface siège de la corrosion comme signalant auparavant. La capacité de la double couche de l'échantillon RO pur croît avec le temps d'immersion, ceci signifie que la surface attaquée par la corrosion augmente avec le temps d'immersion à cause des défauts créés dans le revêtement organique, ce qui facilite la diffusion des ions moteurs de la corrosion. Pour les revêtements organiques chargés, la valeur de Q_{tc} décroît rapidement pendant les premières heures d'immersion, puis reste constante. A 384 h d'immersion l'échantillon RO-C₇-CTS-BDT présente la plus petite valeur. Ce résultat indique que la surface siège du phénomène de corrosion est plus petite, en accord avec la valeur plus importante de sa résistance de transfert de charge.

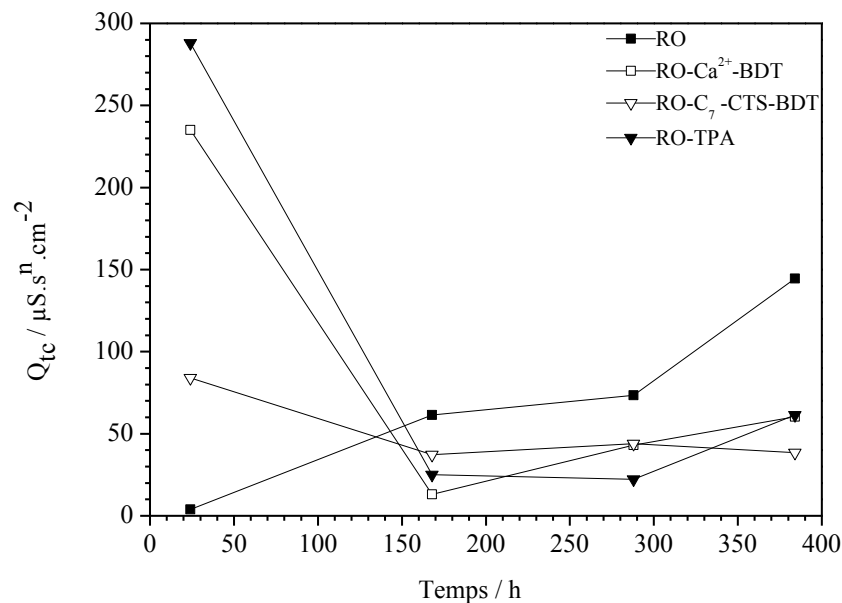


Figure IV.22 : Variation de la capacité de la double couche en fonction de temps d'immersion

IV.2.3 Bilan

Le comportement électrochimique de l'acier électrozingué revêtu par résine alkyde chargée à 2,5 % en masse par des microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion (minéral argileux) et d'inhibiteur commercial TPA a été étudié par EIS dans une solution de NaCl 3%. La figure IV.23 illustre le mécanisme de protection contre la corrosion du métal par les microréservoirs C₇-CTS-BDT.

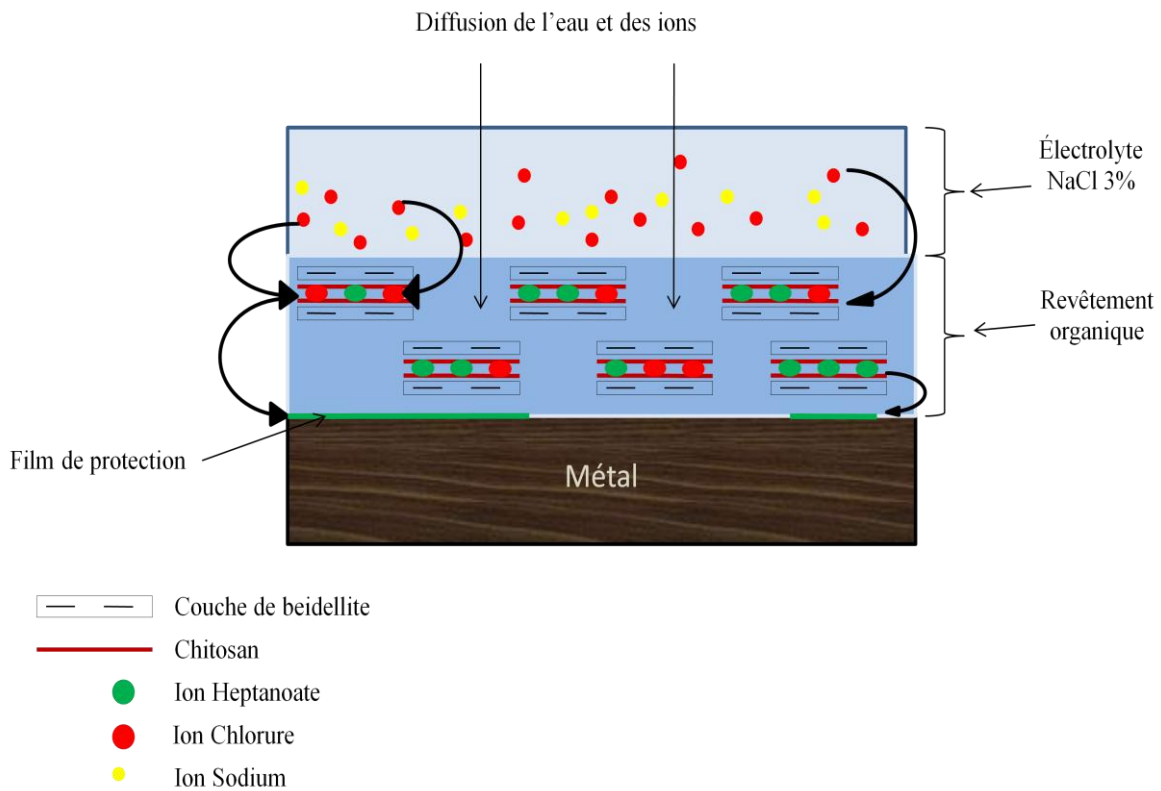


Figure IV.23 : Schéma illustrant le mécanisme d'action de l'inhibiteur C₇-CTS-BDT

Les résultats d'impédance après 384 heures d'immersion, montrent l'effet bénéfique de l'ajout de ces charges dans la résine alkyde pour l'inhibition de la corrosion de l'acier électrozingué. L'échantillon RO-C₇-CTS-BDT présente des performances inhibitrices meilleures avec une résistance de transfert de charge de $1,66 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et un effet barrière comparable aux autres échantillons, sachant que la quantité de l'ion heptanoate dans le minéral argileux C₇-CTS-BDT est très faible devant la quantité de TPA pur utilisée. Les quatre échantillons ne présentent pas un effet barrière remarquable par contre l'effet de l'inhibition de la corrosion est très important pour les deux échantillons RO-C₇-CTS-BDT et RO-TPA. L'observation de deux constantes de temps dès le début d'immersion peut être expliquée par l'absorption rapide de l'eau dans la résine alkyde. L'avantage de la charge à base du minéral argileux est leur capacité de piéger les ions agressifs.

IV.3 Étude électrochimique sur acier doux et acier doux revêtu

IV.3.1 Effet inhibiteur de la palygorskite fonctionnalisée sur acier doux

Les minéraux argileux Na⁺-Pal et C₇-APTES-Pal caractérisés dans le chapitre III, ont été testés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux.

La corrosion des aciers doux en milieu neutre NaCl est bien étudiée dans la littérature [23, 24]. Dans le cas où le milieu corrosif est une solution de NaCl, la corrosion de l'acier peut être gouvernée par deux mécanismes :

- formation et accumulation des hydroxydes et oxydes de fer en formant une couche plus ou moins protectrice,
- destruction partielle du film passif par piqûration [25, 26].

Nombreux sont les chercheurs à avoir examiné le développement des piqûres sur l'acier doux immergé dans une solution de NaCl [24, 27]. L'accumulation des produits de corrosion au niveau des piqûres est souvent à l'origine de la formation d'une couche poreuse de rouille sur le reste de la surface de l'acier. La couche de rouille est composée principalement d'un mélange d'oxyhydroxyde de fer de type FeOOH [28].

Par ailleurs, les propriétés inhibitrices des minéraux argileux à base de la palygorskite ont été caractérisées par différentes mesures électrochimiques sur acier doux nu.

IV.3.1.1 Comportement électrochimique au potentiel de corrosion

La figure IV.24 présente le potentiel de corrosion par rapport à ECS de l'électrode d'acier doux nu en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ en absence et en présence de 1,6 g. L⁻¹ de Na⁺-Pal et de C₇-APTES-Pal. On remarque que les trois échantillons atteignent rapidement des potentiels stables à -0,73, -0,72 et -0,56 V/ ECS respectivement. Il faut noter que la présence du minéral argileux C₇-APTES-Pal dans le milieu corrosif provoque un fort anoblissement de la surface de l'acier doux d'environ 170 mV par rapport au potentiel de corrosion de l'échantillon sans inhibiteur.

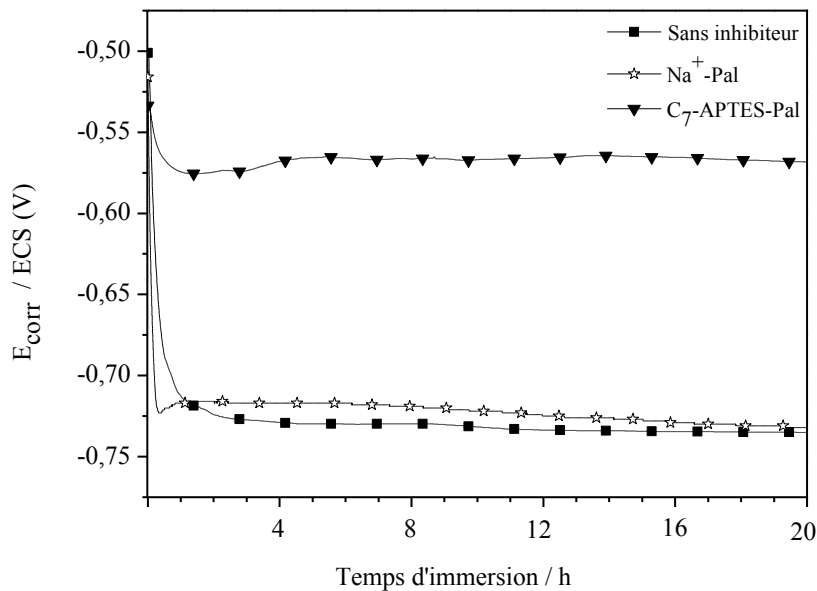


Figure IV.24 : Suivi du potentiel de corrosion en fonction de temps d'immersion d'acier doux dans NaCl 0,1 mol.L⁻¹

IV.3.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure IV.25 présente les diagrammes d'impédance en représentation de Bode (module et phase) réalisées dans une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ avec ou sans argiles après 20 heures d'immersion. A hautes fréquences ($> 10^3$ Hz), tous les diagrammes d'impédance présentent le même comportement résistif dû à la résistance de l'électrolyte R_e . En plus, on peut noter que la résistance de polarisation R_p la plus importante, mesurée à basses fréquences, est enregistrée pour l'échantillon en présence de C₇-APTES-Pal et vaut 8000 $\Omega.cm^2$ (Figure IV.25a).

