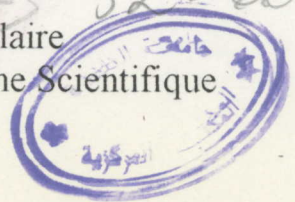




32-660-12-4

32-660-12-4-20-12  
=> 32-660

Republique Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE DE BLIDA

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

*double*

# MEMOIRE DE MAGISTER

Présentée par

**Mme DAOUI née BAHAR Hanifa**

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE

OPTION  
**GENIE DES PROCEDES**

## CONTRIBUTION A LA VALORISATION D'UNE DIATOMITE ALGERIENNE

Soutenu le 30 Avril 2000

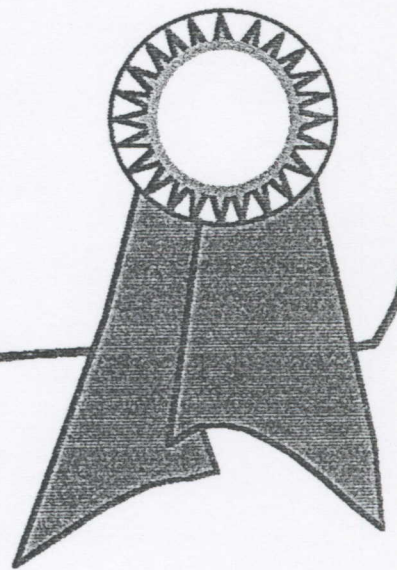
devant la commission d'examen composé par :

<b>Président :</b>	Mr C. CHELGHOUM	Professeur	USTHB
<b>Examineurs :</b>	Mr Z. KESSAÏSSIA	Professeur	USTHB
	Mr T. AOUAK	Maître de conférences	USTB
	Mr D.E. HADJ BOUSSAAD	Maître de conférences	USTB
<b>Rapporteur :</b>	Mme Z. SAHRAOUI	Professeur	USTB

*A mes parents  
En témoignage de mon affection  
Et de ma reconnaissance.*

*À mon mari, mes enfants Ryma,  
Amine et lyna,  
Ainsi qu'à ma sœur Nadjia .*

*A tous ceux qui  
me sont chers*





## AVANT-PROPOS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de méthodes physico-chimiques d'analyses de l'université de Blida .

Je suis profondément reconnaissante à Madame Z. SAHRAOUI, Professeur à l'université de Blida, pour avoir dirigée et suivie ce travail, c'est grâce à ses conseils que j'ai pu mener à bien cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur M. DELAMAR, Professeur et président de l'université Paris VII de m'avoir accueilli dans son laboratoire d'ESCA à l'institut de topologie et de dynamique des systèmes (ITODYS).

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur M.M CHEHIMI, responsable du groupe de recherche surface interface de l'ITODYS pour m'avoir autorisé à faire des travaux de recherche en ESCA et des analyses en I.R à transformée de Fourier, en composition chimique et pour son aide matériel sans oublier sa collaboration lors des analyses XPS et ses discussions très fructueuses. Je remercie également tout le groupe d'ESCA, particulièrement Monsieur JAMMUL NORALDEN, pour son aide scientifique.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur C.CHELGHOUIM qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur Z.KESSAISSIA, Professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Je remercie Monsieur T. AOUAK, Maître de conférences, et doyen de la faculté des sciences exactes à l'université de Blida, pour sa participation dans le jury.

Je suis également reconnaissante à Monsieur D.E HADJ BOUSSAAD, Maître de conférences à l'université de Blida, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à mes collègues de l'institut de chimie Industrielle et de l'institut du tronc commun technologie, ainsi qu'à Monsieur B.OUHALIMA, technicien du laboratoire de méthodes physico-chimiques d'analyses.

## RESUME

Une diatomite de l'ouest algérien a été étudiée sous l'angle des propriétés physico-chimiques de surface avant d'être lavée par l'acide chlorhydrique. La diatomite ainsi attaquée à l'acide est de structure  $\text{SiO}_2$  avec en surface des sites siloxane et des sites Si-OH. Cette diatomite prétraitée a été revêtue de phases stationnaires polaire(carbowax 400) et apolaire (SE30) choisies en fonction de leur polarité et de leur large utilisation aussi bien en analyse chromatographique qu'en préparation de l'échantillon. La silice greffée de chaînes octadécyles étant la phase stationnaire la plus utilisée en chromatographie en phase liquide a haute performance (HPLC), la diatomite a alors été modifiée en surface par greffage chimique en une structure du type Si-O-Si- $\text{C}_{18}$ .

Les qualités chromatographiques d'un matériau dépendent fortement des propriétés physico-chimiques de surface de celui-ci. La composition chimique de surface a été déterminée par la technique de photoélectrons X(X.P.S) pour toutes les diatomites étudiées. Cette étude a permis de mettre en évidence les types de sites se trouvant à la surface. Les propriétés énergétiques des diatomites ont été évaluées par la chromatographie en phase gazeuse inverse (IGC). La contribution des interactions dispersives  $\gamma_s^d$  par la méthode de Gray et de celle des interactions acido-basiques  $\Delta G^{AB}$  par la méthode de Sawyer ont rendu compte du caractère énergétique et actif des matériaux étudiés. L'évaluation des constantes  $K_D$  et  $K_A$  constantes d'interaction donneur et accepteur, par la méthode de Lara et Schreiber et celle de Saint Flour et Papirer, a permis de déterminer une acido-basicité globale des matériaux.

## ABSTRACT

A Diatomite from the west of Algeria has been studied particularly the physico-chemical properties of surface before being washed with chloride Acid. The attacked Diatomite with acid has a  $\text{SiO}_2$  structure with siloxane and Si-OH sites at surface. After pre-treatment the Diatomite has been covered with stationary polar phase (carbowax 400) and no polar (SE30). These phases were chosen according to their polarity and to large use in chromatography analysis and in simple preparation. The graft silica with octadecyle ramification as the stationary phase is the most used in HPLC (High performance liquid chromatography). The Diatomite has been modified in surface by chemical grafting to obtain another structure as Si-O- Si - $\text{C}_{18}$ .

The performance of a chromatographic material depend strongly on the physico-chemical properties in surface. The surface chemical composition was determined by the X photoelectron technique for all the Diatomite studied. This study allowed us to put forward the types of sites in the surface. The energetic properties of the Diatomite have been evaluated by the inverse gas chromatographic phase. The contribution of both the dispersive interactions  $\gamma_s^d$  using the gray Method and Acid-base interaction  $\Delta G^{AB}$  using Sawyer method showed the energetic and active characteristics of the studied materials. The evaluation of  $K_D$  and  $K_A$ , interaction constants receiver and giver, with the Lara Shreiber and Saint Flour Papirer methods determined global acidity and basicity of the materials.



# SOMMAIRE

	PAGES
INTRODUCTION GENERALE .....	1
 <b>CHAPITRE I</b>	
<b>“GENERALITES SUR LES DIATOMITES”</b>	
<b>I- INTRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
<b>II- STRUCTURE DE LA SILICE .....</b>	<b>3</b>
II.1- CONSTITUTION .....	3
II.2- GROUPES SILANOLS SUPERFICIELS .....	4
II.3- ADSORPTION A LA SURFACE DE LA DIATOMITE .....	5
<b>III- LE SUPPORT CHROMATOGRAPHIQUE .....</b>	<b>5</b>
III.1- PROPRIETE DU SUPPORT CHROMATOGRAPHIQUE .....	5
III.2- DESACTIVATION .....	7
<b>IV- LA PHASE STATIONNAIRE .....</b>	<b>9</b>
IV.1- PROPRIETES PRINCIPALES .....	9
IV.2- POLARITE .....	9
IV.3- LES PRINCIPALES PHASES STATIONNAIRES .....	10
<b>V- GREFFAGE DES SILICES .....</b>	<b>11</b>
V.1- DIFFERENTS TYPES DE GREFFAGE .....	11
V.2- REACTION DE SILANISATION .....	11
V.3- PROPRIETES DES SILICES GREFFEES .....	13
V.4- CARACTERISATION DES MATERIAUX GREFFES .....	13
V.4.1- Caractéristique qualitative .....	13
V.4.1.1 - Méthodes Chimiques .....	13
V.4.1.2 - Méthodes Physiques .....	14
V.4.1.3 - Analyse des hydroxyles .....	14
V.4.2- Caractérisation quantitative .....	14
V.4.2.1- Taux de greffage par le pourcentage de carbone .....	14
V.4.2.2- Taux de greffage par attaque HF .....	14
V.4.2.3- Dosage des hydroxyles .....	14
V.5- COMPORTEMENT CHROMATOGRAPHIQUE DES SILICES A GREFFES ALKYLES .....	15

<b>VI- CARACTERISATION DE LA DIATOMITE UTILISEE.</b> .....	16
VI.1.1- Caractéristiques essentielles de quelques diatomites commerciales .....	16
VI.1.2- Analyse de la composition chimique d'une diatomite.....	16
VI.1.3- Analyse physico-chimique de la diatomite naturelle.....	17
VI.1.4- Analyse par diffractométrie aux RX, de la diatomite naturelle et traitée à l'acide HCl.....	17
VI.1.5- Analyse par spectroscopie IR, de la diatomite naturelle et traitée à l'acide HCl .	17
VI.2- CARACTERISATION PAR XPS ET PAR IGC. ....	19
<b>VII- CONCLUSION</b> .....	18
<b>BIBLIOGRAPHIE.</b> .....	19

## CHAPITRE II

### “PREPARATION ET ETUDE PAR XPS ET PAR M.E.B DES MATERIAUX A BASE DE DIATOMITE”

<b>I- INTRODUCTION</b> .....	21
<b>II- ETUDE PAR XPS</b> .....	21
II.1- GENERALITES.....	21
II.2- SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS, ESCA) .....	22
II.2.1- Appareillage .....	22
II.2.2- Identification des éléments en ESCA .....	23
II.2.3- Déplacements chimiques.....	24
II.2.4- Intensités et analyse quantitative.....	25
<b>III- CARACTERISTIQUES DE LA DIATOMITE BRUTE ET LAVEE A L'ACIDE</b> .....	26
III.1- CARACTERISATIONS DE LA DIATOMITE BRUTE.....	26
III.1.1- Analyse de la composition chimique de la diatomite brute.....	26
III.1.2- Analyse par diffractométrie aux RX.....	26
III.1.3- Analyse par spectroscopie IR .....	27
III.2- CARACTERISATIONS DE LA DIATOMITE LAVEE A L'ACIDE .....	28
III.2.1- Prétraitement chimique.....	28
III.2.2- Analyse de la composition chimique de D-HCl.....	29
III.2.3- Analyse par diffractométrie aux RX de D-HCl.....	29
III.2.4- Analyse par spectroscopie IR de D-HCl.....	29
III.3- EFFET DU LAVAGE A L'ACIDE SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES ET STRUCTURALES.....	31
III.3.1- Composition chimique de la diatomite brute et lavée .....	31
III.3.2- Analyse par spectroscopie IR de la D-B et D-HCl.....	31
III.3.3- Analyse par diffractométrie aux RX.....	32



<b>IV- METHODES D'IMPREGNATION ET DE GREFFAGE</b> .....	33
IV.1- PRODUITS CHIMIQUES UTILISES.....	33
IV.2- METHODE D'IMPREGNATION : METHODE DE AL-SAIGH ET MUNK. ...	33
IV.3- METHODE DE GREFFAGE.....	34
<b>V- CARACTERISATION DE LA DIATOMITE IMPREGNEE ET GREFFEE</b> ... ..	34
V.1- COMPOSITION CHIMIQUE.....	34
V.2- ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRON X (XPS) OU ESCA.....	35
<b>VI- RESULTATS</b> .....	35
VI.1- SPECTRES A LARGE BALAYAGE.....	36
VI.2- SPECTRES A HAUTE RESOLUTION.....	40
VI.3- COMPOSITION CHIMIQUE DE SURFACE DES REVETEMENTS.....	40
<b>VII- DISCUSSION</b> .....	44
<b>VIII- CONCLUSION</b> .....	45
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	46

### CHAPITRE III

#### “THEORIE DE LA THERMODYNAMIQUE DE SURFACE ET CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE INVERSE”

<b>VII- INTRODUCTION</b> .....	47
<b>II- LES FORCES D'INTERACTION</b> .....	47
II.1- INTERACTIONS NON SPECIFIQUES : LES FORCES DE VAN DER WALLS. 47	
II.1.1- Interaction Dipôle-Dipôle (Interaction De Keesom).....	47
II.1.2- La polarisation des molécules.....	48
II.1.3- Interaction Dipôle Permanent – Dipôle Induit.....	48
II.1.4- Forces de Dispersion (Interaction de London).....	49
II.1.5- Forces de Van Der Waals entre molécules différentes.....	49
II.2- INTERACTIONS ACIDE-BASE.....	51
II.2.1- Interactions acide-base : propriétés et champs d'applications.....	51
II.3- DEFINITION DU TRAVAIL D'ADHESION ET RELATION AVEC LA TENSION DE SURFACE.....	52
II.3.1- Evaluation de l'énergie libre de surface des matériaux.....	52
II.4- METHODES D'EVALUATIONS DES INTERACTIONS ACIDE-BASE.....	53
II.4.1- Quelques modèles d'évaluations des interactions acide-base.....	53
II.4.1.1- Equation à quatre paramètres de Drago.....	53
II.4.1.2- Nombres accepteurs de Gutmann.....	54
II.4.1.3- Approche de Van Oss.....	55
II.4.1.4- Enthalpie de mélange.....	56
II.4.1.5- Enthalpie libre de mélange : méthode d'Abraham.....	57

<b>III- CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DIATOMITES PAR CHROMATOGRAPHIE EN GAZEUSE INVERSE (IGC) . . . . .</b>	<b>58</b>
III.1- GENERALITES . . . . .	58
III.2- IGC : CHAMP D'APPLICATION ET PARAMETRES DE RETENTION . . . . .	58
III.2.1- Champ d'application de l'IGC aux matériaux et aux polymères . . . . .	58
III.2.2- Paramètres de rétention en chromatographie . . . . .	59
III.2.2.1- Temps et volumes de rétention . . . . .	59
III.2.2.2- Volume de rétention spécifique . . . . .	60
III.2.2.3- Volume de rétention et coefficient de partage . . . . .	60
III.3- DETERMINATION DES TEMPS DE RETENTION . . . . .	61
III.3.1- Profils d'éluion et moments statistiques . . . . .	61
III.3.2- Pics Gaussiens (symétriques) . . . . .	61
III.3.3- Pics légèrement asymétriques . . . . .	62
III.3.4- Pics asymétriques : effets de la concentration . . . . .	63
<b>IV- METHODES DE DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE SURFACE . . . . .</b>	<b>63</b>
IV.1- Propriétés dispersives, méthode de Gray . . . . .	63
IV.2- Détermination des interactions acido-basiques, méthode de Sawyer . . . . .	65
IV.2.1- $K_D$ et $K_A$ , méthode de Saint-Flour et Papirer . . . . .	66
IV.2.2- $AN_S$ et $DN_S$ nombre accepteur et donneur de Scheiber . . . . .	67
<b>V- PARTIE EXPERIMENTALE . . . . .</b>	<b>68</b>
V.1- APPAREILLAGE . . . . .	68
V.2- REMPLISSAGE ET CONDITIONNEMENT DES COLONNES . . . . .	68
V.3- SONDAS UTILISEES . . . . .	68
V.4- CONDITIONS OPERATOIRES . . . . .	69
<b>VI- RESULTATS ET DISCUSSIONS . . . . .</b>	<b>70</b>
VI.1- EVALUATION DE $\gamma_s^d$ ET $\Delta G^{AB}$ . . . . .	70
VI.1.1- adsorption des sondes . . . . .	70
VI.1.1.1- n- alcanes . . . . .	70
VI.1.1.2- Sondes polaires . . . . .	72
VI.1.2- Détermination de $\gamma_s^d$ , $K_D$ et $K_A$ . . . . .	78
<b>VII- CONCLUSION . . . . .</b>	<b>85</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	<b>86</b>
<b>CONCLUSION GENERALE . . . . .</b>	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	<b>91</b>



***INTRODUCTION  
GENERALE***

Les matériaux chromatographiques sont en général des supports poreux naturels à base de diatomite ou artificiels. Du fait de leur grande porosité, les diatomites sont le siège d'adsorptions spécifique et non spécifique. L'adsorption spécifique dépend de la concentration en silanols de surface et d'autres sites représentés par les impuretés minérales.

En chromatographie gaz-liquide, l'adsorption sur les différents supports joue un rôle non négligeable sur la rétention des solutés. L'activité du support diatomite s'est avérée particulièrement importante dans le cas de solutés oxygénés et de phases stationnaires apolaires.