Le diagramme d'impédance (Figure IV.25b) de l'acier doux en absence d'inhibiteur montre une constante de temps vers 10 Hz correspondant à une boucle capacitive, et phénomène électrique inductif à très basses fréquences en dessous de 10^{-2} Hz. En présence de Na⁺-Pal, le phénomène inductif n'est pas détecté. Par contre, en présence de C₇-APTES-Pal, le diagramme d'impédance présente un phénomène capacitif sur une large gamme de fréquence, sans de phénomène inductif à basse fréquence.

La valeur du potentiel de corrosion, la résistance de polarisation déterminée à partir des courbes d'impédance et l'efficacité inhibitrice η calculée par l'équation (IV.9) de chaque échantillon sont regroupées dans le tableau IV.5.

Pour confirmer cette analyse qualitative, la simulation des diagrammes d'impédances par des circuits électriques équivalents a été réalisée avec le logiciel ZSimpWin 2.0.

Tableau IV.5 : Valeurs de E_{corr} , R_p et η d'acier doux immergé dans NaCl 0,1 mol.L⁻¹ sans inhibiteur et en présence de Na⁺-Pal ou C₇-APTES-Pal

Échantillon	$E_{corr} / V \text{ vs ECS}$	$R_p / \Omega. \text{cm}^2$	$\eta / \%$
Sans inhibiteur	- 0.73	2170	--
Na ⁺ -Pal	- 0.72	3980	46
C ₇ -APTES-Pal	- 0.56	8070	73

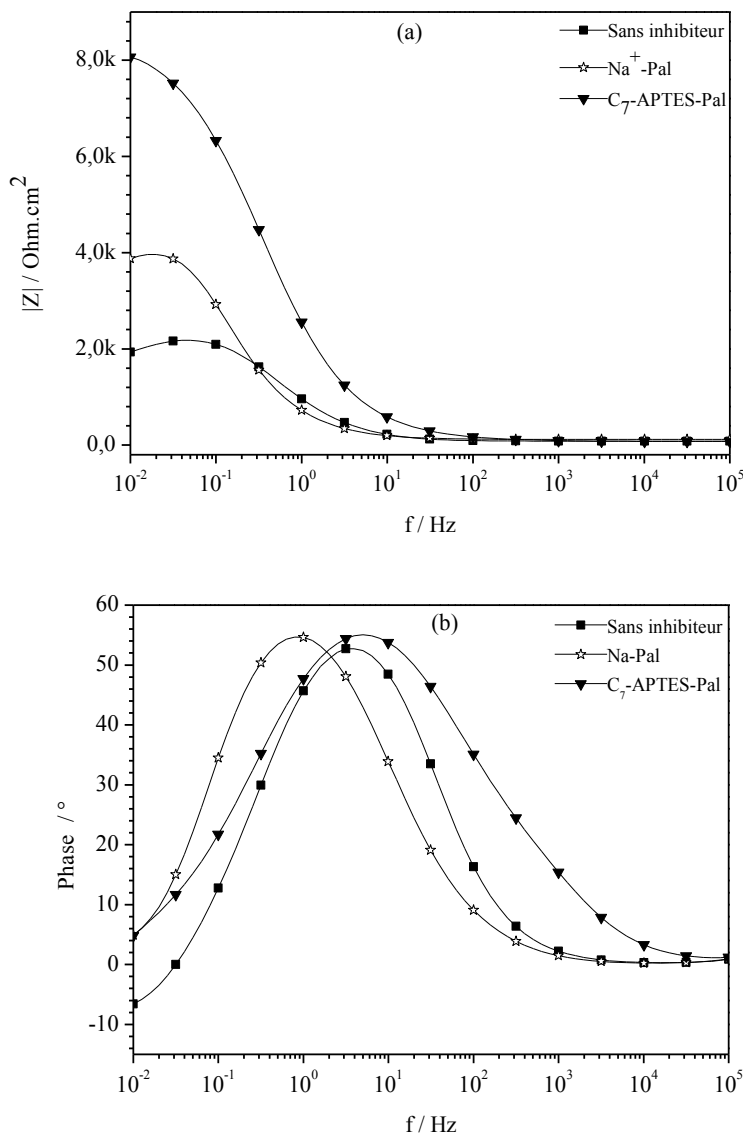


Figure IV.25 : Diagramme d'impédance de l'acier doux après immersion dans NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a) Bode module et b) Bode phase

Sans palygorskite et en présence de Na^+ -Pal, les diagrammes d'impédances peuvent être aisément simulés avec le circuit (Figure IV.26c₁) comprenant une résistance R et une capacité de type CPE (Q_{dc} , n). Cette constante de temps globale du système électrochimique regroupe sans doute à la fois les phénomènes de transferts de charge et les phénomènes de diffusion à la surface. Il n'est pas possible de séparer ces différents phénomènes à l'aide des spectres d'impédances. Il est toutefois possible de remarquer que la présence de l'argile Na^+ -Pal permet d'augmenter légèrement la résistance électrique de l'interface et sa capacité électrique. Par contre, la simulation du diagramme relatif à l'échantillon C₇-APTES-Pal fait clairement apparaître la nécessité d'introduire une seconde constante de temps à haute fréquence (Figure IV.26c₂). Cette constante de temps supplémentaire est sans doute associée au comportement électrique d'une couche de protection à l'interface métal/électrolyte. La présence de cette couche de protection est aussi notée par une résistance électrique importante de l'ordre de 7800 ohm.cm². Les résultats de la simulation sont regroupés dans le tableau IV.6.

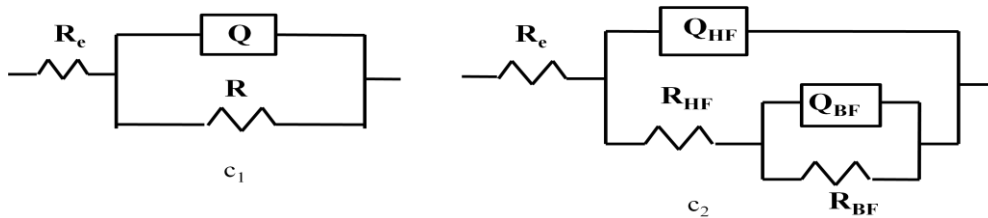


Figure IV.26 : Circuits électriques équivalent modélisant le comportement électrique de l'électrode d'acier doux c₁) sans et avec Na^+ Pal et c₂) avec C₇-APTES-Pal

Tableau IV.6 : Résultats de simulation des diagrammes d'impédance des différents échantillons

Échantillon	$R_e / \Omega.cm^2$	$R / \Omega.cm^2$	$Q / \mu S. s^n .cm^{-2}$	n
Sans inhibiteur	83	2120	185	0,82
Na^+ -Pal	117	4330	320	0,79

Échantillon	$R_e / \Omega.cm^2$	$R_{BF} / \Omega.cm^2$	$Q_{BF} / \mu S. s^n .cm^{-2}$	n	$R_{HF} / \Omega.cm^2$	$C_{HF} / \mu S.cm^{-2}$
C ₇ -APTES-Pal	76	780	88	0,88	7780	5,2

IV.3.1.3 Comportement potentiodynamique

Les mesures potentiodynamiques ont été réalisées après 20 heures d'immersion. En plus, la partie cathodique et la partie anodique ont été mesurées séparément (Figure IV.27). Les courbes de polarisation de l'acier doux sans inhibiteur et en présence de Na^+ -Pal montrent le même profil, ce qui souligne que la présence de Na^+ -Pal a un faible effet sur le comportement électrochimique global de l'acier. Ce résultat corrobore les mesures d'impédances au potentiel de corrosion.

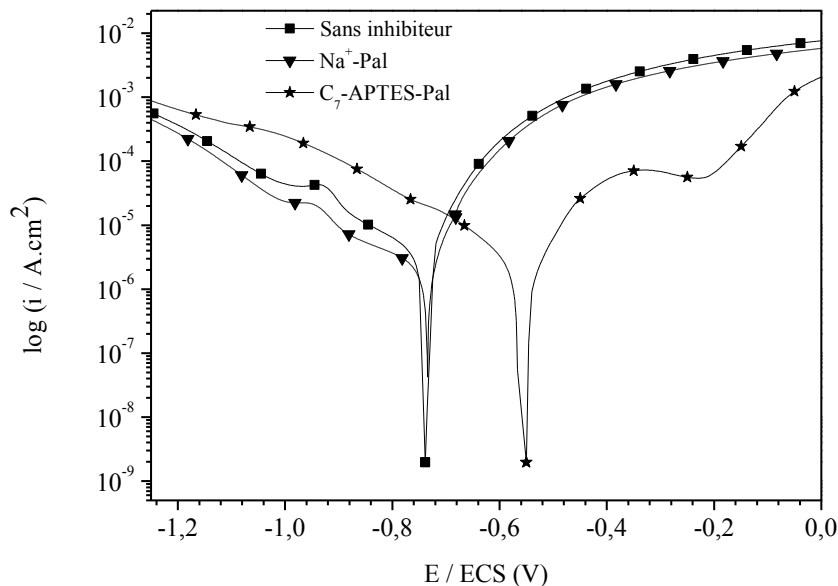


Figure IV.27 : Courbes de polarisation d'acier doux après immersion dans une solution de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ après 20 h d'immersion

Par contre, l'addition de $1,6 \text{ g. L}^{-1}$ de l'échantillon $\text{C}_7\text{-APTES-Pal}$ à la solution de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ conduit à une augmentation du potentiel de corrosion ($-0,73$ à $-0,56 \text{ V/ ECS}$), et permet de diminuer la densité de courant anodique d'un facteur 10. La courbe anodique présente un plateau de passivation sur un intervalle de potentiel allant de $-0,5$ à $-0,2 \text{ V}$. Ce résultat montre la formation d'une couche de passivation.

IV.3.1.4 Caractérisation des produits de corrosion

La figure IV.28 présente les micrographies des surfaces de l'acier doux après des tests d'immersion dans une solution de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sans inhibiteur et en présence des minéraux argileux à base de palygorskite. La micrographie MEB (Figure IV.28a) révèle la formation d'amas de nanoparticules sous forme de plaquettes, qui est une des cristallisations typiques des hydroxydes, des oxydes et des oxyhydroxydes (FeOOH) de fer. Par ailleurs,

l'analyse DRX de l'échantillon en absence du palygorskite confirme la présence majoritaire d'oxyhydroxyde de fer (lepidocrocite) (réflexions à $2\theta = 14,29^\circ$, $2\theta = 27,21^\circ$ et $2\theta = 27,21^\circ$ (fichier JCPDS : 01-074-1877) (Figure IV.29a).