Ce problème s'est amplifié avec le développement de la technique en particulier avec l'amélioration de la sensibilité des détecteurs. Pour désactiver la surface du support, on lui fait subir en général ; un traitement de silanisation qui permet dans certains cas une réduction de 70 à 80% de son activité.

Le traitement le plus efficace consiste à laver préalablement à l'acide le support afin d'éliminer les sites actifs dus aux impuretés minérales puis de faire réagir le support avec le PEG400.

Le polyéthylène glycol 400 fortement polaire et basique diminue l'activité du support notamment pour des solutés polaires. Ainsi le PEG interagit avec les sites à caractère acide du support, interdisant de ce fait l'accès aux solutés capables de former des liaisons hydrogène.

D'une façon générale, les supports diatomites sont plus appropriés pour les solutés hydrocarbonés. Pour les composés polaires, il est préférable d'utiliser des supports diatomites silanisés particulièrement si la phase stationnaire est apolaire.

La répartition uniforme de celle-ci sur le support est en réalité impossible à obtenir sauf pour des taux d'imprégnation extrêmement faibles.

Les phases stationnaires les plus couramment utilisées sont le polyméthylsilicone pour la phase apolaire et le polyéthylène glycol pour la phase polaire.

Les propriétés remarquables de gels de silice couplées aux groupements silanols réactifs constituent le matériau de base pour la synthèse des phases stationnaires greffées. La plupart des analyses effectuées en chromatographie en phase liquide utilisent des silices greffées de chaînes alkyles et plus particulièrement octadécyles.

Au début des années 1990, Pawliszyr [1] a introduit la technique de micro-extraction sur phase solide (S.P.M.E) pour préconcentrer des polluants à partir d'échantillons aqueux ou gazeux. Elle consiste en l'utilisation d'une fibre de silice recouverte d'un film de polymère comme adsorbant. La nature du polymère est choisie en fonction de celle des solutés : le polyméthylsiloxane est utilisé pour les composés non polaires et le carbowax pour les composés les plus polaires.



“La valorisation” d’une diatomite algérienne en vue d’être utilisée comme matériau chromatographique et ce aussi bien en analyse qu’en préparation de l’échantillon passe par l’étude des propriétés physico-chimiques de surface.

Dans ce travail, une diatomite provenant de l’ouest algérien a été modifiée en surface par revêtement de polymère et greffage chimique.

Les propriétés de surface telles que la composition chimique et les paramètres énergétiques ont été étudiés par spectroscopie et chromatographie en phase gazeuse.

Le premier chapitre décrit l’origine, la nature et les propriétés physico-chimiques de surface des matériaux chromatographiques en insistant sur le rôle de la diatomite qui est le composant de base.

La préparation et les caractérisations chimiques par analyse élémentaire et spectroscopie des différentes diatomites modifiées font l’objet du deuxième chapitre. La composition chimique de surface ayant été déterminée par spectroscopie de photoélectrons X, l’étude de cette technique a été largement illustrée dans ce chapitre.

Le troisième chapitre renferme l’étude des propriétés énergétiques de surface par la méthode de chromatographie en phase gazeuse inverse. Avant de présenter les résultats obtenus au moyen de cette technique et de leur donner une interprétation, il a été jugé utile de décrire son utilisation et les paramètres qui peuvent en être dégagés.

*CHAPITRE I*

*GENERALITES SUR LES  
DIATOMITES*



## Chapitre I

## I- INTRODUCTION

Les diatomites sont encore connues sous les noms de "farine fossile", "farine de montagne", "terre à infusoires", "tripoli" et "kielselghur".

Elles sont formées essentiellement par l'accumulation de tests ou frustules de diatomées (Bacillariophycées), algues unicellulaire siliceuses [2]. Les diatomites naturelles sont des roches blanches, grises, verdâtres ou jaunâtres, légères (densité voisine de 1), à porosité très élevée et tendres bien que rugueuses au toucher.

Les diatomées vivent aussi bien dans les eaux douces que dans la mer, et il existe à la fois des diatomites lacustres et des diatomites marines. A l'heure actuelle, les boues à diatomées se déposent dans toutes les mers, mais plus particulièrement dans les mers froides et au fond des grandes fosses océaniques [3].

La diatomite est utilisée comme abrasif. A cause de sa forte porosité, Nobel l'employa comme absorbant de la nitroglycérine pour fabriquer la dynamite. Aujourd'hui, on l'utilise surtout en sucrerie, raffinerie, brasserie et industrie pharmaceutique (pénicilline) comme adjuvant de filtration et de clarification.

Lorsque la diatomite est mélangée à l'argile, elle sert à fabriquer des briques calorifuges [4]. Elle est aussi utilisée comme support de phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse par Howard et Martin [5] et Deuel dès 1950. Son emploi a contribué au grand développement de la chromatographie liquide à polarité de phase inversée pour laquelle Halasz et Sebastian ont développé les premières greffes "en brosse" [6].

## II- STRUCTURE DE LA SILICE

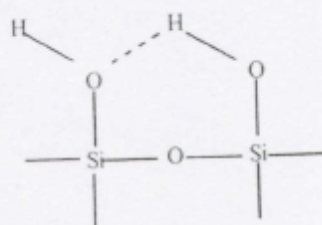
## II.1- CONSTITUTION :

Les diatomites sont constituées essentiellement de silice hydratées ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) associées à des impuretés d'oxydes minéraux (oxydes alcalins et alcalinoterreux, oxydes d'aluminium et de fer...) et d'argiles. La structure des diatomites peut être cristalline ou partiellement amorphe hydratée. Les structures cristallines ont généralement la forme de quartz cristobalite ou tridymite.

Plusieurs types de sites OH se trouvent à la surface.

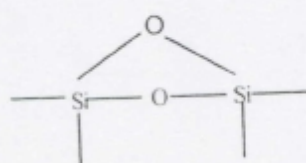
1) Si-OH les silanols libres.

2)



les silanols Liés

3)



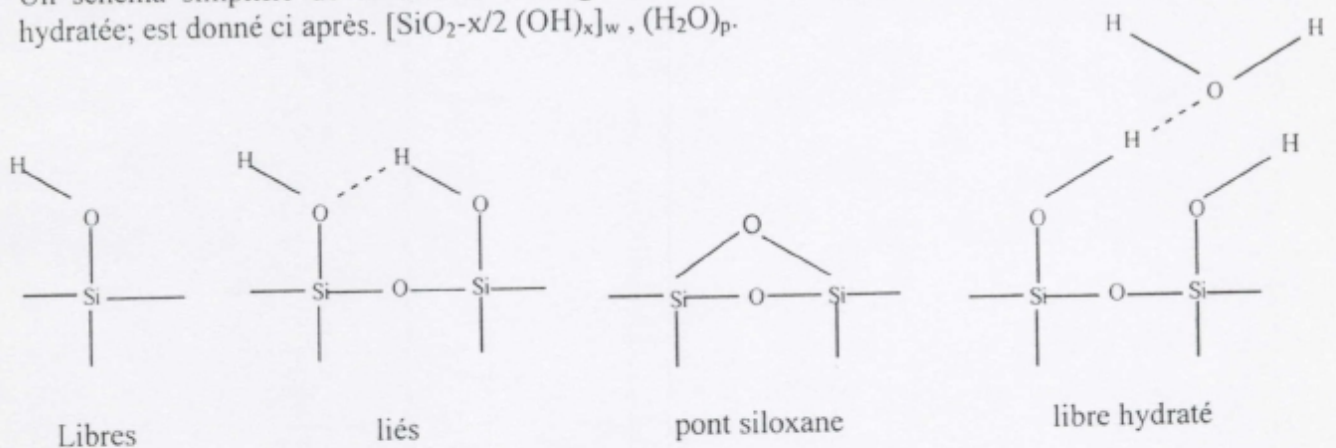
Les siloxanes

Les silices à petits pores ( $\sim 20\text{\AA}$ ) ont une prédominance de groupements de type (2) alors que les silices à larges pores possèdent un plus grand nombre de sites (1), sans doute parce que les grands pores résultent d'un traitement thermique [7].

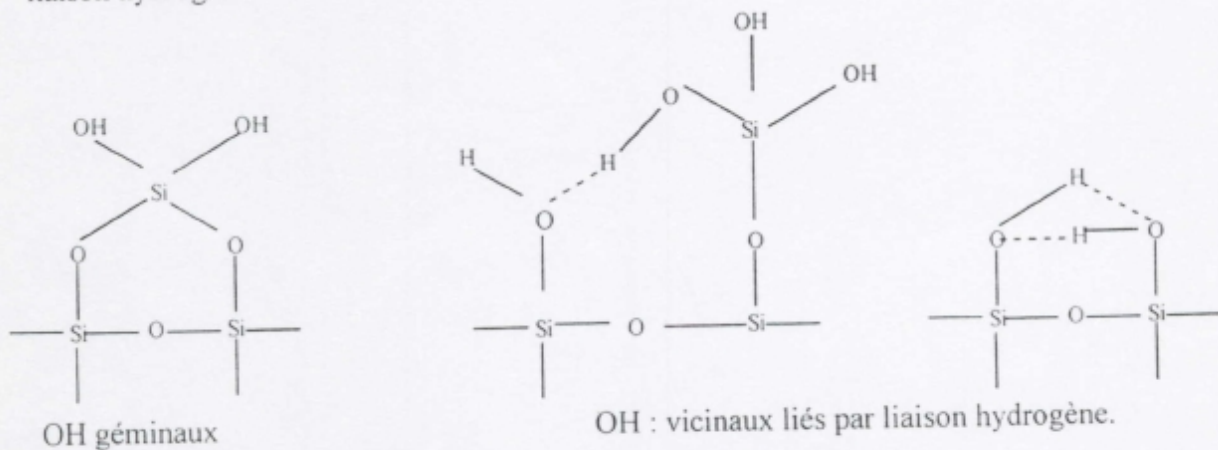
**II.2- GROUPES SILANOLS SUPERFICIELS :**

D'un point de vue chromatographique, trois types de sites participent à des degrés divers au mécanisme de séparation : les groupements silanols libres  $\equiv\text{Si-OH}$  ; les groupements silanols liés par liaison hydrogène et les silanols libres recouverts par une molécule d'eau. Il existe également des groupements siloxane :  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  résultant de la déshydratation de deux silanols voisins. Ils n'interviennent pas en chromatographie.

Un schéma simplifié de la surface d'un gel de silice : silice hydroxylée et plus ou moins hydratée; est donné ci après.  $[\text{SiO}_2-x/2 (\text{OH})_x]_w \cdot (\text{H}_2\text{O})_p$ .



D'autres types de groupements ont été décrits, des OH géminaux ou vicinaux liés par liaison hydrogène.



L'analyse par IR a transformée de fourier, des OH sont regroupés dans le tableau I.1.

**Tableau I.1 : bandes d'absorption des OH déterminées par IR**

Type de OH	Bandes d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
OH libres	3745 ÷ 3750.
OH liés par liaison hydrogène	3540 ÷ 3550.
OH vicinaux	3650 ÷ 3660



Le nombre total de groupements silanol par  $\text{nm}^2$  est le plus souvent voisin de 4,6 pour les gels de silice chromatographiques; mais peut varier entre 2 et 6 selon le traitement thermique préalable [8, 9].

De nombreuses techniques ont été mises en œuvre pour déterminer le nombre et la nature des sites silanols, vu leur importance sur les propriétés de surface. Unger [10, 11] et Kovats [12] en ont regroupés un certain nombre :

- 1- Les méthodes chimiques de dosage des silanols.
- 2- Les méthodes physiques, tels que la spectroscopie infrarouge [13,14,15], l'analyse thermogravimétrique [16,17], les échanges isotopiques [14,10]. D'autres méthodes plus récentes appliquées à l'étude des surfaces superficielles et leurs interactions avec diverses molécules : la spectroscopie RAMAN, la spectroscopie hertzienne, la résonance magnétique nucléaire, la résonance paramagnétique (R.P.E) et la spectroscopie d'électrons Auger (AES), et la spectroscopie de photoélectrons ( XPS, ESCA) [18].

La réactivité des groupements silanols s'explique par le caractère acide faible, ceux ci ont un pKa de 7,2 [19]. De plus, le voisinage d'impuretés métalliques telles que le calcium, sodium,... présentes sur la surface influent sur l'acidité.

Outre les groupements silanols superficiels, fonction chimique commune à toutes les variétés des silices, les diatomites contiennent d'autres sites actifs :

- Les sites basiques comme  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , responsables de l'adsorption de molécules acides.
- Les sites catalytiques constitués par les oxydes d'aluminium et de fer :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [18]

### II.3- ADSORPTION A LA SURFACE DE LA DIATOMITE :

Du fait de leur grande porosité, les diatomites ont un certain pouvoir adsorbant. Deux types d'adsorption peuvent être distingués [20,21] l'adsorption spécifique et l'adsorption non spécifique.

L'adsorption spécifique est observée lorsque l'adsorbat renferme un groupement fonctionnel à haute densité électronique susceptible d'interagir avec les silanols libres de la surface par formation de liaisons hydrogènes (méthanol, eau), de liaisons électrostatiques (aniline), ou d'interactions dipolaires (nitrobenzène, benzonitrile).

Ce type d'adsorption dépendra fortement de la concentration en silanols de surface et d'autres sites actifs représentés par les impuretés minérales.

L'adsorption non spécifique, résultera essentiellement des forces dispersives de surface. Ainsi, contrairement aux hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques s'adsorbent plus fortement (polarisation des électrons  $\pi$  du noyau aromatique) sous l'influence des silanols [21].

## III- LE SUPPORT CHROMATOGRAPHIQUE

### III.1- PROPRIÉTÉ DU SUPPORT CHROMATOGRAPHIQUE :

Dans un chromatographe, la colonne est le cerveau et elle est remplie d'un support sur lequel est déposé un liquide non volatil constituant la phase stationnaire. Les supports dérivés de diatomites sont couramment utilisés.

En chromatographie gaz-liquide, pour obtenir des colonnes performantes, il faut que l'équilibre soit obtenu rapidement entre la phase gazeuse et la phase stationnaire, autrement dit il faut que le film de phase stationnaire sur le support soit fin, stable et uniforme et présente ainsi une grande surface de contact avec le gaz vecteur .



L'obtention d'un film mince impose d'utiliser un support de surface spécifique assez grande : 0,5 à 4 m<sup>2</sup>/g pour les diatomites.

Le support chromatographique doit répondre à certaines caractéristiques de granulométrie, de porosité, de densité apparente et de friabilité. La granulométrie doit être faible et resserrée.

La quantité de phase stationnaire présente dans la colonne ne dépend pas seulement du taux d'imprégnation mais aussi de la masse de support imprégné que l'on peut mettre dans la colonne, donc de la densité apparente du support. Guiochon [23] a déterminé la densité apparente de différents remplissages de colonne.

La surface spécifique, rapportée à 1g de support, n'a pas la même signification selon qu'il s'agit d'un support non poreux ou d'un support poreux : en effet, pour un support non poreux, la surface spécifique représente la surface externe ; tandis que pour un support poreux elle se décompose en une surface externe semblable à celle d'un support non poreux et une surface interne constituée par la surface interne des pores. Ces surfaces spécifiques ne peuvent être obtenues facilement qu'avec des matériaux poreux, mais ces pores doivent être relativement gros et d'une distribution uniforme. Outre les supports poreux naturels à base de diatomites, il existe des supports poreux artificiels.

Pour l'analyse des substances polaires facilement adsorbables ou des substances fragiles, il faut que le support n'ait pas de propriétés adsorbant ou catalytique.

Depuis plusieurs années, on sait qu'en chromatographie liquide-gaz, l'adsorption sur les différents supports joue un rôle non négligeable sur la rétention des solutés. James et Martin [24] sont les premiers à s'être penchés sur le problème. Un support est dit "inerte" s'il n'interagit pas avec le soluté, c'est à dire s'il ne donne aucune contribution au volume de rétention. Le cas idéal qui permettrait des études thermodynamiques de la phase liquide uniquement, n'est malheureusement jamais réalisé en pratique. Le problème lié au support a toujours existé, mais s'est amplifié avec le développement de la technique chromatographique, en particulier avec l'amélioration de la sensibilité des détecteurs, permettant la détection de très faibles quantités de soluté.

On a en effet remarqué que l'activité du support entraînait, à faibles concentrations, la formation de pics traînants et une augmentation des temps de rétention. Le phénomène s'est également confirmé avec l'étude de composés polaires qui contrairement aux alcanes largement étudiés auparavant donnent d'importantes traînées. Kwantes et Rijnders [25] ont étudié des sondes polaires et non polaires sur des phases liquides polaires et non polaires. L'activité du support diatomite s'est avérée particulièrement importante dans le cas de solutés oxygénés, et de phases stationnaires apolaires (hexadécane)



Tableau I.2 : comparaison des principales propriétés de supports à base de diatomite [38].