En présence de Na^+ -Pal, l'observation MEB (Figure IV.28b) montre une couche de corrosion assez uniforme avec une cristallisation très fine et assez compacte d'oxyhydroxyde de fer. L'analyse DRX de cette couche montre principalement la présence de résidus de palygorskite, les composés FeOOH semblent peu cristallisés (Figure IV.29b).

Les produits formés à la surface de l'acier en présence de l'échantillon C_7 -APTES-Pal (Figure IV.28c) ont une morphologie différente de celle des deux précédents échantillons. En effet, des cristaux sous forme de feuillets d'environ $1\mu\text{m}$ sont observés avec une cristallisation typique de carboxylate métallique, comme obtenus précédemment par Jacques et col [29]. Ces cristaux observés peuvent correspondre à des composés de type heptanoate de fer; cependant, l'analyse par diffraction des rayons X ne permet pas de confirmer cette hypothèse, sans doute en raison d'une faible quantité de produit en surface des plaques (Figure IV.29c).

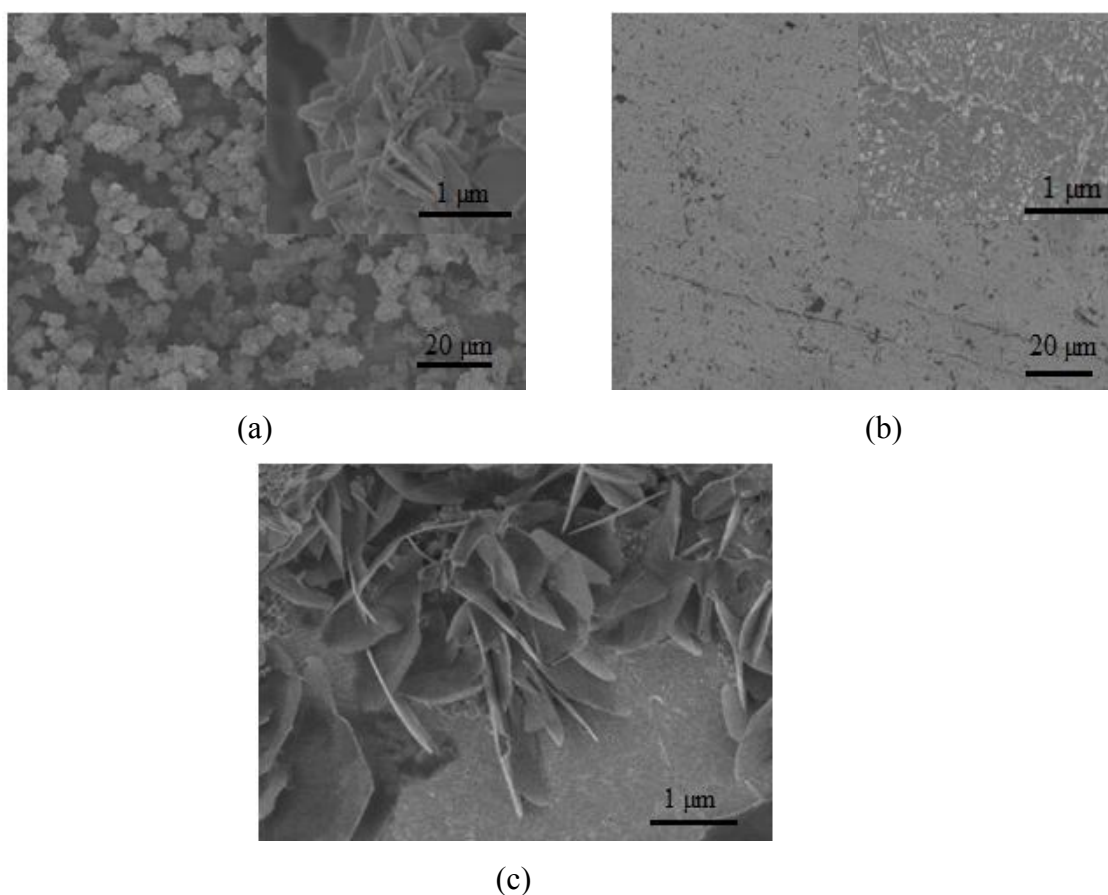


Figure IV.28 : Micrographie MEB des échantillons d'acier après immersion dans NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 3 jours a) sans Pal, b) avec Na-Pal et c) avec C_7 -APTES-Pal

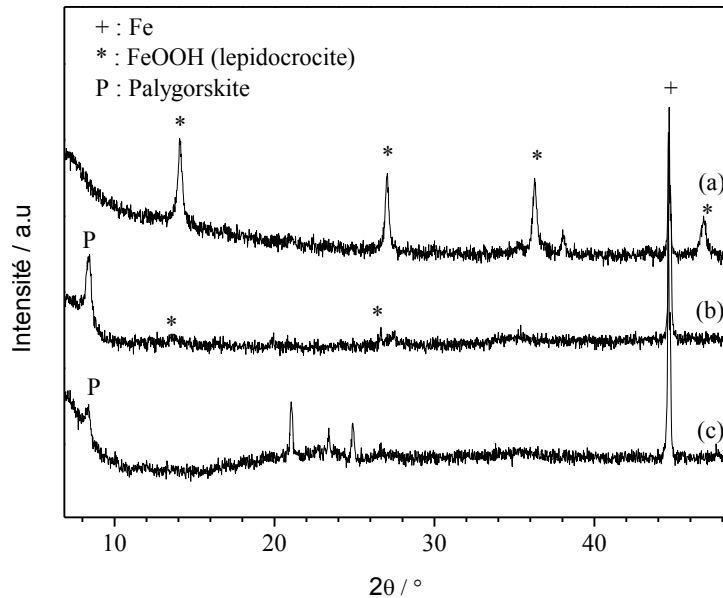


Figure IV.29 : Spectre DRX des échantillons d'acier après test d'immersion dans une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ a) sans inhibiteur, b) avec Na-Pal et c) avec C₇-APTES-Pal

IV.3.2. comportement électrochimique de l'acier doux revêtu par résine alkyde en phase organique chargée par palygorskite modifiée

Des plaques d'acier doux ont été revêtues par un film de résine alkyde en phase solvant organique (Xylène) d'épaisseur de 100 μm. La résine alkyde est chargée de 5 % en masse du matériau qui présente une bonne efficacité inhibitrice de l'acier doux nu (C₇-APTES-Pal) et un inhibiteur référence utilisé en industrie (TPA). Comme pour l'étude de la beidellite, les tests d'impédance ont été réalisés dans une solution de NaCl 3% en masse sur trois échantillons d'acier doux revêtus avec le revêtement organique, nommés respectivement RO pur, RO-C₇-APTES-Pal et RO-TPA.

IV.3.2.1 Description et modélisation des diagrammes d'impédance

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur les électrodes d'acier doux revêtues et immergés dans une solution de NaCl 3% pendant des durées allant de 0 à 720 heures. Les diagrammes d'impédance des différents échantillons sont présentés selon la représentation de Bode module (Figure IV.30) et Bode-phase (Figure IV.31).

Globalement, le module de l'impédance à basses fréquences ou résistance de polarisation est utilisé pour évaluer la résistance à la corrosion du système [30]. Cette résistance des différents

échantillons (RO pur, RO-C₇-APTES-Pal et RO-TPA) est représentée en fonction du temps d'immersion (Figure IV.32). Les résistances de polarisation des échantillons RO pur et RO-C₇-APTES-Pal sont décroissantes avec le temps d'immersion par contre celle de l'échantillon RO-TPA reste sensiblement constante aux alentours de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Il est intéressant de remarquer que l'échantillon RO-C₇-APTES-Pal présente la plus grande résistance de polarisation à $t=0$, $R_p = 3.31 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, qui reste très importante pendant 384 heures d'immersion. Par la suite, cette impédance décroît pour atteindre à la fin de l'étude (720 h d'immersion) une valeur de $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Pour l'échantillon RO-TPA la valeur de cette impédance (R_p) varie légèrement au cours de temps d'immersion et atteint vers la fin de l'étude une valeur de $1,60 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La figure IV.31 présente les diagrammes de Bode phase des trois échantillons à différents temps d'immersion. Au cours de temps d'immersion, on distingue trois comportements électrochimiques :

- i) Pendant les premières heures d'immersion dans l'eau corrosive (de 0 à 192 h), les diagrammes montrent une seule constante de relaxation, attribuable aux propriétés diélectriques du revêtement polymérique. Ce phénomène de relaxation peut être aisément modélisé par une boucle capacitive (R_{rev} , C_{rev}) dans le circuit électrique équivalent c_3 (Figure IV.33). Ce comportement durant les premières heures d'immersion est en accord avec beaucoup de travaux [31-33].
- ii) Pour des temps d'immersion intermédiaires (de 192 h à 576 h), les spectres d'impédance présentent deux constantes de temps, pouvant être attribuées au phénomène de relaxation du film polymérique et au phénomène de transfert de charge (R_{tc} , Q_{dc}) lié aux réactions de corrosion à l'interface métal/électrolyte. Ces deux constantes de temps ont été modélisées par le circuit électrique équivalent c_4 (Figure IV. 33).
- iii) Pour des temps d'immersion longs (au-delà de 576 h), un phénomène de relaxation à très basse fréquence vient s'ajouter au spectre d'impédance, attribuable à un phénomène de diffusion d'espèce ionique. Ces trois constantes de temps ont pu être modélisées par le circuit électrique équivalent c_5 (Figure IV 33).

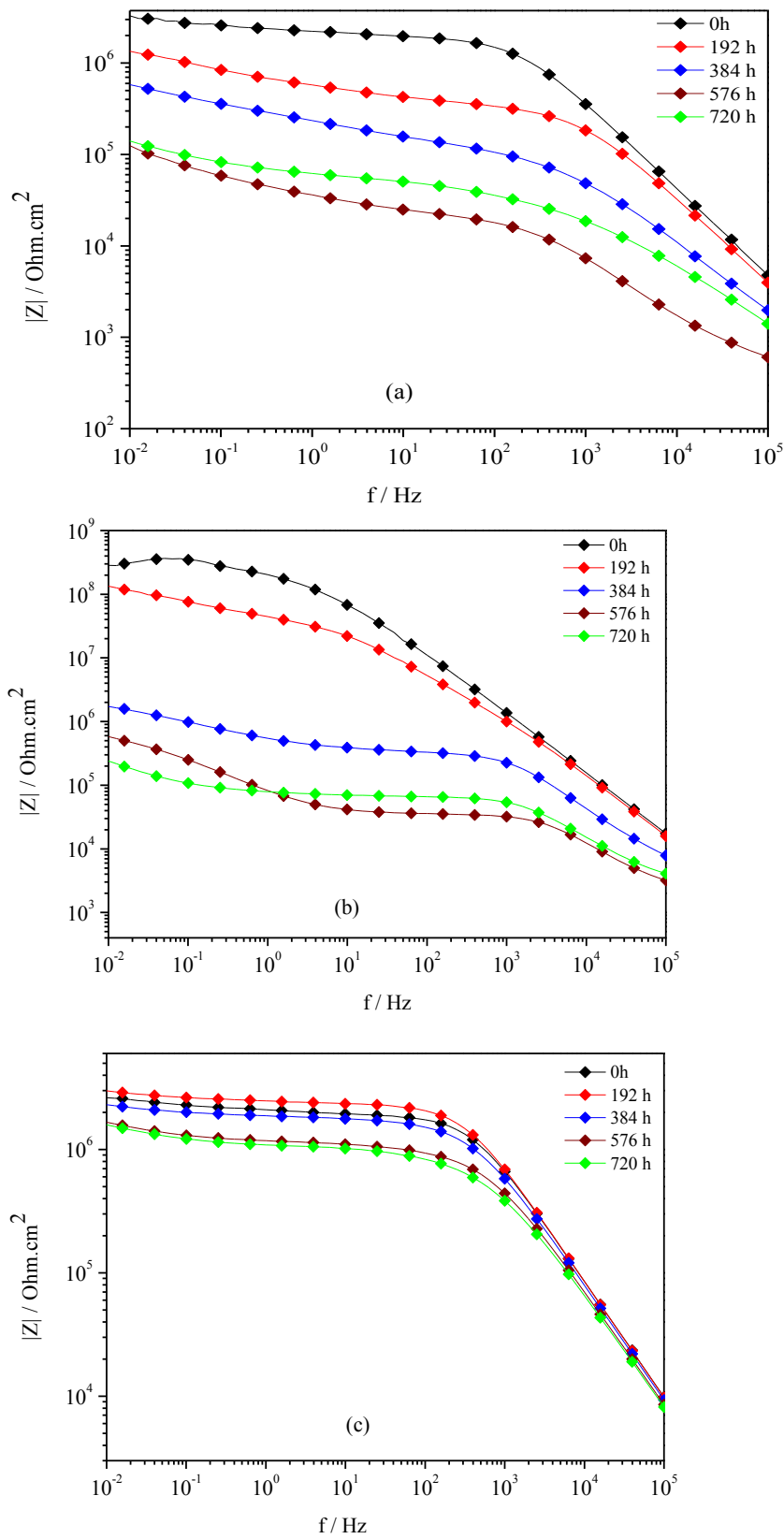


Figure IV.30 : Diagramme d'impédance (Bode module) à différents temps d'immersion des échantillons a) RO pur, b) RO-C₇-APTES-Pal et c) RO-TPA

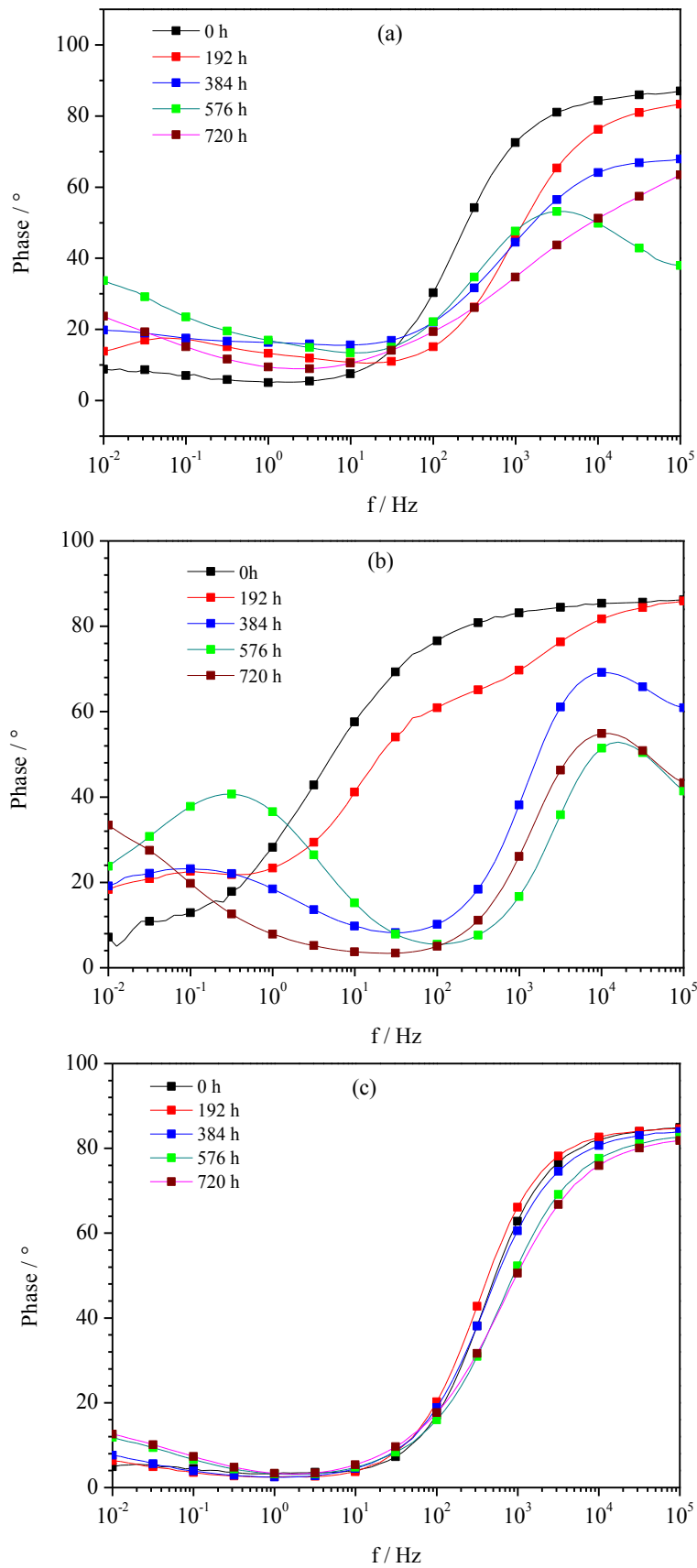


Figure IV.31 : Diagrammes de Bode phase a) RO pur, b) C₇-APTES-Pal et c) RO-TPA

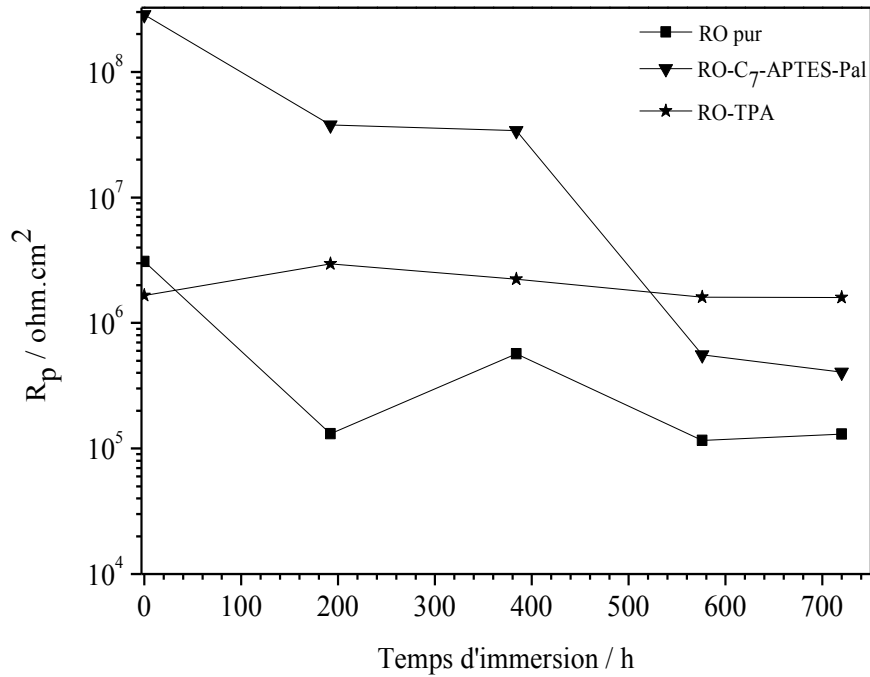


Figure IV.32 : Variation de la R_p en fonction du temps d'immersion

IV.3.2.2 Étude des variations des différents paramètres en fonction du temps d'immersion

La simulation des diagrammes d'impédance par le logiciel ZSimpWin 2.00 a permis de déterminer les valeurs des paramètres des circuits électriques équivalents à différents temps d'immersion données en annexe.

Pendant les premières heures d'immersion, le comportement électrique des revêtements organiques est dominé par la capacité du revêtement à hautes fréquences et la résistance du revêtement à basses fréquences (circuit c_3). Globalement, la figure IV.34 montre que la résistance de revêtement reste très élevée en début d'immersion pour les trois échantillons, spécialement pour l'échantillon RO-C₇-APTÉS-Pal qui présente une résistance de revêtement 100 fois plus grande. Ce résultat peut être dû à la bonne compatibilité du minéral argileux (Pal) modifié organiquement avec la résine alkyde, et aussi à la microstructure de la palygorskite qui présente des tunnels pouvant accueillir des molécules d'eau et des ions, retardant la prise en eau du polymère. Pendant les premières 400 heures d'immersion, la résistance de revêtements des trois échantillons diminue lentement. Au-delà de 400 h

d'immersion, la résistance électrique des trois revêtements subit une diminution importante pour atteindre vers la fin d'immersion (720 h) des valeurs assez faibles de l'ordre de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

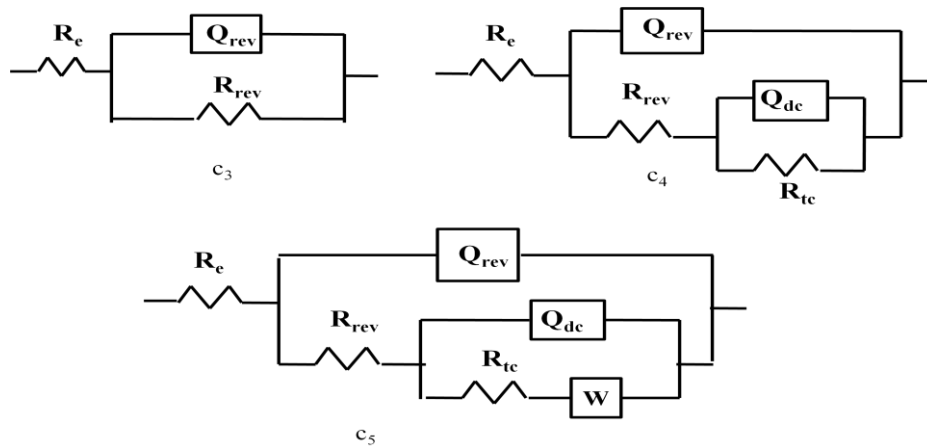


Figure IV.33 : Circuits électriques équivalent modélisant le comportement électrique de l'électrode d'acier doux revêtus

Cette diminution de résistance est sans doute due à la diffusion progressive de l'eau et des ions à travers le film polymérique [21]. D'après la littérature, la pénétration de l'électrolyte peut se produire à travers les pores réels (microscopique) et / ou des pores virtuels définis par des régions dans le polymère [34-36]. Ce comportement est également confirmé par les travaux de Miskovic-Stankovic et col, qui expliquent le fléchissement de la résistance du revêtement est liée à la pénétration de l'eau dans le polymère et sa saturation. Ensuite, la chute brutale de résistance est souvent corrélée à l'apparition du phénomène de corrosion caractérisée par la seconde constante de temps sur le spectre d'impédance [37]. La plupart des études ont attribué la chute brutale de la résistance de revêtement au phénomène de délamination accompagné de phénomène de corrosion.