	Densité apparente g/ml	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	Surface spécifique m <sup>2</sup> /ml		
Type De Support	le poids de phase stationnaire dans la colonne est proportionnel à la densité apparente, à taux d'imprégnation égal.	la quantité de phase stationnaire admissible par le support est proportionnelle à la surface spécifique en (m <sup>2</sup> /g)	l'adsorption par la colonne est proportionnelle à la surface spécifique en (m <sup>2</sup> /ml) à adsorptivité égale.	PH	Taux Maxi % de Phase
W	0,24	1	0,29	8,5	15
P	0,47	4	1,88	6,5	30
A	0,48	2,7	1,33	7,1	25
G	0,58	0,5	0,29	8,5	7

La diatomite W, une petite quantité de carbonate de sodium est ajouté à la diatomite broyée et est calcinée à plus de 900°C.

La diatomite P, est préparée en ajoutant une petite quantité d'argile comme liant à la diatomite broyée. Une cuisson à près de 1000°C agglomère les particules de diatomées par fusion partielle.

La diatomite A et la diatomite G, sont à base de diatomites préparés à l'aide de flux (fondant) [26].

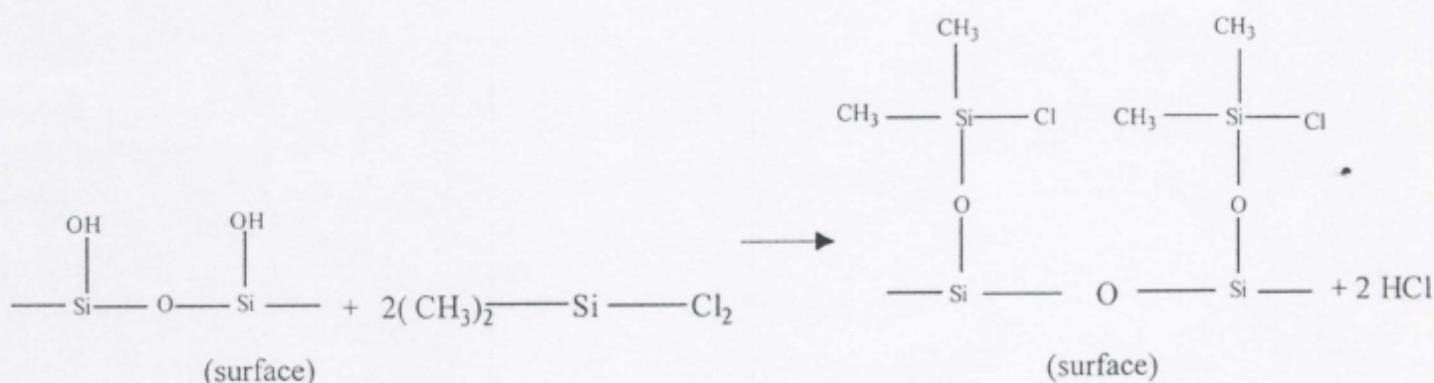
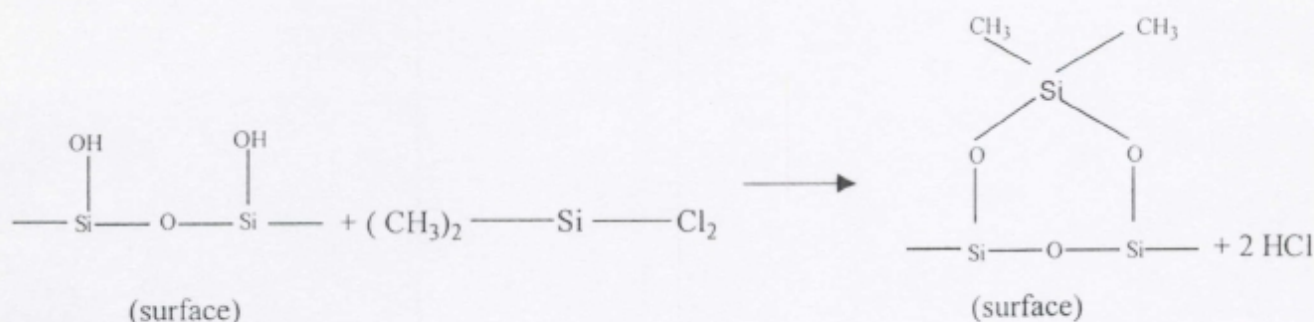
### III.2- DESACTIVATION :

Un support à base de silice n'est pas complètement désactivé. Néanmoins, des améliorations très spectaculaires sont observées après différents traitements :

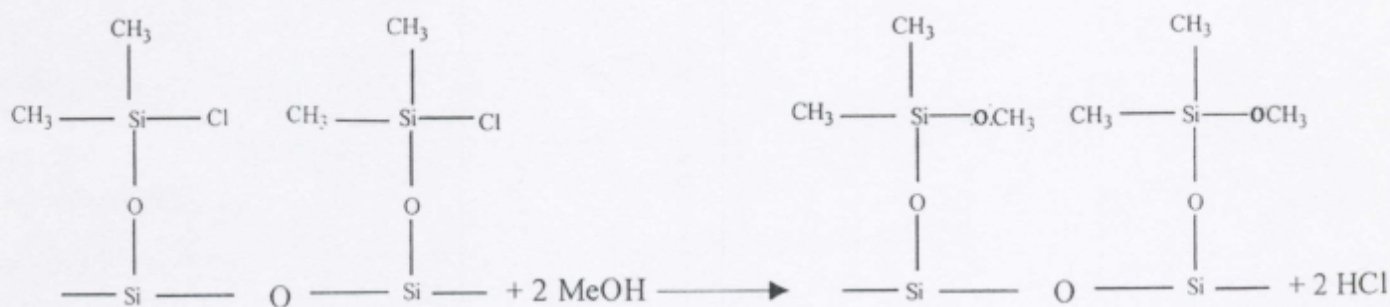
- Elimination des fines.
- Elimination des métaux par lavage acide (ou basique)
- Silanisation,
- Modification ( saturation des OH ) par cuisson de polyéthylène-glycol.

La silanisation de la surface du support [27,28] permet dans certains cas, une réduction de 70 à 80% de son activité. Le traitement le plus efficace [29] comporte deux étapes. Un premier lavage à l'acide permet l'élimination de sites actifs dus aux impuretés minérales présentes à la surface du support.

Le traitement au diméthyl chlorosilane (DMCS) a pour effet de désactiver les silanols de surface très polaires. Différentes réactions peuvent être envisagées [30].



Un lavage au méthanol permet alors de remplacer les atomes de chlore du produit de la deuxième réaction par des groupements  $-\text{OCH}_3$  [31].



Le méthanol permet également d'éliminer l'acide chlorhydrique formé lors du traitement au DMCS.

A titre indicatif, l'enthalpie libre d'adsorption d'un groupe méthylène ( $\Delta G^{\text{CH}_2}$ ) sur la silice à 60°C est d'environ 3,4 kJ/mol [31] alors qu'elle n'est que de 2,5 kJ/mol pour la diatomite à 35°C. Etant donné que  $\Delta G^{\text{CH}_2}$  augmente quand la température diminue, il est clair que la silice est nettement plus adsorbante vis à vis des n-alcanes (ou d'un groupe méthylène) à 35°C, ce qui reflète bien l'effet désactivant de la silanisation de la diatomite.

Scholtz et Brandt [32] et Urone et al [27] ont étudié l'influence du support en fonction du taux d'imprégnation. Contrairement au squalane (phase apolaire), le polyéthylène glycol 400 (PEG 400), fortement polaire et basique [33], diminue l'activité du support, notamment pour des solutés polaires. D'après Scholtz et Brandt [32], les supports diatomites possèdent deux types de sites : d'une part, les groupements Si-O-Si et Si-OH capables de former



des liaisons hydrogène (liaisons H) avec le soluté, d'autre part, le sites développant des interactions dipolaires ou dispersives. Ainsi, le PEG interagit avec les sites à caractère acide du support, interdisant de ce fait l'accès aux solutés capables de former des liaisons H. Au contraire, des phases liquides fortement polaires, mais incapables de former des liaisons H n'entraînent aucune désactivation du support. Ceci montre que les caractères polaires du support et de la phase stationnaire ne permettent pas, à eux seuls, de prédire la diffusion de sondes vers l'interface diatomite - phase stationnaire. Il faut également tenir compte des caractères acide - basique des composants du système ( support - phase stationnaire - soluté).

L'activité du support dépend à la fois de la phase stationnaire et du soluté. D'une façon générale, les supports diatomites sont plus appropriés pour les solutés hydrocarbonés. En ce qui concerne l'étude de composés polaires, notamment donnant des liaison H, il est préférable d'utiliser des supports diatomites silanisés ou des supports téflonés, surtout si la phase liquide est apolaire. Cependant, de tels supports ne sont pas toujours bien mouillés par les phases chromatographiques liquides couramment utilisées [34,35,36]. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la différence de polarité entre le support et la phase liquide est grande.

#### IV- LA PHASE STATIONNAIRE

##### IV.1- PROPRIETES PRINCIPALES :

La phase stationnaire doit offrir une affinité différente aux divers composants de l'échantillon de telle façon qu'ils soient séparés à leur arrivée au détecteur. La répartition uniforme de la phase stationnaire sur le support est en réalité impossible à obtenir sauf pour des taux d'imprégnation extrêmement faibles. Quand le taux d'imprégnation est supérieur à quelques pour cent, la phase stationnaire est répartie entre un film de quelques épaisseurs moléculaires et un condensat capillaire majoritaire.

Le succès de la séparation dépend pour une grande part du choix de la phase stationnaire. Les principales propriétés qui doivent être examinées pour le choix de la phase stationnaire sont : L'inertie chimique, les limites de température, la polarité, la phase stationnaire ne doit pas réagir chimiquement avec les substances analysées. Elle doit aussi présenter une bonne stabilité sur le support. L'échange entre soluté et solvant ne peut être rapide que si la phase stationnaire est liquide. Pour chaque phase, il existe donc une température minimale d'emploi et une température maximale d'emploi.

##### IV.2- POLARITE :

Sur une phase stationnaire non polaire, des solutés non polaires sont élués dans l'ordre de leur point d'ébullition, puis que les forces de dispersion entre le soluté et le solvant sont du même ordre que celles des molécules du soluté entre elles.

Sur une phase stationnaire non polaire, les solutés polaires sont élués beaucoup plus rapidement que les solutés non polaires de même point d'ébullition, car les forces d'orientation, d'attraction ou les interactions dipôle-dipôle entre les molécules du soluté polaire s'annulent par dissolution dans un solvant non polaire [37].

Sur une phase polaire, comme le PEG 20.M, les composants d'une série homologue sortent également dans l'ordre de leur point d'ébullition.

Les solutés non polaires sont mal solubilisés donc peu retenus, tandis que les solutés polaires très solubles sont très retenus et sont élués après les solutés apolaires de même point d'ébullition.

## IV.2.1- Echelle de polarité :

## IV.2.1.1- Constantes De Mc Reynolds :

En 1970, Mc Reynolds [38] a proposé de remplacer trois des cinq substances témoins par leur homologue supérieur, afin d'obtenir des indices de rétention plus élevés. Il a proposé d'ajouter cinq substances témoins supplémentaires, pour caractériser complètement les phases stationnaires et a enfin supprimé la division par 100 de l'incrément d'indice de rétention  $\Delta I$  ( pour un composé donné,  $\Delta I$  est la différence entre l'indice de rétention sur la phase et l'indice de rétention sur le squalane).

$X' = \Delta I$  du benzène sur la phase = I du benzène sur la phase - I du benzène sur squalane.

Les indices de rétention étant mesurés à la même température.

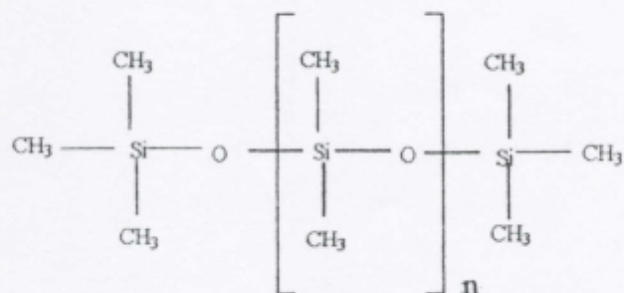
Tableau I.3 : Constantes de Mc Reynolds pour les principales phases stationnaires [40].

PHASE STATIONNAIRE	VALEURS DE $\Delta I^*$					$\sum \Delta I^*$
	X' Benzène	Y' 1-butanol	Z' methyl-propylcétone	U' nitropropane	S' pyridine	
Squalane	0	0	0	0	0	0
Apiezon L	32	22	15	32	42	143
SE30	15	53	44	64	41	217
OV1	16	55	44	65	42	227
XE60	204	381	340	493	367	1780
Carbowax 20 M	322	536	368	572	510	2.308
Silar 5-CP	219	495	446	637	531	2.428
OV-275	781	1006	885	1177	1089	4.938

(\*) =  $\Delta I$  = différence des indices de rétention sur la phase choisie et sur squalane.

## IV.3- LES PRINCIPALES PHASES STATIONNAIRES :

Les polydiméthyl siloxanes de formule :



sont les phases stationnaires les plus couramment utilisées à cause de leur gamme de température d'emploi très étendue.

Leur polarité étant très faible, la séparation de composés d'une série homologue se fait pratiquement d'après les points d'ébullition. La température d'utilisation est de 30 à 350°C.



Parmi, les phases stationnaires polaires : le carbowax 20M qui est le polyéthylène glycol de poids moléculaires moyen compris entre 15.000 et 20.000, est le plus répandu. Sa formule  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  et sa température limite d'utilisation est de  $230^\circ\text{C}$ . Les carbowax sont particulièrement sensibles aux traces d'oxygène dans le gaz vecteur et il est indispensable d'utiliser des gaz de pureté "U". D'autres carbowax de poids moléculaires plus faibles ( carbowax 1540, PEG1000, carbowax 600, carbowax 400.....) ont des polarités croissantes en fonction de la diminution du poids moléculaires et des températures d'emploi plus basses. On les utilise comme désactivant des supports (AUE) [39]. Le carbowax 400 retardent les composés aromatiques et de ce fait possède une sélectivité extrême pour ces espèces.

## V- GREFFAGE DES SILICES

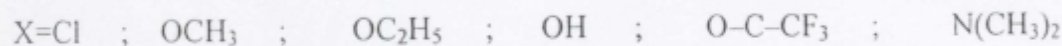
Les propriétés remarquables des gels de silice jointes au fait que les groupements silanol  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  sont réactifs font qu'ils constituent le matériau de base pour la synthèse des phases stationnaires greffées. Leur limitation est la solubilité de la silice en milieu alcalin ( $\text{pH}>7$  ou  $8$ ) qui leur fait alors préférer des gels de polymères de type styrène-divinylbenzène.

### V.1- DIFFERENTS TYPES DE GREFFAGE :

De nombreuses méthodes de greffage ont été proposées et on en distingue quatre types selon la nature des liaisons entre les greffes et le gel de silice.



Les trois premières présentent l'inconvénient d'être hydrolysables en milieu aqueux ou hydroalcoolique. Actuellement la méthode de greffage la plus utilisée consiste à faire réagir un silane possédant une fonction réactive X sur les groupements silanols de la silice selon le schéma ci-après :



Ces supports chromatographiques sont stables thermiquement et difficilement hydrolysables dans le domaine de pH compris entre 2 et 7 [40,41,42,43].