En général, les revêtements organiques ont un bon effet barrière, si leur résistance du film est d'environ $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [38].

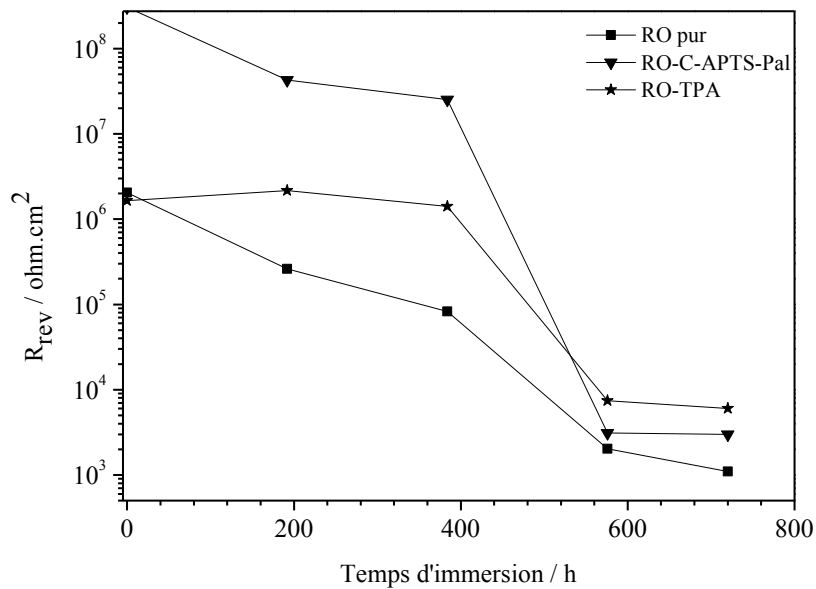


Figure IV.34 : Variation de la résistance du revêtement en fonction du temps d'immersion

Le comportement capacitif, par l'intermédiaire de la CPE_{rev} peut être déterminé tout le long de la période d'immersion de l'échantillon car, il est fonction de la détérioration du revêtement organique à l'échelle microscopique [39] et notamment de la perméabilité du film de polymère à l'eau. Dans la plupart des cas, l'élément CPE (Q_{rev} , n) est utilisé pour la simulation des résultats d'impédance car le revêtement polymérique contenant les additifs ne se comporte pas comme un diélectrique parfait. La figure IV.35 montre que la capacité du revêtement (Q_{rev}) augmente avec le temps d'immersion pour les trois échantillons. On remarque que Q_{rev} pour l'échantillon RO pur subit une augmentation pour atteindre 100 fois sa valeur initiale. Par contre les deux échantillons RO-C₇-APTES-Pal et RO-TPA présentent une légère augmentation de leur capacité (Q_{rev}) pendant les premières 400 heures d'immersion, puis une petite diminution vers la fin d'immersion.

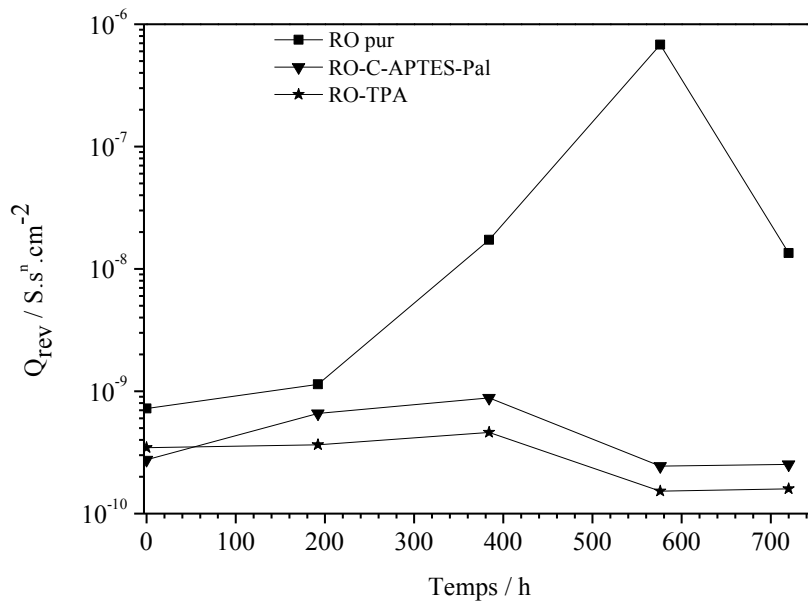


Figure IV.35 : Variation de la CPE_{rev} en fonction de temps d'immersion

En fait, la diffusion de l'eau à travers les films polymériques augmente leur capacité diélectrique, à cause de la très grande valeur de la permittivité diélectrique de l'eau (80 F.cm^{-1}) à 20°C par rapport à celle des films de polymères comme déjà signalé dans la première partie du présent chapitre. La valeur de la capacité du revêtement permet donc, d'évaluer la fraction volumique de l'eau adsorbée par les différents échantillons en utilisant l'équation (IV.12) empirique de Brasher et Kingsbury [40].

$$X_v = \log (C_t/C_0) / \log (\epsilon_{eau}) \quad (\text{IV.12})$$

Avec :

C_t : capacité du revêtement à l'instant t ;

C_0 : capacité du revêtement à l'instant $t=0$;

ϵ : permittivité de l'eau ($\epsilon=80$)

Le tableau IV.7 regroupe les valeurs de la fraction volumique d'eau adsorbée par les différents échantillons à différents temps d'immersion.

Tableau IV.7 : les valeurs de X_v des trois échantillons à différents temps d'immersion

	192 h	384 h
RO pur	0,10	0,72
RO-C ₇ -APTES-Pal	0,19	0,26
RO-TPA	0,01	0,07

La fraction volumique de l'eau adsorbée (X_v %) par les différents revêtements organique croit avec le temps d'immersion. L'échantillon RO-TPA présente la valeur la plus faible d'environ 7 %, par contre l'échantillon RO-C₇-APTES-Pal à une valeur de X_v de 26 %. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le minéral argileux palygorskite contient une importante quantité d'eau au départ et son aptitude d'adsorber d'avantage d'eau très facilement. Ce résultat montre que la vitesse de pénétration de l'eau et des ions à travers le composite résine / inhibiteur est très lente en comparaison avec le revêtement pur qui présente une fraction volumique de l'eau adsorbée de 72 %. Cependant, pour des temps longs d'immersion, l'échantillon à base de palygorskite semble être plus perméable à l'eau que l'échantillon comprenant l'inhibiteur TPA.

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique montre que le phénomène de transfert de charge lié au phénomène de corrosion est observé pour tous les échantillons après 192 h d'immersion. Ainsi, pour des temps d'immersion plus longs, tous les échantillons montrent une diminution de la résistance de transfert de charge. L'échantillon RO pur montre au début d'immersion, une résistance de transfert de charge R_{tc} de $5,84 \times 10^6 \Omega.cm^2$ à $t=192$ h et atteint une valeur de $6,34 \times 10^4 \Omega.cm^2$ vers la fin d'immersion. Pour l'échantillon RO-C₇-APTES-Pal, la résistance de transfert de charge passe d'une valeur $7,59 \times 10^7 \Omega.cm^2$ à $t=192$ h à une valeur de $4,25 \times 10^4 \Omega.cm^2$ à la fin d'immersion. La R_{tc} de l'échantillon RO-TPA diminue pour atteindre une valeur de $1,04 \times 10^6 \Omega.cm^2$.

Globalement, après 720 h d'immersion dans une solution NaCl 3%, les trois échantillons présentent des zones corrodées (Figure IV.36). On remarque que la surface corrodée diffère d'un échantillon à l'autre. D'ailleurs, l'échantillon RO pur montre la très grande surface corrodée par rapport aux deux autres échantillons en plus de la présence de cloques sur le film polymérique suite au phénomène de délamination. Ce résultat corrobore les résultats d'électrochimie.