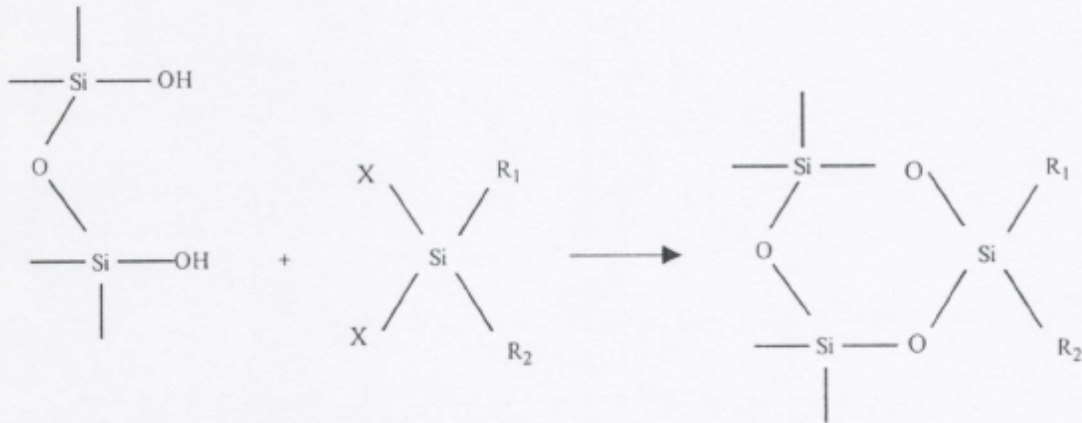
### V.2- REACTION DE SILANISATION :

Selon que l'on utilise un silane mono, di ou trifonctionnel; le greffage peut avoir lieu selon le schéma suivant :

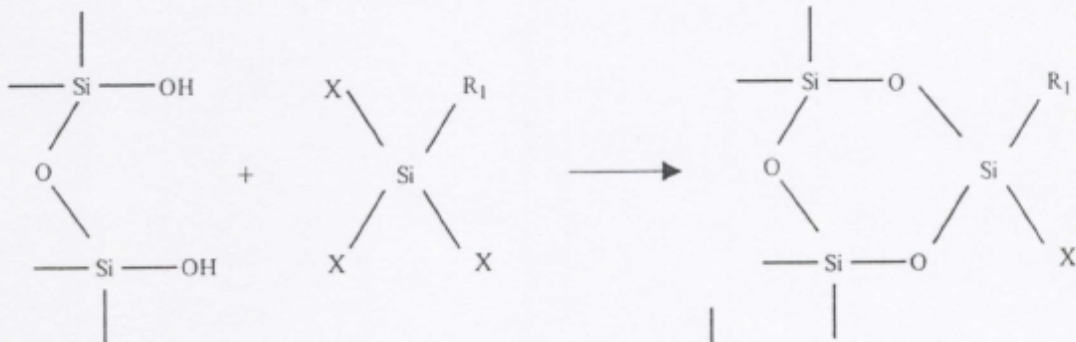
Silane monofonctionnel :



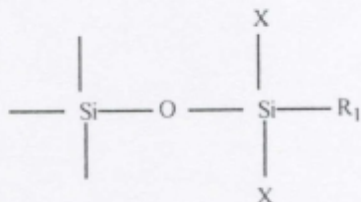
Silane difonctionnel



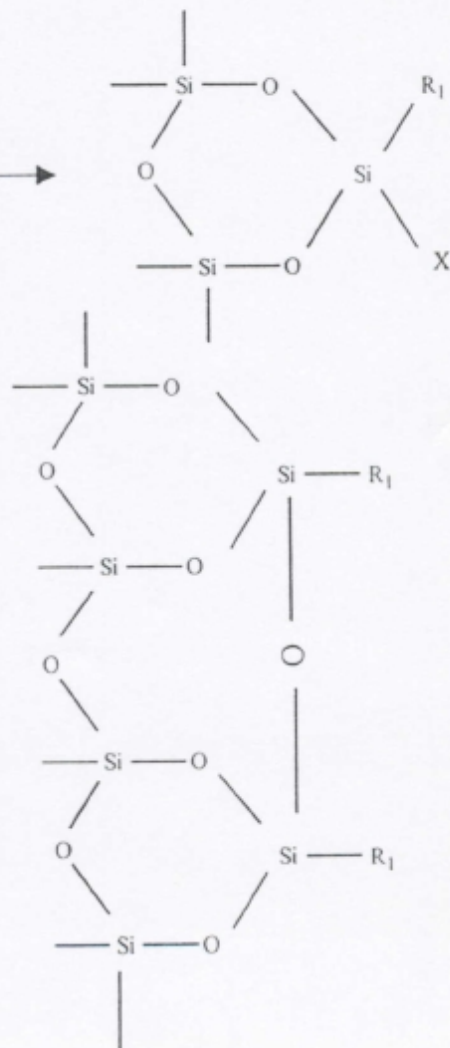
Silane trifonctionnel



Ou



Ou





## Chapitre I

X = Cl ; CH<sub>3</sub>O ; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O ; .....

Avec un silane di ou trifonctionnel, on ne peut avoir pour des raisons stériques qu'une ou deux liaisons  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , le ou les deux groupements X résiduels étant ensuite hydrolysés et remplacés par des groupements OH. Il y a alors un très fort risque de polymérisation, lors de la synthèse, en présence d'humidité. Seule l'utilisation de réactifs monofonctionnels permet d'obtenir une phase monomère "de type brosse" ayant une structure bien définie.

### V.3- PROPRIETES DES SILICES GREFFEES :

La reproductibilité des séparations effectuées sur silices greffées dépend de la reproductibilité du greffage de la phase stationnaire.

Les propriétés de ces phases qui doivent être connues sont :

- i) La nature du greffon, la longueur et le type de chaîne alkyle greffée (linéaire ou ramifiée).
- ii) La concentration en greffon par unité de surface (ou de masse) de la silice greffée, souvent appelée : "densité ou taux de greffage".
- iii) La pureté des greffons, éventuellement contaminée par les impuretés du réactif de greffage ou par des réactions secondaires, en particulier des polymérisations.
- iiii) La nature de la greffe, c'est à dire le fait qu'elle soit liée à la silice par un, deux ou trois (improbable) ponts siloxane.

La densité du greffage des produits commerciaux varie de 2,4 à 4,1 micromoles/m<sup>2</sup>, soit 30 à 50% des OH disponibles. Parmi les nombreux paramètres qui influent sur le taux de greffage, on peut noter, la nature de la fonction réactive X, la nature du solvant et de la température de réaction [44].

### V.4- CARACTERISATION DES MATERIAUX GREFFES :

#### V.4.1- Caractéristique qualitative :

##### V.4.1.1 - Méthodes Chimiques :

- a) Pyrolyse : Les greffons arrachés de la silice sont analysés par ailleurs (spectrométrie de masse ou GCMS). Cette technique permettrait de distinguer un greffage monomère d'un greffage polymère.
- b) Attaque alcaline : c'est une technique facile donnant des alkylsilanols ou silanediols. Des réactifs de dérivation, en particulier le triméthylsilylimidazole, permettent une analyse complète par CPG des produits de l'attaque.
- c) Attaque fluorhydrique : Cette attaque à froid est spécifique et modifie moins les chaînes des greffons. Au laboratoire, à la silice pure dans un petit tube en plastique muni d'un bouchon, sont ajoutés l'acide fluorhydrique à 40% additionné d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et quelques millilitres d'heptane contenant un étalon interne. Après attaque de la silice, la phase heptanique est injectée directement dans le chromatographe. Il est ainsi possible d'analyser les greffes mono- fonctionnelles et de déceler les di- et dans certaine mesure les tri- fonctionnelles.

**V.4.1.2 - Méthodes Physiques :**

- a) Spectrométrie infrarouge : c'est une méthode de choix pour l'identification des fonctions présentes sur les greffons. Une bonne sensibilité est nécessaire, d'où l'importance de la spectrométrie avec transformée de fourrier. Il faut noter aussi certaines publications sur l'emploi de la spectrométrie photo acoustique bien adaptée aux milieux poreux.
- b) R.M.N : c'est la R.M.N du solide qui apporte une information exploitable. Cette technique conduit à des spectres du proton ou du  $^{13}\text{C}$  ou du  $^{29}\text{Si}$ , de haute résolution. Mais c'est une technique lourde et surtout très coûteuse.
- c) Autres méthodes : d'autres méthodes ont été développées pour étudier les interactions entre les greffons, leur état physique ou l'hétérogénéité du greffage ; fluorescence, analyse calorimétrique différentielle, thermogravimétrie.

**V.4.1.3 - Analyse des hydroxyles :**

Auparavant c'est l'infrarouge qui a permis de distinguer les différents types de silanols présents sur une silice. Maintenant la RMN du  $^{29}\text{Si}$  permet de distinguer les silanols isolés et les silanols geminés.

**V.4.2- Caractérisation quantitative :****V.4.2.1- Taux de greffage par le pourcentage de carbone :**

Cette mesure du taux de greffage n'est valable que lorsque l'on connaît avec précision la nature du greffon et que ce dernier soit unique. Il importe également que la silice de départ soit exempte de carbone.

**V.4.2.2- Taux de greffage par attaque HF :**

Les greffons sont transformés en fluosilanes. Les monofluosilanes sont des composés peu réactifs très différents des monochlorosilanes. Ils sont stables en milieu acide aqueux et faciles à chromatographier de façon quantitative. La difficulté vient de ce qu'il en va autrement des difluo et surtout des trifluosilanes pour l'estimation desquels il faut faire intervenir le pourcentage de carbone.

**V.4.2.3- Dosage des hydroxyles :**

Il est possible de distinguer trois groupes de méthodes :

- Une simple mesure d'acidité en milieu non aqueux.
- L'emploi de réactifs spécifiques des hydrogènes mobiles : chlorosilane organométalliques, loranes etc .... Au laboratoire l'emploi du méthyllithium donne de très bons résultats par dosage chromatographique du mélange dégagé avec détecteurs catharométrique.
- L'échange isotopique a pour avantage de permettre la mesure des silanols accessibles dans les conditions de l'analyse.



## V.5- COMPORTEMENT CHROMATOGRAPHIQUE DES SILICES A GREFFES ALKYLES :

En raison de leur mode-même de fabrication, les silices à greffes alkyles possèdent une structure de surface hétérogène comportant :

- \* Les groupements fonctionnels alkyles
- \* Les groupements silanols secondaires (dans le cas de l'utilisation de réactifs di- ou trifonctionnels)
- \* Des groupements triméthylsilyl si la silice a subi un traitement ultérieur de post silanisation "end capping"

Toute molécule de soluté possédant un ou plusieurs groupements polaires pourra alors interagir avec la surface greffée :

- \* Par interactions hydrophobes avec les greffes hydrocarbonées.
- \* Par interactions polaires "silanophiles" avec les groupements silanols.

Un modèle de rétention mixte a été proposé par Horvath [45,46]; la rétention globale  $K'$  d'un soluté polaire est la somme de deux contributions à la rétention :

$$K' = \underbrace{K'_1}_{\text{interactions solvophobes}} + \underbrace{K'_2}_{\text{interactions silanophiles}}$$

$K'_2$  résulte des interactions silanophiles avec les groupements Si-OH de surface à caractère acide ( $pK_a \approx 7$ ); la contribution de  $K'_2$  à la rétention sera d'autant plus importante : - que le soluté est plus basique, - que les hydroxyles de surface sont plus nombreux et/ou plus accessibles. On observe alors le plus souvent des pics très retenus et/ou déformés.

Diverses solutions ont été proposées pour tenter de pallier ces inconvénients :

- 1) une réaction de post-silanisation ou "end capping" qui diminue mais n'élimine pas les silanols résiduels de surface.
- 2) L'utilisation d'additifs cationiques (agents masquants) dans la phase mobile, le but recherché étant que ces cations interagissent préférentiellement avec les OH résiduels. Le "masquage" des OH résiduels vis à vis des molécules de solutés peut être obtenu à partir : - de cations minéraux, - de cations aminés à courte chaîne alkyle.
- 3) La synthèse de nouvelles phases stationnaires à matrice polymérique.

Dans certains cas, la diminution (consécutive à l'utilisation d'agents masquants) voire l'élimination de  $K'_2$  dans la rétention à une nette détérioration de la sélectivité.

D'autres solutions devront alors être recherchées.

- Utilisation de phase stationnaires à greffes polaires.
- Utilisation de phases stationnaires à greffes spécifiques.
- Synthèse de phases stationnaires possédant de faibles concentrations d'OH en surface, pour la chromatographie des produits basiques (silice RP Select B de Merck) [47].

## VI- CARACTERISATION DE LA DIATOMITE DE L'OUEST ALGERIEN

## VI.1.1- Caractéristiques essentielles de quelques diatomites commerciales [18] :

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques de quelques diatomites commerciales

Propriétés \ Diatomites	(1)	(2)	(3)	(4)
SiO <sub>2</sub>	89,0	87,5	86,0	91,5
AlO <sub>3</sub>	3,5	4,3	2,8	1,6
FeO <sub>3</sub>	0,9	2,9	4,7	2,5
CaO	1,1	1,9	0,6	4,4
Na <sub>2</sub> O , K <sub>2</sub> O	0,8	0,8	0,7	1,9
surface spécifique S (m <sup>2</sup> /g)	19,2	13,0	16,1	3,0
PH densité apparente	7,0	6,9	7,0	9,5
Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,228	0,255	0,201	0,200

(1) d'origine américaine, (USA)

(2) d'origine française

(3) d'origine allemande

(4) d'origine espagnole

## VI.1.2- Analyse de la composition chimique d'une diatomite :

Il ressort des valeurs de la composition chimique, que la diatomite naturelle est composée essentiellement de silice avec des impuretés de types CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, . . .

Tableau I.5 : Analyse élémentaire d'une diatomite naturelle [18]

Composition Chimique %	Diatomite naturelle (Kant)
SiO <sub>2</sub>	67,32
CaCO <sub>3</sub>	19,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,63
MgO	1,32
K <sub>2</sub> O	0,75
Na <sub>2</sub> O	1,12
TiO <sub>2</sub>	0,17
H <sub>2</sub> O	5,63



VI.1.3- Les résultats de l'analyse physico-chimique, ont été rassemblés dans le tableau I.6. :

Tableau I.6 : Analyse physico-chimique de la diatomite naturelle [18]

Caractéristiques types	Diatomite naturelle
Couleur	Blanc – jaunâtre
PH	7,9
Surface spécifique S, ( m <sup>2</sup> /g)	22
Densité apparente, $\zeta_{Hg}$ , ( g/cm <sup>3</sup> )	0,612
Densité réelle, $\zeta_{He}$ , ( g/cm <sup>3</sup> )	2,1461
Densité poreux, $\nu_p$ , ( g/cm <sup>3</sup> )	1.168
Pt, %	71,48
Classification BET	Macropores

VI.1.4- Analyse par diffractométrie aux RX, de la diatomite naturelle et traitée à l'acide HCl [18] :

Cette analyse a montré que la diatomite naturelle renferme trois phases cristallines, SiO<sub>2</sub> sous forme de quartz, CaCO<sub>3</sub> sous forme de calcite et de dolomite, et SiO<sub>2</sub> amorphe. Après traitement intense par HCl, on observe la disparition des raies correspondantes aux carbonates de calcium.

VI.1.5- Analyse par spectroscopie IR, de la diatomite naturelle et traitée à l'acide HCl [18] :

Les différentes vibrations de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont présentes sur le spectre à 713 cm<sup>-1</sup>, 876,5 cm<sup>-1</sup>, 2515,2 cm<sup>-1</sup>, et surtout à 1456 cm<sup>-1</sup>. Les bandes d'absorption de Si-O et O-H à 463 cm<sup>-1</sup>, 803,2 cm<sup>-1</sup>, 1102,2 cm<sup>-1</sup>, ainsi que l'eau physiosorbée à 3620 cm<sup>-1</sup>, Sur l'échantillon traitée à l'acide, les bandes d'absorption de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont absentes. Seules, les bandes d'absorption de SiO<sub>2</sub> figurent sur le spectre.

Tableau I.7 : Valeurs de composantes dispersives à l'énergie libre d'adsorption [18]

Matériaux	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ], T= 80° C	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ], T= 20° C
Diatomite naturelle	107	120
Diatomite (traitement modéré)	120	129
Diatomite (traitement intense)	88	96.1

## VI.2- CARACTERISATIONS PAR XPS ET PAR IGC :

Les applications de la diatomite font souvent intervenir les propriétés physico-chimiques de surface. Parmi celles-ci, les propriétés thermodynamiques sont d'une grande importance et interviennent dans les phénomènes d'adhésion.

Dans ce domaine, l'examen de la chimie de surface constitue une étape préliminaire indispensable à la caractérisation du matériau.

Parmi, les méthodes qui existent pour caractériser la surface des solides, on peut citer : l'électron spectroscopy for chemical analysis (ESCA), ou spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), secondary ion mass spectroscopy (ISS/SISM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (T.E.M), scanning tunneling microscopy (STM) et la chromatographie en phase gazeuse inverse (C.P.G.I.).

Hamdi [18], a déterminé les paramètres énergétiques de surface à partir d'échantillons de diatomite par la technique de C.P.G inverse ou I.G.C, méthode bien adaptée à la caractérisation des matériaux divisés (Tableau I.7).

D'une façon générale, les interactions dispersives et spécifiques de l'énergie libre de surface sont étroitement liées à la surface chimique de ces solides. Par ailleurs, il a montré que les propriétés thermodynamiques de la diatomite purifiée se rapproche des silices synthétiques comme les aérosils. Il a particulièrement montré que  $\Delta G_a^\circ$ , variation de l'énergie libre d'adsorption augmente avec la décalcification de la diatomite et que, les interactions spécifiques sont contrôlées principalement par les fonctions chimiques superficielles de  $\text{SiO}_2$ .