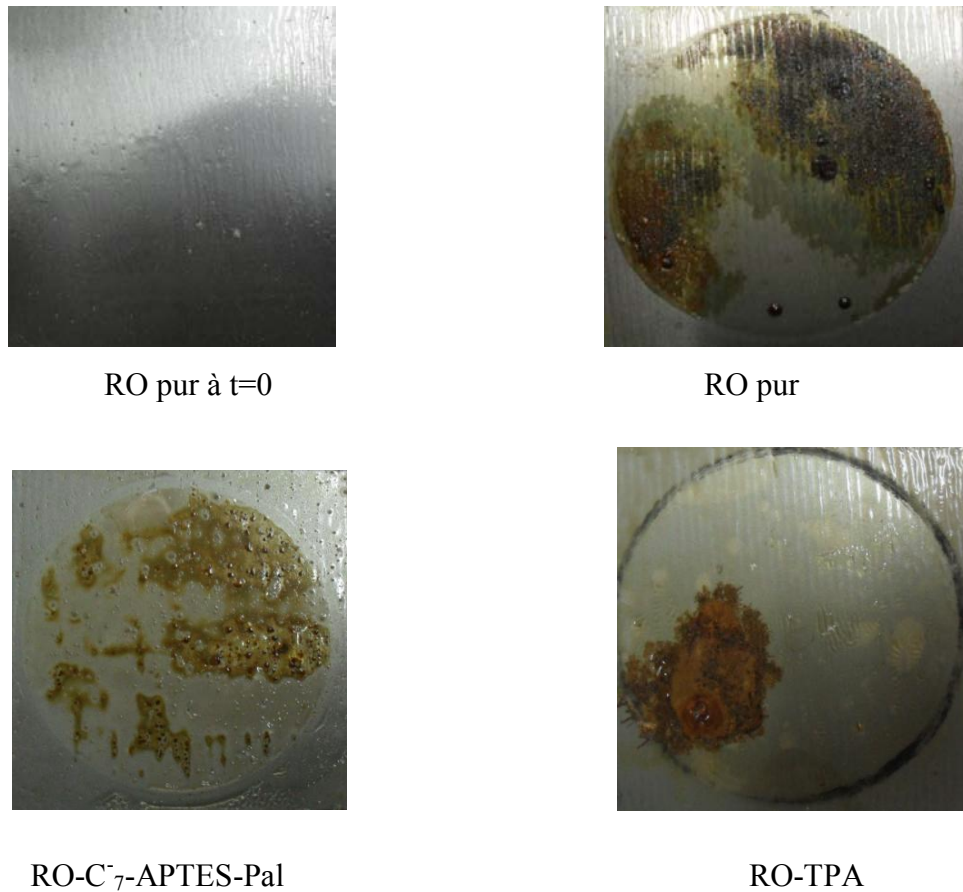
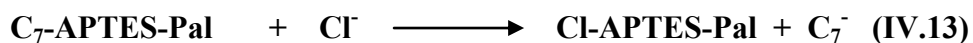


Figure IV.36 : Photos des échantillons après 720 h d'immersion dans une solution de NaCl 3 %

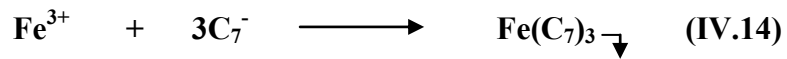
IV.3.3 Bilan : mécanisme d'action de la palygorskite modifiée

L'analyse qualitative et quantitative des mesures électrochimiques confirme, que l'addition C₇-APTES-Pal au milieu corrosif, améliore les propriétés de résistance de l'acier au phénomène de la corrosion. D'après les observations de surfaces, la protection est due à la formation d'une couche passive constituée d'heptanoate de fer Fe(C₇)₃. Ce résultat est en parfait accord avec la courbe de polarisation et la modélisation des diagrammes d'impédances. L'heptanoate est libéré par la palygorskite modifiée par APTES suivant la réaction d'échange (IV.13).



Simultanément, le minéral argileux capte en surface de l'acier, les ions chlorures responsables de la corrosion par piqûre. Le minéral argileux joue alors un double rôle (Figure IV.37) :

- Il libère progressivement l'inhibiteur de corrosion (C_7^-) dans le milieu corrosif, qui diffuse vers la surface du métal, pour former un précipité avec les ions ferriques (Fe^{3+}), selon la réaction (IV.14).



- Il capte les ions moteurs de corrosion soit par simple adsorption ou par échange de l'anion heptanoate par l'anion chlorure.

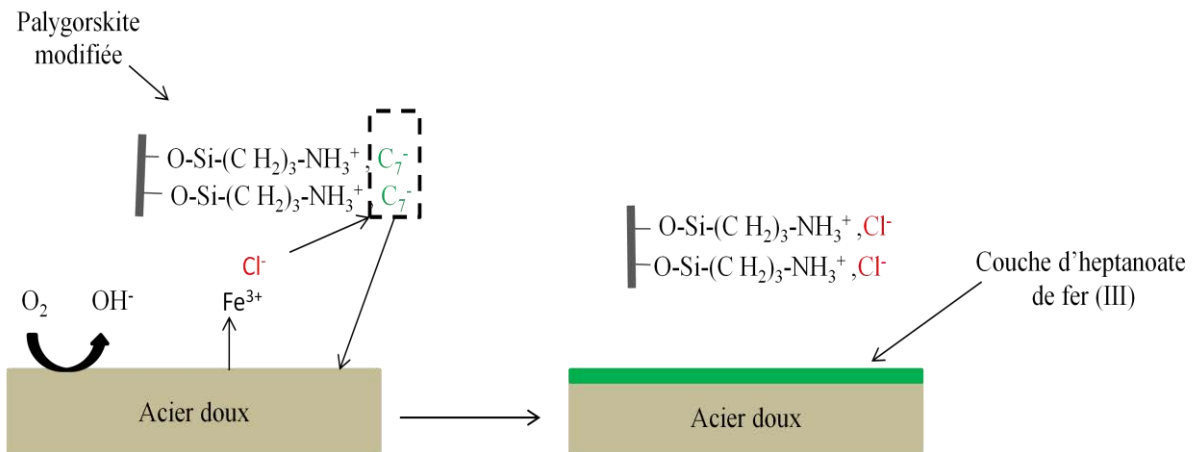


Figure IV.37 : Schéma du mécanisme de formation de l'heptanoate de fer (III)

L'utilisation de C_7 -APTES-Pal comme charge dans une résine alkyde en phase solvant pour protéger l'acier doux, donne des résultats comparables à ceux obtenus par l'inhibiteur dihydrogènotriphosphate d'aluminium (TPA) utilisé actuellement dans l'industrie des peintures. L'échantillon RO- C_7 -APTES-Pal présente une très grande résistance de polarisation et une importante résistance de revêtement pendant les premières 400 heures d'immersion par rapport à celles de l'échantillon RO-TPA. Aussi la charge RO- C_7 -APTES-Pal donne une bonne inhibition de la corrosion de l'acier doux, du fait que, la valeur de sa résistance de transfert de charge est comparable à celle de RO-TPA.

Références bibliographiques :

- [1] M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade, P. Bercot, Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: Effects of coumarin as additive, *Corrosion Science* 51 (2009) 690-698.
- [2] M. Bitenc, P. Podbrscek, P. Dubcek, S. Bernstorff, G. Drazic, B. Orel, Z.C. Orel, The growth mechanism of zinc oxide and hydrozincite: a study using electron microscopies and in situ SAXS, *Crystengcomm* 14 (2012) 3080-3088.
- [3] X.G. Zhang, *Corrosion and electrochemistry of zinc*, (1996).
- [4] M.a.C.D.a.S.R.a.R.P. Jeannin, Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.5molL⁻¹ NaCl solutions, *Corrosion Science* 52 (2010) 2026-2034.
- [5] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 380 (2004) 219-224.
- [6] K. Guessoum, D. Veys-Renaux, E. Rocca, K. Belhamel, Corrosion behaviour of zinc-cerium alloys: Role of intermetallic phases, *Corrosion Science* 53 (2011) 1639-1645.
- [7] A. Bitenc, A. Marinsek, Z.C. Orel, Preparation and characterization of zinc hydroxide carbonate and porous zinc oxide particles, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 2915-2921.
- [8] M.R. Mahmoudian, W.J. Basirun, Y. Alias, M. Ebadi, Facile fabrication of Zn / Zn₅(OH)₈(Cl)₂ center dot H₂O flower-like nanostructure on the surface of Zn coated with poly (N-methyl pyrrole), *Applied Surface Science* 257 (2011) 10539-10544.
- [9] E. Rocca, C. Caillet, A. Mesbah, M. Francois, J. Steinmetz, Intercalation in zinc-layered hydroxide: Zinc hydroxyheptanoate used as protective material on zinc, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 6186-6193.
- [10] B.L. Yu, X.L. Pan, J.Y. Uan, Enhancement of corrosion resistance of Mg-9 wt.% Al-1 wt.% Zn alloy by a calcite (CaCO₃) conversion hard coating, *Corrosion Science* 52 (2010) 1874-1878.
- [11] A.H. Navarchian, M. Joulazadeh, F. Karimi, Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 347-353.
- [12] K. C. Chang, S. T. Chen, H. F. Lin, C. Y. Lin, H. H. Huang, J. M. Yeh, Y. H. Yu, Effect of clay on the corrosion protection efficiency of PMMA/Na⁺-MMT clay

- nanocomposite coatings evaluated by electrochemical measurements, *European Polymer Journal* 44 (2008) 13-23.
- [13] M.D. Tomić, B. Dunjić, V. Likić, J. Bajat, J. Rogan, J. Djonlagić, The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 518-527.
- [14] S. Jacques, E. Rocca, M.J. Stebe, J. Steinmetz, "Carboxylation" coating on zinc: A chemical conversion in organized molecular systems containing carboxylic acid, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3878-3885.
- [15] Y. Zhang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys, *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 804-811.
- [16] M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad, Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na⁺-MMT and Cloisite 30B, *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 589-595.
- [17] M. Marti, G. Fabregat, D.S. Azambuja, C. Aleman, E. Armelin, Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer, *Progress in Organic Coatings* 73 (2012) 321-329.
- [18] G. Malucelli, A. Di Gianni, F. Deflorian, M. Fedel, R. Bongiovanni, Preparation of ultraviolet-cured nanocomposite coatings for protecting against corrosion of metal substrates, *Corrosion Science* 51 (2009) 1762-1771.
- [19] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corrosion Science* 48 (2006) 2765-2779.
- [20] M.D. Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, F. Deflorian, Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part II: electrochemical impedance spectroscopy, *Progress in Organic Coatings* 37 (1999) 69-81.
- [21] M. Niknahad, S. Moradian, S.M. Mirabedini, The adhesion properties and corrosion performance of differently pretreated epoxy coatings on an aluminium alloy, *Corrosion Science* 52 (2010) 1948-1957.
- [22] R. Mafi, S.M. Mirabedini, R. Naderi, M.M. Attar, Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings, *Corrosion Science* 50 (2008) 3280-3286.

- [23] L. Caceres, T. Vargas, L. Herrera, Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions, *Corrosion Science* 51 (2009) 971-978.
- [24] D. You, N. Pebere, F. Dabosi, An investigation of the corrosion of pure iron by electrochemical techniques and insitu observations, *Corrosion Science* 34 (1993) 5-15.
- [25] Y.F. Cheng, J.L. Luo, Statistical analysis of metastable pitting events on carbon steel, *British Corrosion Journal* 35 (2000) 125-130.
- [26] Y.F. Cheng, M. Wilmott, J.L. Luo, The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise, *Applied Surface Science* 152 (1999) 161-168.
- [27] Y.M. Tang, Y. Zuo, The metastable pitting of mild steel in bicarbonate solutions, *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 221-226.
- [28] A. Rincon, O.T. deRincon, C. Haces, N.R. Furet, F. Corvo, Evaluation of steel corrosion products in tropical climates, *Corrosion* 53 (1997) 835-841.
- [29] S. Jacques, E. Rocca, M.J. Stebe, J. Steinmetz, "Carboxylation" coating on zinc: A chemical conversion in organized molecular systems containing carboxylic acid, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3878-3885.
- [30] I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, G. Kordas, Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel, *Corrosion Science* 57 (2012) 30-41.
- [31] M. Behzadnasab, S.M. Mirabedini, K. Kabiri, S. Jamali, Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science* 53 (2011) 89-98.
- [32] M. Behzadnasab, S.M. Mirabedini, M. Esfandeh, Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zirconia, *Corrosion Science* 75 (2013) 134-141.
- [33] L.G. Ecco, J. Li, M. Fedel, F. Deflorian, J. Pan, EIS and in situ AFM study of barrier property and stability of waterborne and solventborne clear coats, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 600-608.
- [34] M.W. Kendig, H. Leidheiser, Electrical-properties of protective polymer-coatings as related to corrosion of substrate, *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976) 982-989.
- [35] F. Mansfeld, M.W. Kendig, Electrochemical impedance spectroscopy of protective coatings, *Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion* 36 (1985) 473-483.

- [36] A. Amirudin, D. Thierry, Electrochemical sensor for monitoring atmospheric corrosion of polymer-coated metal, *British Corrosion Journal* 30 (1995) 214-220.
- [37] V.B. Mišković-stanković, D.M. Dražić, M.J. Teodorović, Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel, *Corrosion Science* 37 (1995) 241-252.
- [38] A. Amirudin, D. Thieny, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings* 26 (1995) 1-28.
- [39] S. Feliu, J.C. Galvan, M. Morcillo, *Proc. IOfh Inr. Congr. Metallic Corrosion, Madras*, (1987) 1235.
- [40] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal .1. comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *Journal of Applied Chemistry* 4 (1954) 62-72.

*Conclusion générale et
perspectives*

Conclusion générale et perspectives

Le travail, faisant l'objet de cette thèse, a porté sur le développement de microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion à base de minéraux argileux naturels en vue de les utiliser comme charges anticorrosion pour peintures.

Dans un premier temps, les deux argiles riches en beidellite et palygorskite prélevées dans le bassin d'Agadir (désignée BDT) et dans le haut Atlas de Marrakech (référéncée Pal) respectivement, ont été caractérisées à l'état brut et purifié, moyennant la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage équipé du système d'analyse EDS (MEB-EDS) et la thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse (TG-SM). L'ensemble des résultats montre que la fraction fine de l'argile BDT, majoritairement composée de la beidellite (93%) associée à la kaolinite minoritaire (7%), et associée aux minéraux accessoires, nommément la calcite et le quartz. Quant à l'argile Pal, sa fraction fine de nature purement fibreuse est prédominée par la présence de la palygorskite (95%) associée à la sépiolite (5%). En plus de ces minéraux argileux fibreux, des minéraux associés de types carbonates (calcite et ankérite) et du quartz sont également détectés dans l'argile Pal.

Les fractions argileuses quasiment pures isolées des argiles BDT et Pal ont été homoionisées par des ions Na^+ en conduisant à l'obtention des formes sodiques désignées Na^+ -BDT et Na^+ -Pal. Dans Na^+ -BDT, la distance basale a été déterminée être d'environ 12,2 Å, ce qui concorde avec l'hydratation des ions interfoliaires Na^+ par une couche d'eau. Ces fractions échangées Na^+ -BDT ou à Na^+ -Pal ont subi par la suite des modifications chimiques consistant en l'intercalation par échange cationique ou par greffage des différentes espèces inhibitrices respectivement.

Dans le cas de la beidellite, la forme calcique Ca^{2+} -BDT préparée par échange ionique des ions Na^+ dans Na^+ -BDT par des ions Ca^{2+} connus par leurs propriétés d'inhibition de corrosion. Les différentes caractérisations structurales, microstructurales, thermiques et spectroscopiques effectuées sur la charge Ca^{2+} -BDT concordent pour démontrer le succès de l'intercalation des ions Ca^{2+} entourés de deux couches d'eau au sein des espaces interfoliaires de la beidellite en entraînant leur expansion de 12,2 à 14,8 Å.

L'interaction de la fraction argileuse Na^+ -BDT avec une quantité équivalente à 2CEC de la beidellite en chitosan préalablement dissout dans l'acide heptanoïque (HC_7) a conduit à

l'obtention du bionanocomposite C_7^- -CTS-BDT. Dans ce matériau hybride, les entités du biopolymère cationique sont intercalées, par substitution aux ions interfoliaires Na^+ , en formant deux couches comme le prouvent l'expansion, mise en évidence par la DRX, de la distance basale de la beidellite de 12,2 à 23,8 Å, la détection simultanée par FTIR des groupements fonctionnels inhérents au minéral argileux et au chitosan et enfin l'observation d'un comportement thermique reflétant la combinaison de ceux du phyllosilicate et du biopolymère cationique. Dans la disposition bicouche du chitosan préalablement protoné par l'acide heptanoïque au sein des espaces interlamellaires de la beidellite, les sites ammoniums dirigés vers les surfaces basales des feuillets assurent la compensation des charges négatives permanentes de celles-ci alors que ceux excédentaires entre les deux couches du biopolymère sont compensés par des ions heptanoate engendrés dans le milieu à l'issue de la procédure de dissolution / protonation du chitosan. Si bien que le bionanocomposite obtenu se transforme vraisemblablement en un matériau susceptible de se comporter en tant qu'échangeur d'anions.

Par ailleurs, dans le cas de la palygorskite, les différentes caractérisations, en l'occurrence par FTIR, la thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse et les mesures du potentiel zêta en fonction du pH et sous différentes forces ioniques de l'électrolyte NaCl, effectuées sur le matériau APTES-Pal, obtenu à l'issue de l'interaction entre la fraction argileuse Na^+ -Pal et le composé d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), montrent que ce dernier s'est vraisemblablement adsorbé sur les surfaces basales de la palygorskite et/ou greffé aux groupes silanol disponibles en densité élevée sur les bords des canaux entre ses fibres. Le composé APTES-Pal à caractère organophile ainsi obtenu peut se protoner par l'ajout d'un acide, en l'occurrence HC_7 considéré dans la présente étude, grâce à l'amine (NH_2) localisée à l'extrémité de l'APTES adsorbé et/ou greffé sur la palygorskite en permettant au même temps la fixation de l'anion correspondant à la base conjuguée, soit C_7^- dans notre cas, au site ammonium (NH_3^+) résultant. L'étude de la modélisation de l'adsorption de C_7^- sur le matériau modifié APTES-Pal par le biais de la méthode des plans d'expériences a permis de déterminer les conditions optimales trouvées être : pH = 5, quantité d'adsorbant $m_0 = 0,2g$ et concentration en soluté $C_0 = 1g.L^{-1}$. L'étude cinétique de l'adsorption du C_7^- sur APTES-Pal dans les conditions optimales ainsi définies a montré que la capacité d'adsorption a atteint environ 75 % en engendrant un matériau hybride C_7^- -APTES-Pal vraisemblablement doté de propriétés d'échange anionique à l'instar du bionanocomposite à base de la beidellite (C_7^- -CTS-BDT) sus-décrit.

La deuxième grande partie de cette thèse est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion métallique des charges préparées. Dans un premier temps, les charges Ca^{2+} -BDT et C_7 -CTS-BDT ont été testées directement sur zinc immergé dans une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ par différentes techniques électrochimiques (la mesure de E_{corr} , la polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique). Ces matériaux ont montré une efficacité inhibitrice importante. Les résultats de l'analyse des surfaces métalliques par DRX et MEB après le test électrochimique montrent la formation des couches protectrices contre la corrosion. En présence de Ca^{2+} -BDT, une couche fine de l'oxyde du zinc (ZnO) surmontée d'une couche épaisse de calcite sous forme de grains de riz a été développée sur zinc nu. Alors qu'en présence de C_7 -CTS-BDT, une couche très fine de l'hydroxyheptanoate de zinc $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{C}_7)_2]$ a été formée sur zinc nu. Ces différents résultats montrent d'une part, le rôle de microréservoirs joué par le minéral argileux (Beidellite) pour l'inhibiteur de corrosion et sa libération au cours du temps, ce qui a été confirmé par la présence des ions Ca^{2+} ou C_7^- dans la formule des produits de corrosion. D'autre part, les produits formés en surface ont également pour effet de limiter la diffusion de l'oxygène et des ions corrosifs vers la surface métallique, et ainsi diminuent les vitesses de corrosion.

Le matériau C_7 -APTES-Pal montre lui aussi une action inhibitrice sur un acier doux. Cette action est justifiée par les mesures électrochimiques et les observations de surface. Dans ce cas également, le minéral argileux fonctionnalisé a un double rôle : la libération, à l'interface, des ions heptanoate après leur échange par les ions chlorure provenant du milieu agressif, et le piégeage de ces derniers.

Après cette étude préliminaire, les minéraux argileux modifiés ont été testés dans deux types de revêtements organiques (noté RO). Les charges à base de beidellite C_7 -CTS-BDT et Ca^{2+} -BDT ainsi que celles à base de palygorskite C_7 -APTES-Pal ont été dispersées dans une résine alkyde en phase aqueuse (2,5% en masse) et dans une résine alkyde en phase solvant (5% en masse) respectivement. L'évaluation de l'action inhibitrice de ces charges est réalisée par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans une solution de NaCl 3%. L'échantillon RO- C_7 -CTS-BDT montre une performance de protection meilleure que celle de l'inhibiteur commercialement disponible (TPA) : le dihydrogénotriphosphate d'aluminium avec une efficacité de protection de 70 %, par contre l'échantillon RO- Ca^{2+} -BDT est relativement moins performant que le TPA du fait qu'il ne manifeste qu'une efficacité de protection de 43 %. Les résultats obtenus pour l'échantillon RO- C_7 -APTES-Pal sont très intéressants pendant environ 400 h d'immersion. Passé ce délai, le film polymérique est saturé

en eau et en ions agressifs issus du milieu corrosif. La résistance des pores (effet barrière) chute ce qui entrainera une faiblesse de la résistance de polarisation également et par la suite l'installation du phénomène de corrosion.

Il est à noter que les revêtements organiques contenant les minéraux argileux modifiés par les inhibiteurs de corrosion présentent une efficacité inhibitrice meilleure ou comparable à celle de TPA. Ce résultat est dû à leur microstructure sous forme des feuillets ou de fibres qui améliorent les propriétés barrières du revêtement. Aussi, ils jouent le rôle de microréservoirs grâce à leur capacité de relarguer l'inhibiteur de corrosion au cours du temps en plus de leur aptitude de fixer les espèces motrices de corrosion conférant des propriétés auto-cicatrisantes au revêtement et assurant ainsi la longévité de la protection.