## VII- CONCLUSION

La diatomite essentiellement constituée de silice est un matériau de base pour les supports chromatographiques. Les propriétés de rétention des silices modifiées sont étroitement liées à la composition chimique et aux paramètres thermodynamiques de surface de ces dernières. Il est alors important de parfaitement définir les propriétés physico-chimiques de surface des matériaux chromatographiques utilisés.

Parmi les méthodes qui existent dans ce domaine, la spectroscopie électronique "electron spectroscopy for chemical analysis" (ESCA) fournit des informations sur la composition chimique d'une couche superficielle tandis que la chromatographie en phase gazeuses inverse (IGC) permet une caractérisation énergétique de la surface.

L'essentiel de notre travail repose sur l'utilisation de ces deux techniques pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques structurales, morphologiques et énergétiques d'une diatomite de l'ouest algérien.

Notre intérêt s'est porté sur une diatomite imprégnée soit de polyméthylsiloxane de type SE30, soit de polyéthylène glycol (carbowax 400) et sur une diatomite greffée de chaînes octadécyle (C18).

Outre leur utilisation bien connue comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse (CPG), ces deux polymères sont d'actualité dans la microextraction liquide solide (SPME) où ils sont déposés sur une fibre de silice [1, 48].

Dans le chapitre (II) qui suit, nous décrirons la préparation, les principales caractéristiques physico-chimiques et l'étude (XPS) ou (ESCA) des diatomites utilisées.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] LL. Arthur, JB. Pawliszcyz , Anal. Chem., 1990, 62, 2145.
- [2] P. Bellair et Pomerol, éléments de géologie, Paris, 1965, 8<sup>e</sup> éd., 1984.
- [3] Comité des techniciens du pétrole, Essai de nomenclature des roches sédimentaires, Paris, 1961.
- [4] G. Millot, géologie des argiles, Paris, 1964.
- [5] G. A. Howard et A. J. P. Martin Biochem. J., 46 (1952), 532.
- [6] I. Halasaz et I. Sebestian Angew. Chem. Int. Ed.8 (1969), 453.
- [7] D. Morel, thèse doctorat d'état, université Claude Bernard Lyon I, France, 1985.
- [8] J. M. Batker, R.A .C. Gray, J. Chrom. 122, 159, 1976.
- [9] Z. El-Rassi, C. Gonnet et J. L. Rolla, J. Chrom. 125, 179, 1976.
- [10] K. K. Unger. Prous Silica, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [11] K. K. Unger. Anew Chem. Int. Ed., 11 (1972), 267.
- [12] L. Boksanyi, O. Liadon et E. Kovats Adv. And colloid Interface Sci.6 (1976), 95.
- [13] Z. El-Rassi, thèse doctorat d'état, Lyon, 1978.
- [14] P. Versaud, Z. El-Rassi et M. Porthault Analysis 6 (1978), 98.
- [15] A. J. Van Roosmalen et J. C. Mol. J. Phys. Chem., 83 (1979), 2485.
- [16] W. Stöber Kollzzschr. 145 (1956), 17
- [17] J. A. G. Taylor et J ? A. Hockey J. Phys. Chems.70, (1966) 2169.
- [18] B. Hamdi, thèse de doctorat d'état, USTHB ? Alger, Algérie 1998.
- [19] K. Klier, J. M. Shen et Z. C. Zettlemyer, J. Phys. Chem., (1973), 77 (11), 1458.
- [20] H. J. Watmann, Rubber chem. Technol, (1969), 42 (5), 1499.
- [21] W. Hertl et M. L. Hair, J. Phys. Chem., (1968), 72 (13), 4676.
- [22] D. E. Leyden et W. Collins, "Sylated surfaces" Midland Macromolecular Monographs, vol.7, Gordon Breach Sci. Pub. (1978).
- [23] G. Guiochon, considération théoriques sur l'analyse des produits peu volatils par chromatographie en phase gazeuse, Chromaographia, 4, 404, (1971).
- [24] A. T. James et A. J. P. Martin, Biochem.J., 50, 1952, 679.
- [25] A. Kwantes et G. W. A. Rijnders, dans Gas chromatography, Ed. D.H. Desty, Butterworths, London, 1958, 125.
- [26] Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse, publié sous la direction de J. Tranchant par P. Arpino, A. Prévôt, J. Serpinet, J. Ttranchant, A. Vergnol et P. Witier, 4<sup>ème</sup> Ed., Masson, 1995, p.115
- [27] P. Urone, Y. Takahashi et G. H. Kennedy, J. Phys. Chem., 74, 1970 , 2326.
- [28] R. H. Perrett et J. H. Purnell, J. Chromatogr., 7, 1962, 455.
- [29] D. M. Ottenstein, J. Gas Chromatogr., 6, 1968, 129.
- [30] J. Bohemen, S. H. Langer, R. H. Perrett et J. M. Purnell, J. Chem. Soc., 1960, 2444.
- [30] D. M. Ottenstein, J. Gas Chromatogr., 1, 1963, 11. ; D. M. Ottenstein dans Advances in Chromatography, Vol.3, Ed. J.C. Giddings et R.A. Keller, M. Dekker, New York, 1967, 137.
- [31] C. Perruchot, M. M. Chehimi, M. Delamar, S. F. Lascelles et S. P. Armes, J. Colloid Interface Sci., 193, 1997, 190.
- [32] R.G.Scholz et W. W. Brandt, dans gas chromatography , 3<sup>rd</sup> International symposium, Ed. N. Brenner, J. E. Callen et M.D. Weiss, Academic Press, New York, 1962, 7.
- [33] R.J. Good, M. K. Chaudhury et C. J. Van Oss, dans Fundamentals of Adhesion, L. H. Lee (Ed.), Plenum Press, New York, 1991, chap. 4.
- [34] J. R. Conder, Anal. Chem., 43, 1971, 367.
- [35] J. J. Kirkland, dans Gas chromatography, 4<sup>th</sup> International Symposium, Ed. L. Fowler \*,

- Academic Press, New York, 1963, 77.
- [36] J. Serpinet, *Chromatographia*, 8, 1975, 18.
- [37] P.F. Mc Crea et J. H. Purnel, Gas chromatography column systems exhibiting temperature independance of solute retention, *Anal. Chem.*, 41, 1922 (1969).
- [38] W. O. Mc Reynolds, *J. of Chromatogr. Sci.*, 8, 685 (1970).
- [39] F. H. Pollard et C. J. Hardy, Vapour phase chromatography (First International Symposium on Gas Chromatography, London (1956), Ed. D. H. Desty, Butterwarths, 1957, 115.
- [40] K. K. Unger. Porous silica, Elsevier, Amsterdam 1979.
- [41] M. C. Hennion, Thèse de doctorat d'Etat, Paris 1983.
- [42] G. E. Berendsen, Thèse, Eidhoven, 1980.
- [43] K. K. Unger, I. Ber et B. Gallet, *Koll. ZZ. Polym.*, 234 (1969), 1108.
- [44] K. D. Lork, K. K. Unger et J. N. Kinkel, *J. chromatogra.*, 352, 199, 1986.
- [45] K. E. Bij, Cs. Horvath, N. R. Melander et A. Nahum, *J. chromatogra.* (1981) 203, 53.
- [46] K. E. Bij, Cs. Horvath, N. R. Melander et A. Nahum, *J. chromatogra.* (1981) 203, 65.
- [47] M. Khalil, Thèse d'Etat, Lyon 1986.
- [48] V. Pichon, M.C. Hennion, *Analysis*, 1997, p.102.



*CHAPITRE II*

*PREPARATION ET ETUDE PAR XPS  
DES MATERIAUX A BASE DE  
DIATOMITE*

## I- INTRODUCTION

L'XPS est une technique d'analyse de surface dont la profondeur d'analyse est d'environ 10 nm. Elle permet d'obtenir à la fois une composition élémentaire et chimique de la surface. Tous les éléments sont détectés en XPS sauf l'hydrogène et l'hélium. Les éléments détectés émettent des électrons de cœur dont l'énergie de liaison est caractéristique de l'élément. Les énergies de liaison subissent des déplacements de quelques dixièmes d'électron-volt à quelques eV, faibles par rapport à la largeur spectrale totale mais suffisants pour refléter l'environnement chimique de l'élément étudié. On appelle ces décalages des déplacements chimiques. Etant données la faible proportion de polymère déposé par rapport à la masse du support et la profondeur d'analyse de cette technique, on peut s'attendre à ce que l'XPS mette en évidence, de manière directe, les modifications chimiques de surface de la diatomite par imprégnation des polymères.

## II- ETUDE PAR XPS

### II.1- GENERALITES :

L'analyse des surfaces est une discipline relativement jeune. Elle s'est fortement développée depuis le début des années 1970. Les techniques d'analyse des surfaces sont maintenant très nombreuses (environ 50). Certaines restent confidentielles, quelques-unes sont assez répandues et commercialisées.

Le but de toutes ces techniques est de fournir des informations soit sur la morphologie des surfaces (microscopie électronique à balayage) soit sur leur composition chimique. Les matériaux concernés sont très divers : métaux, alliages, polymères, composites, céramiques, catalyseur, etc ....

On cherche à connaître les éléments présents à leur surface, leur état chimique, leur concentration, leur répartition en profondeur (profils de concentrations destinés à mettre en évidence des migrations vers la surface) ou vers l'intérieur (étude de l'interface entre deux matériaux différents). Il est également important de connaître la répartition latérale des constituants de la surface avec la meilleure résolution spatiale possible. Hunnicutt et Harris [1] ont utilisé les techniques d'analyses (XRF) X-Ray fluorescence et (XPS) X-Ray photoelectron spectroscopy pour déterminer la densité des ligands des chloro et bromoalkyles greffés en surface.

L'application de l'XPS pour l'étude des surfaces greffées donne des informations qui se rapportent à la surface externe de la particule de silice. Lorsqu'on compare les informations obtenues par XRF, où la profondeur d'analyse n'est pas limitée, la différence est connue, et est reliée à l'hétérogénéité de la surface de la particule.

Si l'XPS est une technique très bien établie dans le domaine de la science et technologie des polymères [2-5], à notre connaissance, très peu de travaux ont concerné les silices [6] et aucune étude n'a été menée sur des polymères déposés sur des supports chromatographiques [7].



**II.2- SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS, ESCA) :****II.2.1- Appareillage :**

Sur le plan instrumental un spectromètre XPS ressemble à un spectromètre Auger. L'analyseur d'é est généralement un analyseur hémisphérique (concentric hemispherical analyzer, CHA) utilisé dans le mode à énergie constante. Le canon à électrons est remplacé dans un tube à rayons X comportant le plus souvent une double anode (Al et Mg) qui permet d'utiliser les photons Al K (1486,6 eV) et Mg K (1253,6 eV).

Ses sources X ne sont pas rigoureusement monochromatiques puisque Al, K et Mg K sont des doublets (1,2) (largeur de l'ordre de 0,8 eV). Le rayonnement contient d'autre part les doublets 3,4 provenant de transitions similaires d'atomes ionisés. Enfin, il contient un fond continu (Bremsstrahlung) provenant du freinage des électrons qui frappent l'anode.

On peut éliminer ces rayonnements parasites avec un monochromateur qui utilise la réflexion de Bragg sur un cristal de quartz [8].

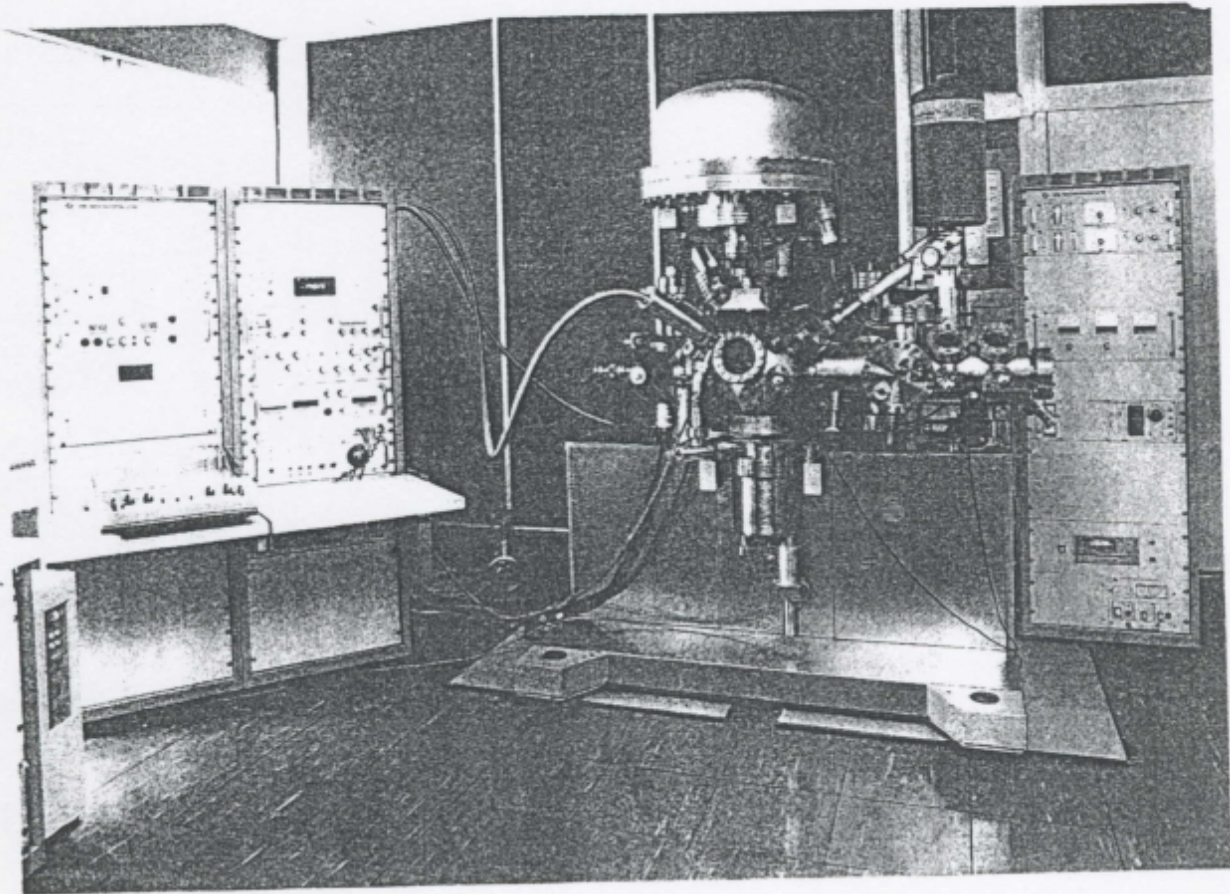


Schéma II.1: Spectromètre XPS

## II.2.2- Identification des éléments en ESCA :

Les énergies de liaison des électrons de cœur sont caractéristiques des éléments. Le tableau suivant donne quelques exemples :

Tableau II.1 : Les énergies de liaisons

Atome	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg
Energie de liaison 1S (eV)	56	113	191	285	400	531	685	1071	1305

Un élément présente le plus souvent plusieurs raies. Les rapports d'intensités des différentes raies sont utilisés pour l'identification. Tous les niveaux sauf les niveaux S sont dédoublés par suite du couplage spin-orbite :

$$\text{Niveau p } (l=1), s = \frac{1}{2} \quad l+s = \frac{3}{2} \quad (p^{3/2})$$

$$l-s = \frac{1}{2} \quad (p^{1/2})$$

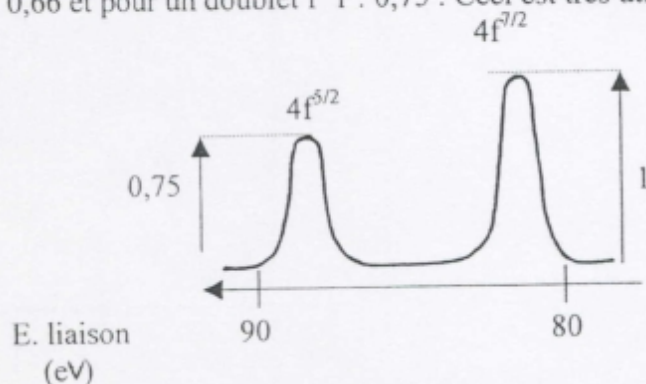
$$\text{Niveau d } (l=2), s = \frac{1}{2} \quad l+s = \frac{5}{2} \quad (d^{5/2})$$

$$l-s = \frac{3}{2} \quad (d^{3/2})$$

$$\text{Niveau f } (l=3), s = \frac{1}{2} \quad l+s = \frac{7}{2} \quad (f^{7/2})$$

$$l-s = \frac{5}{2} \quad (f^{5/2})$$

La séparation de ces doublets augmente avec  $Z$ . Le niveau  $2p$  n'est pas séparable pour Al ( $Z=13$ ), il commence à l'être pour S ( $Z=16$ ) et l'écart des deux composantes est de 20 eV pour Cu ( $Z=29$ ). Les intensités des composantes de ces doublets sont proportionnelles à  $2(l+s)+1$ . Pour un doublet  $p$ , le rapport d'intensités est donc  $1 : 0,5$ , pour un doublet  $d$ ,  $1 : 0,66$  et pour un doublet  $f$   $1 : 0,75$ . Ceci est très utile pour l'identification.



Enfin le spectre de photoélectrons contient des raies Auger. Pour les identifier il suffit de changer de source X.



Sur un spectre en énergie de liaison les raies de photoélectrons ne se déplacent pas alors que les raies Auger dont l'énergie cinétique est constante changent de position (le décalage est égal à la différence d'énergie entre les photons des deux sources). Les raies Auger sont également utiles pour l'identification élémentaire [9].

### II.2.3- Déplacements chimiques :

Bien que les électrons internes ne participent pas aux liaisons, le potentiel au niveau des couches profondes est perturbé par l'existence de liaisons plus ou moins polaires.

On observe ainsi de petits déplacements des raies de photoélectrons qui renseignent sur l'environnement de l'atome étudié.  
Par exemple pour la raie C1S

C-C , C=C , C-H	: 285 eV
C-O	: 286,6 eV
C=O ( cétone )	: 288 eV
C=O ( ester )	: 289 eV

Les déplacements chimiques permettent de repérer l'existence d'atomes de même espèce non équivalents dans une molécule et dans une certaine mesure d'identifier les liaisons contractées par l'atome étudié. Il reflètent la charge électrique  $q$  partielle portée par l'atome.  
En première approximation :

$$E_{\text{liaison}} = E^0 + a.q$$

Où  $a$  est une constante dépendant de l'atome.

Les charges partielles peuvent être calculées par des procédés complexes ou estimées par des formules empiriques. Le plus simple consiste à estimer.

$$q = Q + \sum I_j$$

( $Q$  charge formelle,  $I_j$  caractère ionique partiel des liaisons)

Pour une liaisons A-B,  $I$  peut être obtenu par :

$$I = 1 - \exp(-0.25 (X_A - X_B)^2) \quad (\text{Pauling})$$

$X_A, X_B$  : électro-négativités

Les charges partielles calculées peuvent être utilisées pour établir des corrélations énergie de liaison-charge partielle qui servent à prévoir l'énergie connaissant la charge ou à estimer la charge sur un atome à partir de la mesure de l'énergie de liaison. De telles corrélations existent dans la littérature pour différents atomes (C, N, O, S, P .....). Elles sont raisonnablement linéaires. La précision n'est pas très grande [10].

## II.2.4- Intensités et analyse quantitative :

Pour un élément de volume situé à la profondeur  $Z$  sous la surface on a :

$$dI = \sigma_A(h\nu) \cdot N_A(x,y,z) \cdot T(E_A) \cdot J(x,y) \exp(-Z/\lambda \cos\theta) \cdot dx dy dz$$

$dI$  : contribution de l'élément de volume  $dx dy dz$  à l'intensité d'une raie de l'atome A

$\sigma_A(h\nu)$  : section efficace de photo-ionisation. Dépend de l'orbitale ionisée et de l'énergie des photons.

$N_A(x,y,z)$  : densité atomique de A en  $(x, y, z)$  (nombre d'atomes par unité de volume).

$T(E_A)$  : transmission de l'analyseur. Dépend de l'énergie cinétique.

Aux grandes énergies cinétiques la transmission est faible.

$J(x,y)$  : flux de photons X. Comme les X pénètrent assez profondément (100-1000nm), on suppose  $\delta$  indépendant de  $Z$ .

$\exp(-Z/\lambda \cos\theta)$  : exprime l'atténuation du signal par la traversée d'une épaisseur  $Z$  du matériau.

$\lambda$  est le libre parcours moyen. Il dépend de l'énergie cinétique et du matériau.

$$\lambda = \text{cste} \cdot E^x \quad \text{avec } x = 0,5 \text{ à } 0,8.$$

Pour un matériau homogène et suffisamment épais on obtient :

$$I = \sigma_A \cdot N_A \cdot T(E_A) \cdot J \cdot \lambda \cdot \cos\theta$$

Lorsque  $T(E) = \text{cste} \cdot E^{0,5}$  ce qui est le cas d'un certain nombre d'analyseurs mais pas de tous et pas pour tout le domaine d'énergie et en supposant que  $\lambda = \text{cste} \cdot E^{0,5}$  on obtient :

$$I = \text{cste} \cdot N_A \cdot S_A$$

( $\theta$  est constant pour une analyse donnée)

Les sections efficaces peuvent alors être utilisées comme coefficients de sensibilité. Ceci n'est valable que sous réserve des hypothèses précédentes.

En règle générale, il vaut mieux utiliser des coefficients expérimentaux  $S_A$  déterminés dans des conditions définies avec des échantillons de composition connue [11].

$$I = \text{cste} \cdot N_A \cdot S_A$$

Compte tenu de la complexité du problème et de l'existence de variations des coefficients de sensibilité avec le matériau, l'analyse ESCA se fait rarement avec une précision meilleure que 10 %.

L'ESCA permet d'effectuer l'analyse chimique des surfaces en donnant des informations sur les liaisons grâce aux déplacements chimiques. Elle est moins destructive que les autres techniques car le rayonnement X induit en général peu de modifications chimiques. L'ESCA s'applique donc à tous les types de matériaux y compris les composés organiques et les polymères.



Sa limite de détection est de l'ordre de 0.1 à 1 % ; l'analyse des traces n'est donc pas possible. Elle permet d'obtenir des profils de concentration par abrasion ionique. On peut aussi obtenir des informations sur la composition en profondeur avec des sources X de haute énergie comme  $T_i$ , K (4510 eV) qui permettent d'augmenter les énergies cinétiques, les libres parcours moyens et donc la profondeur d'analyse [12].

Le principal inconvénient de L'ESCA réside dans sa faible résolution spatiale. On ne peut focaliser les X comme des é. Actuellement, par divers procédés, on peut réduire la zone analysée à 150-250 microns. Un appareil permettant d'obtenir des images résolues en énergie avec une résolution spatiale de  $8\mu$  est apparu récemment sur le marché.

### III- CARACTERISTIQUES DE LA DIATOMITE BRUTE ET LAVÉE A L'ACIDE

La matière première utilisée provient du gisement de Sig, dans l'ouest du pays. Après broyage et tamisage, la fraction retenue est comprise entre 0,16 et 0,25 mm. Cet échantillon est nommé diatomite brute : D-B.

#### III.1- CARACTERISATIONS DE LA DIATOMITE BRUTE :

##### III.1.1- Analyse de la composition chimique de la diatomite brute :

Les valeurs de la composition chimique, de D-B montrent qu'elle est composée essentiellement de silice avec des impuretés, à savoir des oxydes métalliques.

**Tableau II.2 : Analyse élémentaire de la diatomite brute**

Elément	O %	Si %	Ca %	Al %	Mg %	Na %	Fe %	K%
Concentration %	45,88	30,50	5,44	1,04	1,13	0,42	0,59	0,34

##### III.1.2- Analyse par diffractométrie aux RX :

L'analyse par RX (Fig. II.1) a été déterminée par un diffractomètre de type PW 1710 BASED comprenant un générateur de haute tension de 40 KV et d'intensité 30 mA qui alimente un tube à rayons X avec une anticathode en cuivre de longueur  $\lambda_{Cu}$ , égale à 1,5406 Å.

La figure II.1 a montré que la diatomite brute du gisement de Sig est constituée en majeure partie de  $SiO_2$  sous forme de quartz,  $CaCO_3$ , sous forme de calcite et de dolomite, et  $SiO_2$  amorphe.

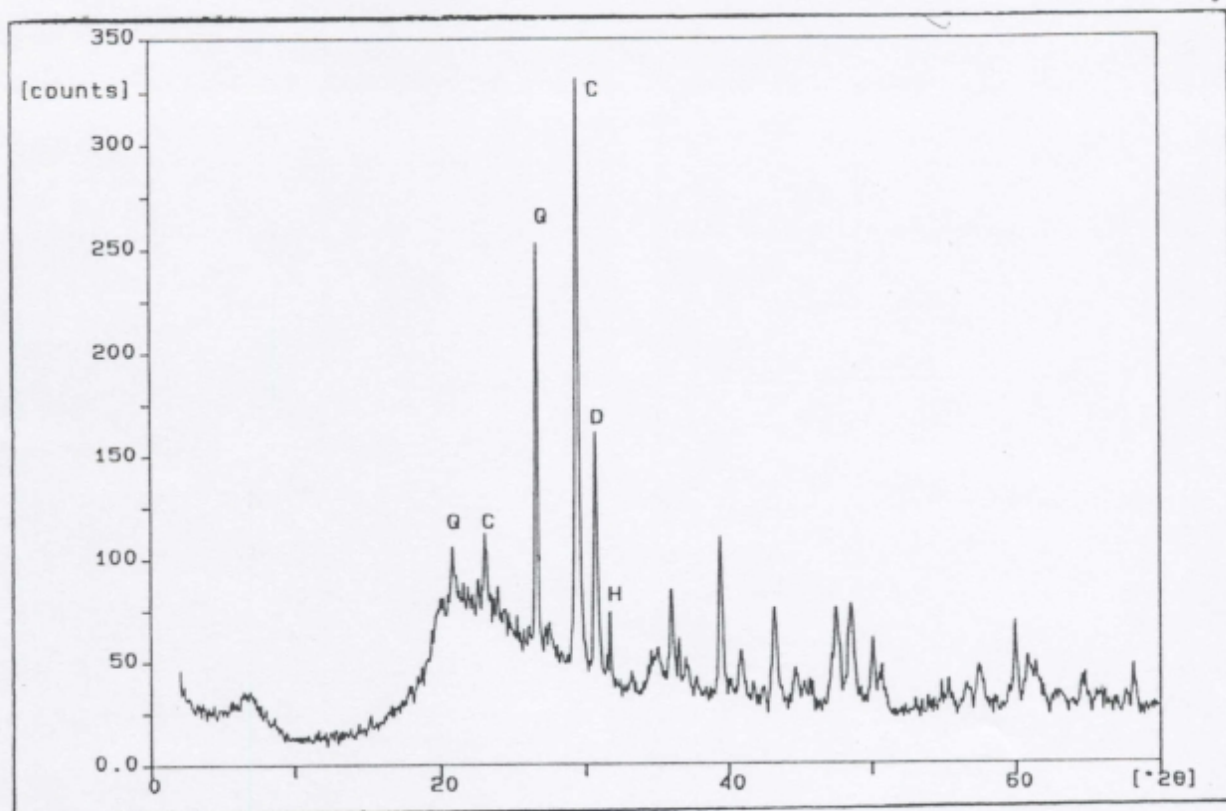


Figure II.1 : Spectre des RX de la diatomite brute

### III. 1. 3- Analyse par spectroscopie IR :

Les spectres infrarouge que nous présentons sur la (Fig. II.2) ont été obtenus sur un appareil spectromètre Magma IR à transformée de Fourier dans le laboratoire de chimie des métaux de transition de l'université Paris VI. Les spectres ont été obtenus en transmission pour une acquisition de 380 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  sur une pastille de la poudre à analyser (quelques mg) dans le KBr placé au paravant en étuve.

La figure II.2 a révélé la présence des bandes d'absorption à 1110.20  $\text{cm}^{-1}$ , 1088.94  $\text{cm}^{-1}$ , 1074.053  $\text{cm}^{-1}$ , 797.29  $\text{cm}^{-1}$ , 470.04  $\text{cm}^{-1}$ , qui caractérisent les différentes vibrations de SiO et OH, ainsi que les bandes d'absorption de  $\text{CO}_3^{2-}$  à 1651.68  $\text{cm}^{-1}$ , 1507.83  $\text{cm}^{-1}$ , 1445  $\text{cm}^{-1}$ , et 873.77  $\text{cm}^{-1}$ . L'eau physisorbée est représentée par la bande d'absorption à 3435.96  $\text{cm}^{-1}$ .



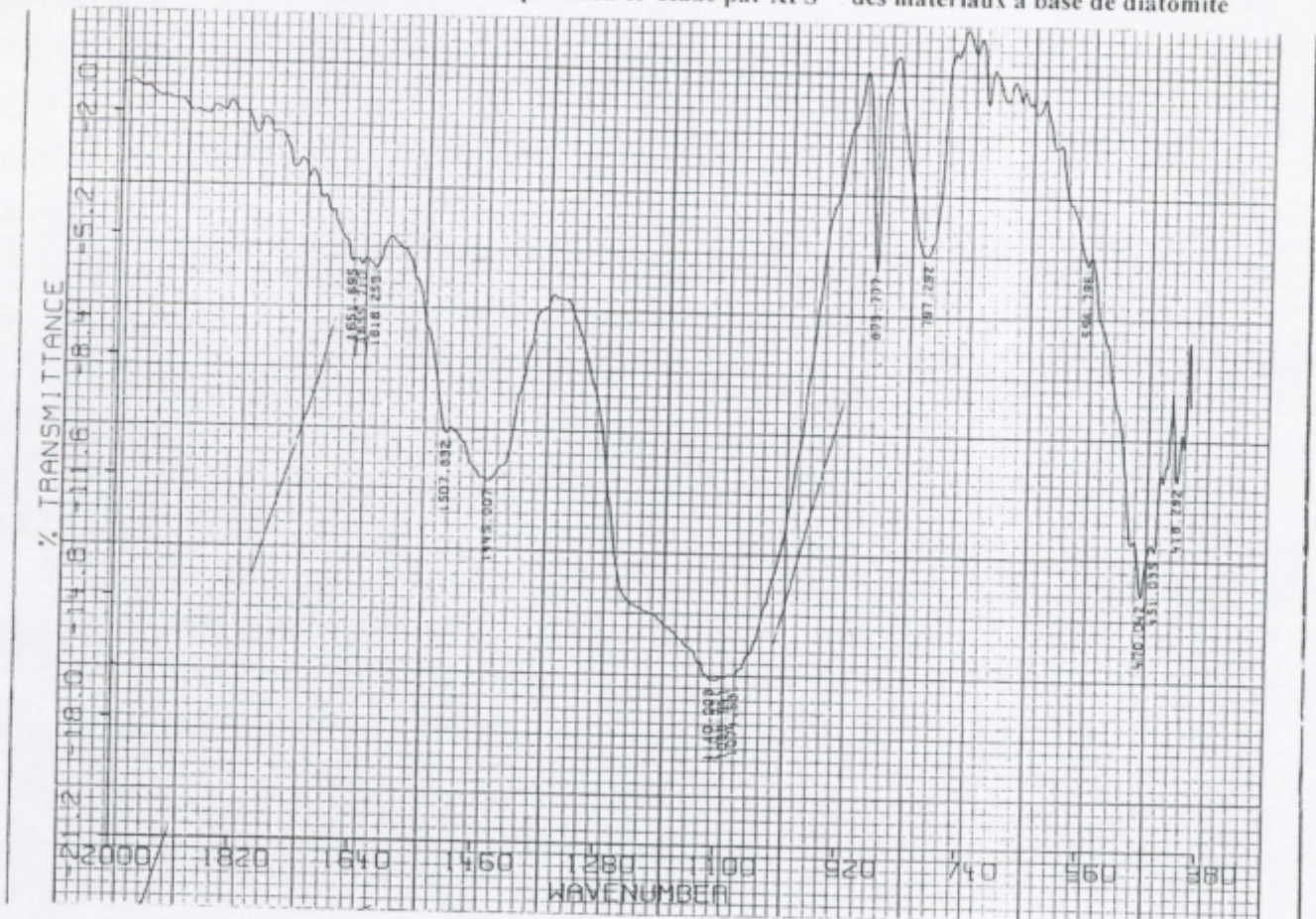


Figure II.2 : Spectre IR de la diatomite brute

### III.2- CARACTERISATIONS DE LA DIATOMITE LAVÉE A L'ACIDE :

#### III.2.1- Prétraitement chimique :

Afin de se débarrasser des impuretés minérales, tels que  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  etc, il est nécessaire de procéder à une modification de la matière première avant son utilisation. Cette dernière consiste à un lavage à l'acide.

#### Mode opératoire :

La diatomite brute broyée et tamisée, est attaquée par l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) 5N, le mélange est porté à reflux pendant 24 h à température  $100^\circ\text{C}$ . Celle-ci est lavée par l'eau distillée et testée par  $\text{AgNO}_3$  ( jusqu'à élimination des chlorures).

La diatomite est séchée dans l'étuve à  $T : 120^\circ\text{C}$  pendant 24 h et, est appelée D-HCl.