Les résultats de ce travail montrent le potentiel d'utilisation des minéraux argileux en l'occurrence d'origine marocaine en tant que microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion (acides carboxyliques et cations métalliques) dans la protection des métaux contre la corrosion (peintures anticorrosion).

A court terme, ce travail pourra se poursuivre en réalisant des tests normalisés (test de brouillard salin, test en enceinte climatique). Dans ce cas, il sera intéressant d'étudier l'effet du phénomène de gonflement et dégonflement de ces matériaux argileux lors des cycles d'humidité sur la délamination des films de peinture. De même, la composition du revêtement organique devra être optimisée par détermination de la capacité pigmentaire volumique critique (CPVC) liée à ce type de matériaux composites. A cet effet, des mesures électrochimiques locales par le biais de la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) devront être entreprises.

A long terme, il importe d'envisager l'étude d'autres systèmes à base des minéraux argileux incorporant d'autres types d'inhibiteurs de corrosion tels que des cations de terres rares (Cérium, Lanthane...). De plus, l'étude d'autres matériaux lamellaires apparents aux minéraux argileux, en l'occurrence l'ortho-phosphate de zirconium (Zr-P), en tant que microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion, pourra être envisagée. Ce qui permettra de valoriser une autre ressource minérale naturelle : les phosphates très abondants au Maroc.

Annexe

Annexe

1- Paramètres de simulation des diagrammes d'impédance des électrodes d'acier électrozingué revêtues à différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 3% :

0 heure

	RO pur	RO-Ca ²⁺ -BDT	RO-C ₇ -CTS-BDT	RO-TPA
$R_{rev}/ (\Omega.cm^2)$	110	73	840	920
$Q_{rev}/ (S.s^n.cm^{-2})$	1,08	39,10	30,90	0,97
n_1	0,68	0,50	0,56	0,60
$R_{tc}/ (\Omega.cm^2)$	5500	5920	39000	15600
$Q_{dc}/ (S.s^n.cm^{-2})$	3,90	235	84	288
n_2	0,78	0,73	0,79	0,59

168 heures

	RO pur	RO-Ca ²⁺ -BDT	RO-C ₇ CTS-BDT	RO-TPA
$R_{rev}/ (\Omega.cm^2)$	2450	8552	4500	152
$Q_{rev}/ (S.s^n.cm^{-2})$	8,90	21,60	10,50	15,60
n_1	0,61	0,51	0,59	0,62
$R_{tc}/ (\Omega.cm^2)$	8450	6800	9153	11760
$Q_{dc}/ (S.s^n.cm^{-2})$	61,50	13,10	37,20	25,10
n_2	0,77	1	0,86	0,86

288 heures

	RO pur	RO-Ca ²⁺ -BDT	RO-C ₇ -CTS-BDT	RO-TPA
$R_{rev}/ (\Omega.cm^2)$	2320	1656	1930	437
$Q_{rev}/ (S.s^n.cm^{-2})$	8,72	7,51	5,75	24,60
n_1	0,61	0,64	0,65	0,59
$R_{tc}/ (\Omega.cm^2)$	8030	7575	12900	15400
$Q_{dc}/ (S.s^n.cm^{-2})$	73,50	43	38,50	22,20
n_2	0,71	0,74	0,87	0,84

384 heures

	RO pur	RO-Ca ²⁺ -BDT	RO-C ₇ -CTS-BDT	RO-TPA
$R_{rev}/(\Omega.cm^2)$	1550	1640	1620	2594
$Q_{rev}/(S.s^n.cm^{-2})$	10,20	4,25	3,50	3,13
n_1	0,61	0,65	0,68	0,68
$R_{tc}/(\Omega.cm^2)$	4087	7660	16620	10220
$Q_{dc}/(S.s^n.cm^{-2})$	144,50	56	38.4	61,50
n_2	0,70	0,70	0,83	0,65

2- Paramètres de simulation des diagrammes d'impédance des électrodes d'acier doux revêtues à différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 3% :

0 heure

	RO pur	RO-C ₇ -APTES-Pal	RO-TPA
$R_{rev}/(\Omega.cm^2)$	$2,05 \times 10^6$	$3,07 \times 10^8$	$1,65 \times 10^6$
$Q_{rev}/(S.s^n.cm^{-2})$	$7,20 \times 10^{-10}$	$2,75 \times 10^{-10}$	$3,45 \times 10^{-10}$
n_1	0,94	0,92	0,94

192 heures

	RO pur	RO-C ₇ -APTES-Pal	RO-TPA
$R_{rev}/(\Omega.cm^2)$	$2,61 \times 10^5$	$4,29 \times 10^7$	$2,16 \times 10^6$
$Q_{rev}/(S.s^n.cm^{-2})$	$1,14 \times 10^{-9}$	6.60×10^{-10}	$3,65 \times 10^{-10}$
n_1	0,92	0,94	0.93
$R_{tc}/(\Omega.cm^2)$	$5,84 \times 10^6$	$7,59 \times 10^7$	$1,16 \times 10^{18}$
$Q_{dc}/(S.s^n.cm^{-2})$	$1,69 \times 10^{-6}$	$2,30 \times 10^{-8}$	$2,15 \times 10^{-6}$
n_2	0,28	1	0.21

384 heures

	RO pur	RO-C ₇ -APTES-Pal	RO-TPA
$R_{rev}/(\Omega.cm^2)$	$8,27 \times 10^4$	$2,52 \times 10^7$	$1,41 \times 10^6$
$Q_{rev}/(S.s^n.cm^{-2})$	$1,73 \times 10^{-8}$	$8,82 \times 10^{-10}$	$4,60 \times 10^{-10}$
n_1	0,77	0,82	0,92
$R_{tc}/(\Omega.cm^2)$	$1,30 \times 10^6$	$3,10 \times 10^5$	$2,27 \times 10^{15}$
$Q_{dc}/(S.s^n.cm^{-2})$	$3,31 \times 10^{-6}$	$1,60 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-6}$
n_2	0,29	0,20	0,14

576 heures

	RO pur	RO-C ₇ -APTES-Pal	RO-TPA
$R_{rev}/(\Omega.cm^2)$	2030	3100	7450
$Q_{rev}/(S.s^n.cm^{-2})$	$6,80 \times 10^{-7}$	$2,44 \times 10^{-10}$	$1,53 \times 10^{-10}$
n_1	0,55	0,94	1
$R_{tc}/(\Omega.cm^2)$	$2,58 \times 10^4$	$5,31 \times 10^4$	$1,12 \times 10^6$
$Q_{dc}/(S.s^n.cm^{-2})$	$5,37 \times 10^{-9}$	$2,17 \times 10^{-9}$	$2,81 \times 10^{-9}$
n_2	1	0,92	0,67
$W/(S.s^n.cm^{-2})$	$3,56 \times 10^{-5}$	$4,94 \times 10^{-6}$	$6,09 \times 10^{-6}$

720 heures

	RO pur	RO-C ₇ -APTES-Pal	RO-TPA
$R_{rev}/(\Omega.cm^2)$	1100	3000	6000
$Q_{rev}/(S.s^n.cm^{-2})$	$1,35 \times 10^{-8}$	$2,52 \times 10^{-10}$	$1,59 \times 10^{-10}$
n_1	0,79	0,94	1
$R_{tc}/(\Omega.cm^2)$	$6,34 \times 10^4$	$4,25 \times 10^4$	$1,04 \times 10^6$
$Q_{dc}/(S.s^n.cm^{-2})$	$1,06 \times 10^{-6}$	$3,17 \times 10^{-9}$	$5,00 \times 10^{-9}$
n_2	0,38	0,90	0,63
$W/(S.s^n.cm^{-2})$	$4,26 \times 10^{-5}$	$9,83 \times 10^{-6}$	$6,11 \times 10^{-6}$

Résumé

Ce travail a été consacré au développement de nouveaux microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion à base de ressources naturelles minérales (les argiles marocaines de types beidellite et palygorskite), et organiques (le chitosane et l'acide heptanoïque) pour être utilisés en tant que charges anticorrosion dans les peintures. Dans les réservoirs de type beidellite, le stockage des inhibiteurs de corrosion a été réalisé soit en saturant les espaces interfoliaires par des cations inhibiteurs de corrosion tels que Ca^{2+} ou Ce^{3+} , soit en modifiant les charges des feuillets argileux par intercalation du biopolymère chitosane afin d'adsorber des composés anioniques comme les ions heptanoate (C_7^-). Dans les réservoirs de type palygorskite, le stockage est basé sur le greffage d'un alcoxysilane sur les sites silanols de surface permettant d'adsorber les composés inhibiteurs via des sites NH_3^+ .

Après avoir caractérisé les matériaux avant et après fonctionnalisation par différentes techniques analytiques, les performances d'inhibition de corrosion du zinc et d'un acier doux en milieu NaCl ont été évaluées et comparées à celles du composé commercial dihydrogénotriphosphate d'aluminium (TPA) en utilisant des techniques électrochimiques stationnaires et dynamiques. Globalement, le revêtement organique à base de la beidellite modifiée au C_7^- montre une meilleure protection de l'acier électrozingué que le revêtement au TPA. De même, le revêtement organique comportant la palygorskite greffée au C_7^- présente une performance d'inhibition de la corrosion de l'acier doux très intéressante par rapport au revêtement au TPA, sur environ 400 h d'immersion.

Mots clés : beidellite, palygorskite, zinc, acier doux, inhibiteur de corrosion, peinture

Abstract

This work was devoted to the development of new micrometric tanks of corrosion inhibitors based on mineral natural resources (Moroccan beidellite and palygorskite clays), and organic (chitosan and heptanoic acid) to be used as corrosion inhibitor tanks in the paintings. In the reservoirs of beidellite type, the storage of corrosion inhibitors made either by saturating the interlamellar areas by corrosion inhibitors cations such as Ca^{2+} , or Ce^{3+} , or by modifying the electrostatic charge of clays by intercalation of chitosan biopolymer in order to adsorb anionic compounds as heptanoate ions (C_7^-). In palygorskite type tanks, storage is based on the grafting of an alcoxysilane on the surface silanol sites to adsorb compounds via NH_3^+ sites.

After characterizing materials before and after functionalization by several analytical techniques, the performance of corrosion inhibitors on zinc and mild steel in NaCl medium was evaluated and compared to those of commercial compound aluminium dihydrogen triphosphate (TPA) using stationary and dynamic electrochemical techniques. Overall, the organic coating containing modified C_7^- beidellite shows better protection of zinc than TPA compound. Similarly, C_7^- grafted palygorskite coating presents a very interesting performance of corrosion inhibition of mild steel corrosion compared to the coating with TPA, during approximately 400 h of immersion.

Keywords: beidellite, palygorskite, zinc, steel, corrosion inhibitors, paints.