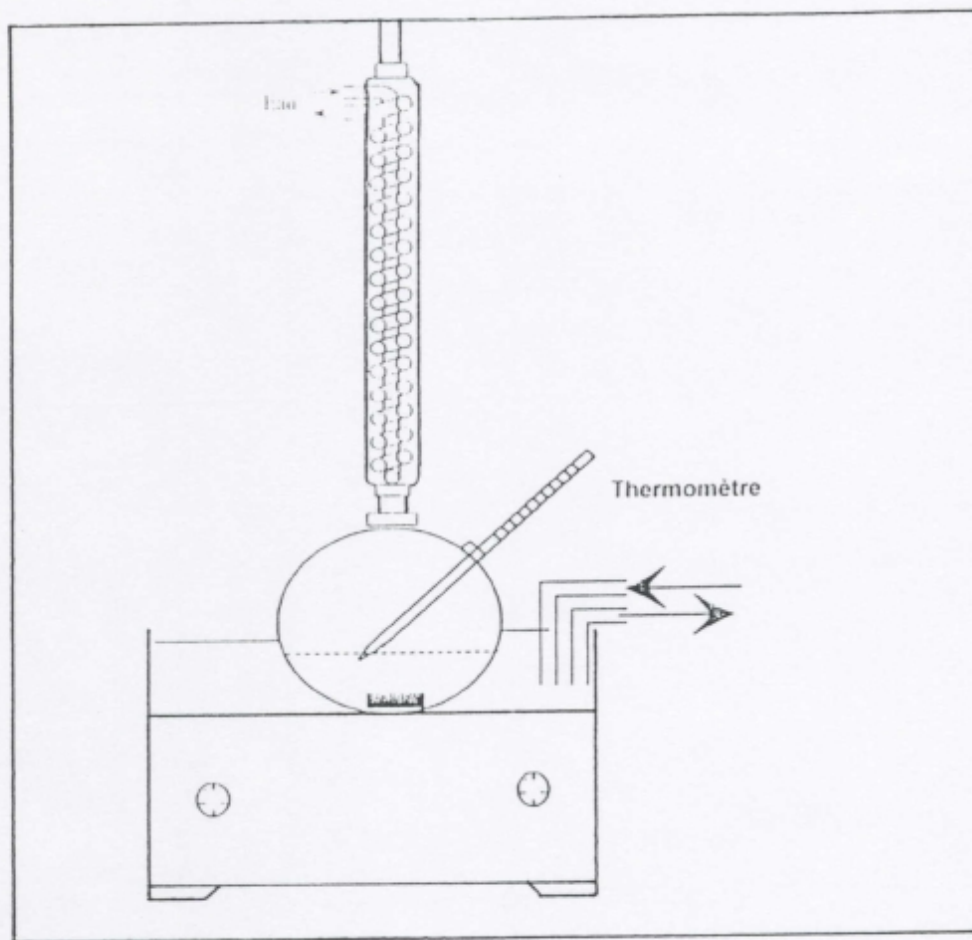


Schéma II.2 : Lavage à l'acide 5N à température 100°C [18]

III.2. 2- Analyse de la composition chimique de D-HCl :

Tableau II.3 : Analyse élémentaire de la D-HCl

Elément	O %	Si %	Ca %	Al %	Mg %	Na %	Fe %	K %
Concentration %	47,32	31,00	5,22	1,08	1,10	0,48	0,61	0,34

III.2.3- Analyse par diffractométrie aux RX de D-HCl :

Sur le diffractogramme de D-HCl (Fig.II.3), les raies correspondantes aux carbonate de calcium sous ces deux formes cristallines calcite et dolomite ont totalement disparues; par contre les réflexions du quartz sont devenues plus fortes.

III.2.4- Analyse par spectroscopie IR de D-HCl :

Nous remarquons que les bandes d'absorption qui figurent sur ce spectre correspondent uniquement aux différentes bandes de vibration de SiO<sub>2</sub>(Fig.II.4); les bandes d'absorption correspondant aux différentes vibrations de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont absentes du spectre D-HCl.



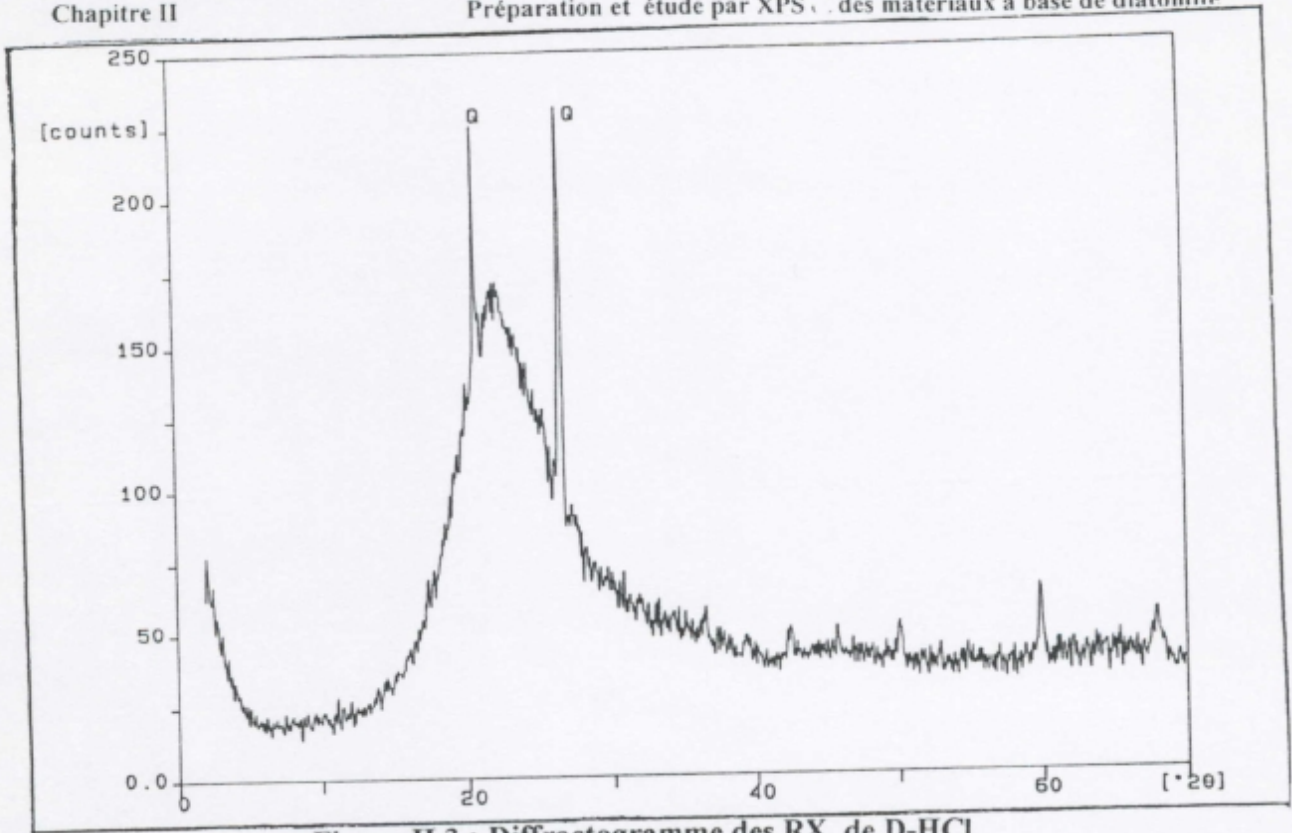


Figure II.3 : Diffractogramme des RX de D-HCl

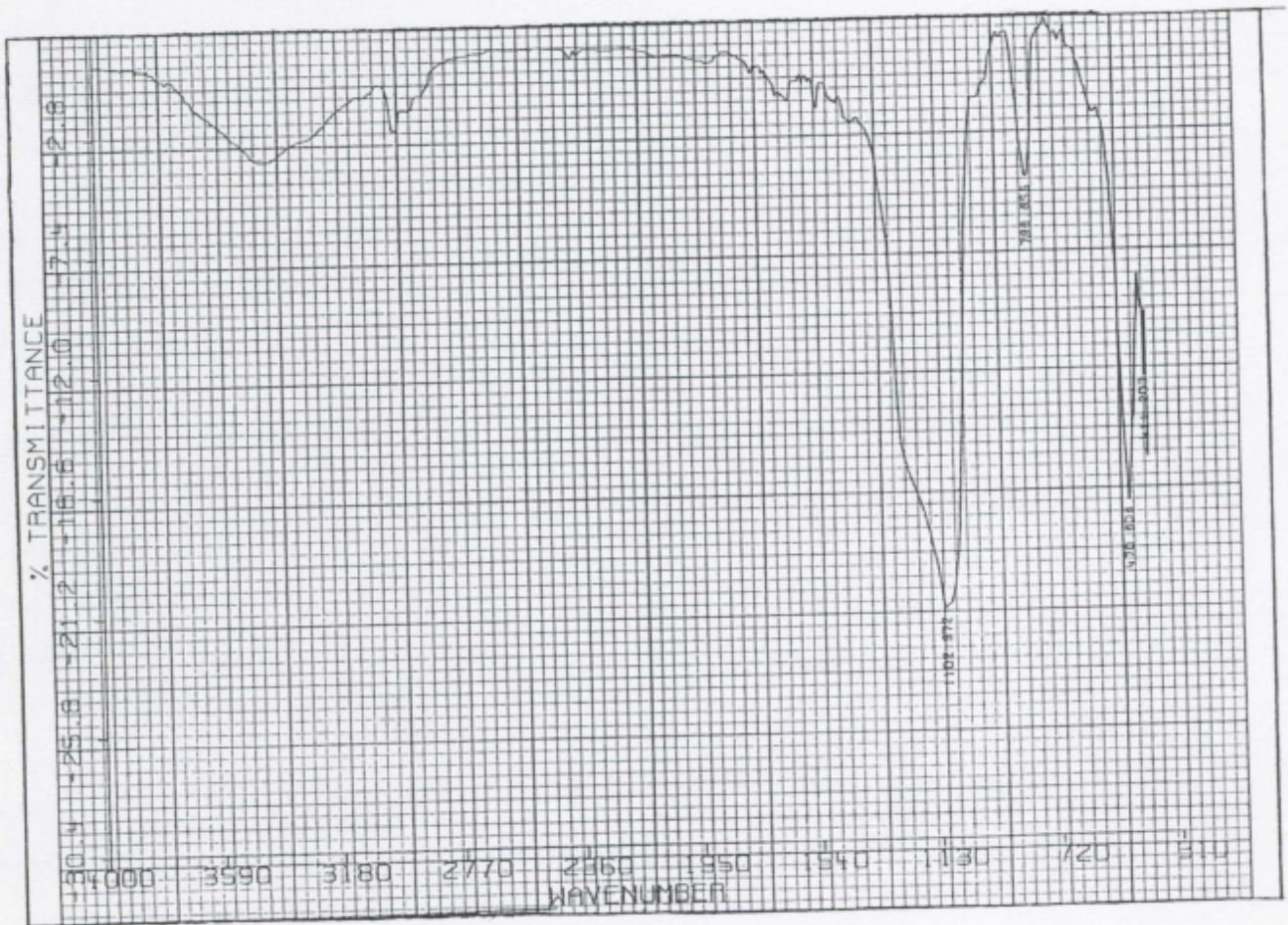


Figure II.4 : Spectre IR de D-HCl

### III. 3- EFFET DU LAVAGE A L'ACIDE SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES ET STRUCTURALES :

#### III. 3.1- Composition chimique de la diatomite brute et lavée :

En comparant, les valeurs de la composition chimique de D-B et D-HCl on remarque, une diminution du taux de calcium qui résulte de la dissolution des carbonates, ainsi qu'une faible diminution du taux de magnésium, le taux des autres éléments, reste presque constant, sauf pour le silicium qui marque une légère hausse. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau II.4

Tableau II.4 : Analyse élémentaire de la D-B et de la D-HCl

Matériaux	O %	Si %	Ca %	Al %	Mg %	Na %	Fe %	K %
D-B	45,88	30,50	5,44	1,04	1,13	0,42	0,59	0,34
D-HCl	47,32	31,00	5,22	1,08	1,10	0,48	0,61	0,34

#### III. 3.2- Analyse par spectroscopie IR de la D-B et D-HCl :

L'étude par spectroscopie IR permet de comparer les deux spectres avant et après lavage à l'acide chlorhydrique 5N à 100 °C (Fig. II.5). On remarque que les bandes d'adsorption correspondant aux vibrations de  $\text{CO}_3^{2-}$  sont absentes du spectre de D-HCl. Seules; les bandes de vibrations de  $\text{SiO}_2$  figurent dans le spectre.

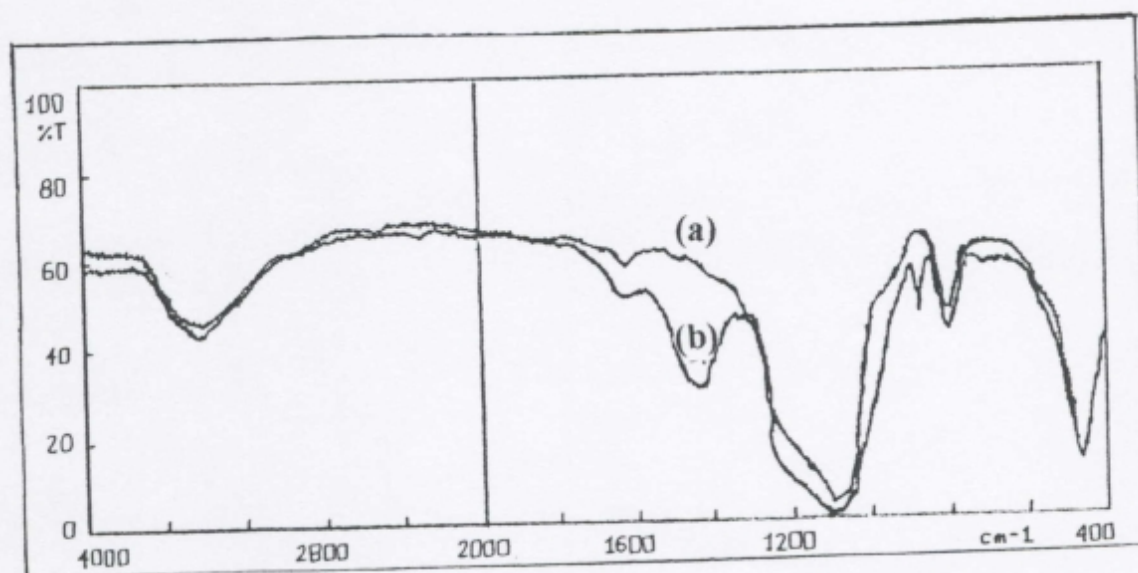


Figure II.5 : Spectre IR de la diatomite avant et après lavage à l'acide.

- a- Diatomite lavée..
- b- Diatomite brute



## III. 3.3- Analyse par diffractométrie aux RX :

Les réflexions du quartz sont importantes pour D-HCl, les carbonates de calcium, sous forme de calcite et dolomite sont absentes.

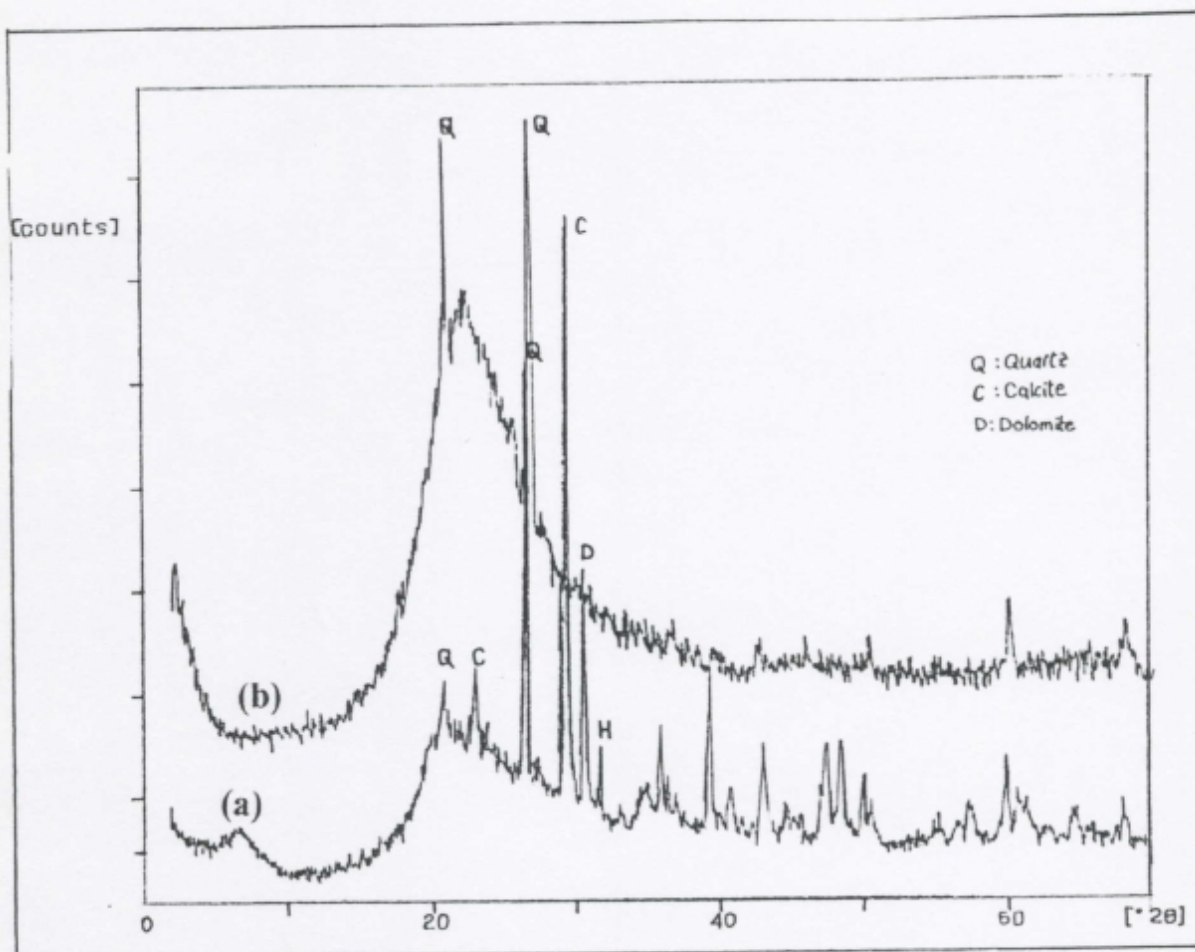


Figure II.6 : Spectre RX de la diatomite avant et après lavage à l'acide.

- a- Diatomite brute.
- b- Diatomite lavée.

## IV- METHODES D'IMPREGNATION ET DE GREFFAGE

### IV.1- PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

Tableau II.5 : Produits chimiques utilisés

IMPREGNATION		
Solvants	Dichlorométhane Toluène	Aldrich Aldrich
Polymères	SE30 :  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ Polydiméthylsiloxane  PEG 400 : HO-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>n</sub> -H Polyéthylèneglycol	Chrompack    Union Carbide
GREFFAGE		
Réactif	Octadécyltrichlorosilane C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	Acros
Solvant	Isopentane Ether Tétrahydrofurane	Prolabo Prolabo Prolabo

### IV.2- METHODE D'IMPREGNATION : METHODE DE AL-SAÏGH ET MUNK [13] :

C'est une méthode "artisanale" et relativement longue mais qui donne de très bons résultats. Il s'agit de déposer un amas de diatomite sur un verre de montre. Le polymère est dissous dans un solvant classique, de préférence volatil. La solution obtenue est déposée sur toute la surface du monticule à l'aide d'une pipette pasteur. Lorsque le solvant est évaporé (amas sec), l'amas doit être mélangé avant un nouveau dépôt. Toute la solution doit être déposée. Il convient même de rincer le bûcher dans lequel elle se trouve au moins deux fois. La phase stationnaire obtenue est une poudre fluide.

Toutes nos phases stationnaires ont été préparées suivant la méthode de Al-Saïgh [13]. D'après Conder [14], des taux d'imprégnations de 70 % peuvent être utilisés. Au delà, la phase stationnaire (support + polymère) n'est plus une poudre fluide, mais une structure visqueuse. Des pourcentages compris entre 5 et 25 % sont couramment utilisés sur les supports diatomites. Pour chaque polymère nous avons donc effectué deux dépôts, à savoir 2 %, 5% en masse de polymère par rapport au support. Le dépôt à 10% a entraîné des difficultés expérimentales en raison de l'augmentation des temps de rétentions. Chaque dépôt est réalisé à partir de 5g de



diatomite et par conséquent à partir de 0,1g, 0,25g de polymère. Le PEG400 et SE30 sont respectivement dissous dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) et dans le toluène. La préparation d'une phase stationnaire nécessite entre 48h et 72h. Un passage à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant deux heures permet d'éliminer les restes de solvant. La diatomite imprégnée par le PEG400 est appelée D-HCl-PEG, celle imprégnée par la SE30 est appelée D-HCl-SE30.

#### IV.3- METHODE DE GREFFAGE :

La méthode de greffage que nous avons adoptée est celle de Kovats [15]; reprise par la suite par Morel et Serpinet. La technique de greffage consiste à imprégner le support du réactif de greffage afin de former à l'aide de celui-ci une couche monomoléculaire physisorbée, préalablement à toute réaction. La quantité de silice à greffer (5 à 10 g) est placée dans un ballon monocol et dégazée à  $140^\circ\text{C}$  sous vide ( $10^{-2}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg) pendant une nuit afin d'éliminer les groupements hydroxyles appartenant aux molécules d'eau physisorbées à la surface. Après refroidissement, la pression est rétablie avec de l'azote séché. La silice est alors placée dans un bain froid ( $-30^\circ\text{C}$ ) obtenu dans un vase de Dewar à l'aide d'un mélange (isopropanol-air-liquide). Elle est ensuite imprégnée par une solution du réactif (octadécyltrichloro-silane) dans l'isopentane fraîchement distillé ( $\sim 10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ). Il se forme vraisemblablement une couche physisorbée régulière de octadécyltrichlorosilane à la surface de la silice. Le solvant est évaporé sous vide, puis la pression d'azote étant rétablie, on connecte le ballon contenant la silice à un circuit d'azote et on le plonge dans un bain d'huile déjà chaude. La réaction se fait pendant 24 h à  $140^\circ\text{C}$  sous courant d'azote sec. La silice greffée est lavée par  $4 \times 50$  ml d'éther anhydre. Le lavage final est fait au soxhlet avec le tétrahydrofurane. Le taux de greffage est calculé à partir du pourcentage de carbone (C%), déterminer par microanalyse sur la silice greffée à l'aide de l'équation.

$$r = \frac{1}{s} \cdot \frac{C\% \cdot 10^6}{1200 \cdot n_c - C\%(M-1)} \quad (1)$$

S : surface spécifique

$n_c$  : nombre d'atomes de carbone de la chaîne greffée

M : masse molaire du greffon

Celle-ci est appelée D-HCl-greffée

### V- CARACTERISATION DE LA DIATOMITE IMPREGNEE ET GREFFEE :

#### V.1- COMPOSITION CHIMIQUE :

La composition chimique d'une diatomite imprégnée et greffée par analyse élémentaire est représentée dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Analyse de la composition chimique

Matériaux	C %	H%	Si %
D-HCl-PEG 2%	1,35	0,85	42,87
D-HCl-SE 30 2%	1,11	0,87	43,48
D-HCl- greffée	2,39	1,00	42,71

Pour les diatomites imprégnées, le taux de carbone est légèrement plus élevé pour la D-HCl-PEG2%. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la



présence d'interactions de type acido-basique entre la diatomite de caractère acide et le PEG plutôt basique.

Le taux de carbone est nettement plus important pour la D-HCl-greffée. Ce qui paraît normal puisque ce greffage résulte d'une liaison covalente de type Si-O-Si-C<sub>18</sub>.

Le pourcentage en silicium est un tout petit peu élevé pour la D-HCl-SE30, en raison de la structure de SE30 elle-même.

## V.2- ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS) OU ESCA :

L'appareillage est un spectromètre VG ESCALAB MKI, pour analyser les divers matériaux avec un rayonnement de la source Mg K<sub>α</sub> ou Al K<sub>α</sub>. Une puissance de 200 W (20 mA x 10 KV) est appliquée à la source et une énergie passante égale à 20 eV. Les poudres tamisées à (160-250 μm) de maille, sont déposées dans un porte poudre de 1 cm de diamètre. Les spectres sont traités dans les conditions ci-après :

- Spectres non lissés, de forme gaussienne.
- La ligne de base est de type linéaire, en particulier, pour les signaux du silicium Si2P et O1S.

Le tableau II.7 contient les facteurs de sensibilités déterminés pour le spectromètre ESCALAB MKI.

VG

Tableau II.7 : Facteurs de sensibilité

Eléments	C1S	O1S	N1S	Cl2P	S2P	Fe <sup>3/2</sup> 2P	Al2P	Na2S	Si2P	Mg2P	Ca2P
Facteurs de sensibilité	1	3,1	1,6	2,8	2,5	7,8	0,79	11	1,2	0,49	4,6

Le polyméthylsiloxane SE30 et le polyéthèneglycol, carbowax, sont très largement utilisés comme phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) et actuellement comme phases de préconcentration dans la chimie analytique de l'environnement. La silice greffée de chaînes octadécyle C<sub>18</sub> est la phase stationnaire la plus répandue en chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Les mécanismes de rétention sont en grande partie gouvernés par les propriétés physico-chimiques de surface des matériaux chromatographiques.

Il est alors important d'étudier la structure de surface de tels matériaux. La composition chimique de surface des diatomites brutes et modifiées par lavage à l'acide, par imprégnation de SE30 ou de carbowax 400 et par greffage chimique a été déterminée par la technique de spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

## VI- RESULTATS

Nous avons opté pour la présentation des spectres à large balayage (analyse qualitative élémentaire), les spectres à haute résolution permettant de distinguer les fonctionnalités des polymères et enfin la composition chimique de surface (en pourcentage).



### VI.1- SPECTRES A LARGE BALAYAGE :

La figure II.7. montre les spectres à large balayage (O-1000 eV) pour la diatomite (D-HCl) avant et après imprégnation de 5 % en masse.

Le spectre du D-HCl nu (figure II.7.a) présente un pic intense de l'oxygène centré à environ 530 eV, la raie Auger  $O_{KLL}$  à 728,7 eV (énergie de liaison apparente obtenue avec la source  $X\text{ Mg } K_{\alpha}$ ), la raie principale Si2P provenant de la silice, ainsi que la raie Si2S. On peut avoir un pic minoritaire centré à environ 285 eV, dû au carbone de contamination de surface, celle-ci est inévitable dans les conditions opératoires ( pression résiduelle de  $5.10^{-8}$  mbar ).

#### PEG 400 5 % :

Le spectre du PEG 400 5 % (figure II.7.b) montre une raie O1S intense, les deux raies Si2P et Si2S du silicium, ainsi qu'une raie C1S d'intensité relative significativement plus importante que dans le cas de la diatomite. Cette raie correspond bien évidemment au groupe éthyle du PEG 400 de formule :  $OH-(CH_2 - CH_2-O)_n H$ .

Le dépôt du PEG400 sur le support conduit également à une raie Si2P dont l'intensité relative à celle de O1S est moins élevée que pou le support. Cela s'explique par le fait qu'on passe d'une structure  $SiO_2$  (diatomite) à une structure :  $Si-O-(CH_2 -CH_2-O)_n-H$

Bien entendu, nous avons ici la situation intermédiaire puisqu'on continue à détecter le support.

#### D-HCl SE30 5% :

Le spectre (figure II.7.c) présente les raies Si2P, Si2S et O1S caractéristiques de diatomite ainsi qu'une raie C1S d'intensité relative plus élevée que celle du support nu. Elle reflète le dépôt de SE30 sur le support.

#### D-HCl greffée :

Le spectre (figure II.7.d) est quasiment identique à celui du diatomite avec toutefois, une raie C1S très intense, ce qui s'explique par la greffe du  $C_{18}$  à la surface de la diatomite.

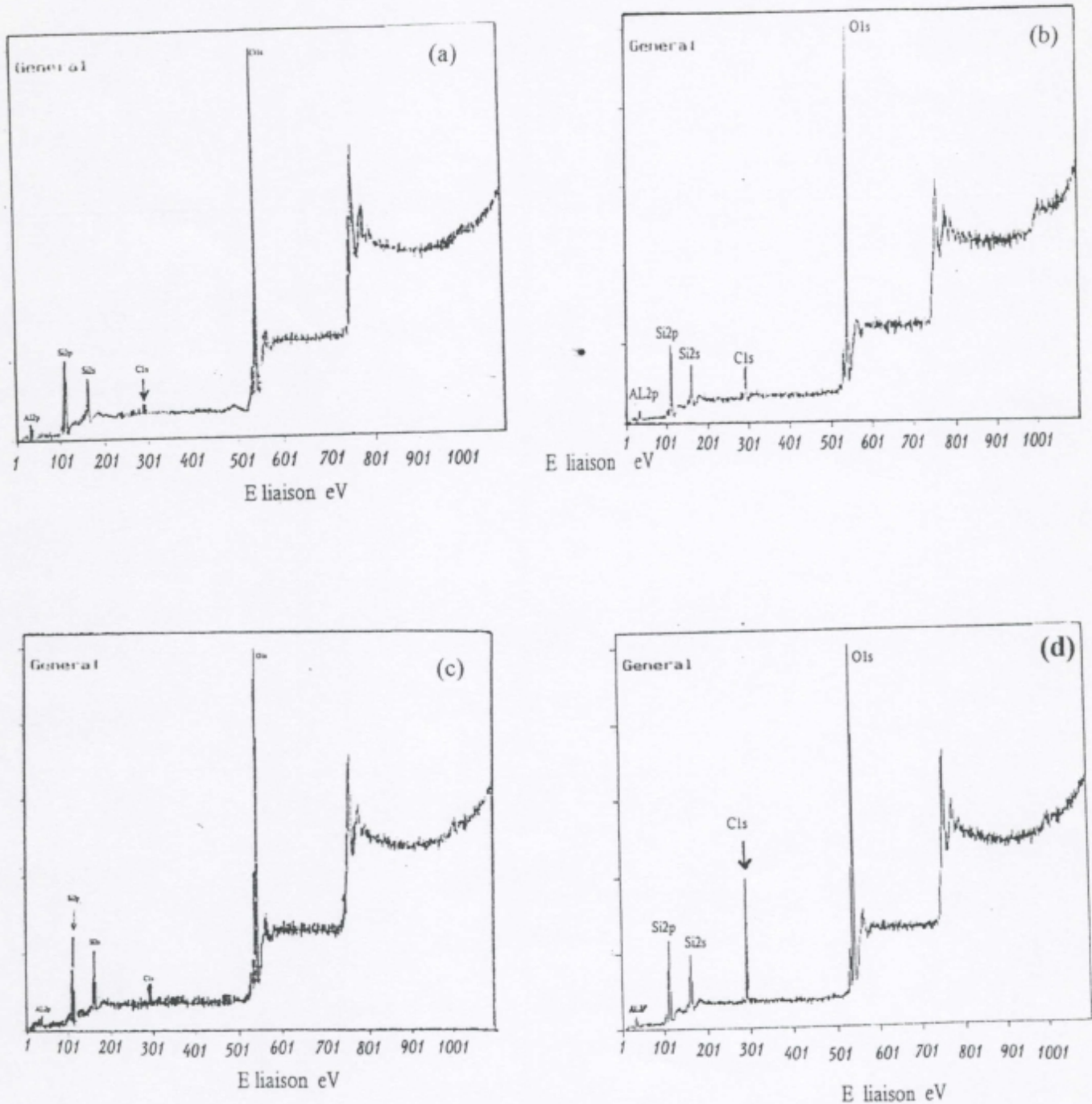


Figure II.7 : Spectres généraux (a) D-HCl (b) D-HCl-PEG 5% (c) D-HCl-SE30 5%, (d) D-HCl greffée



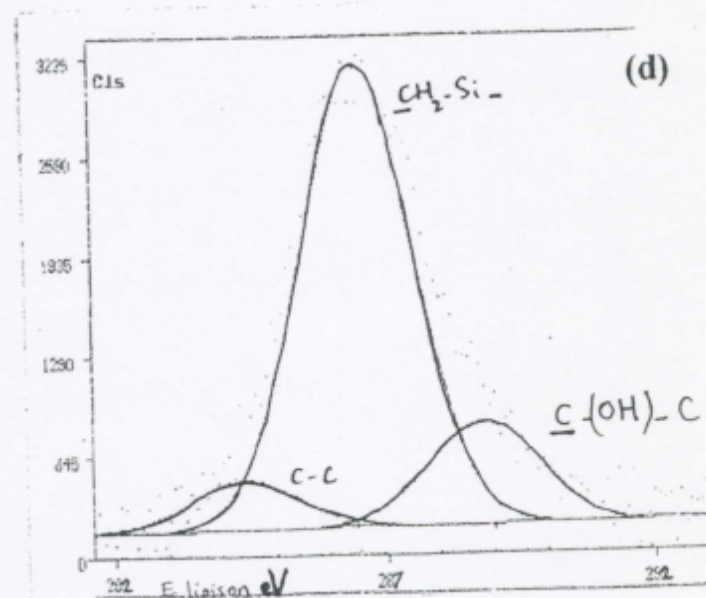
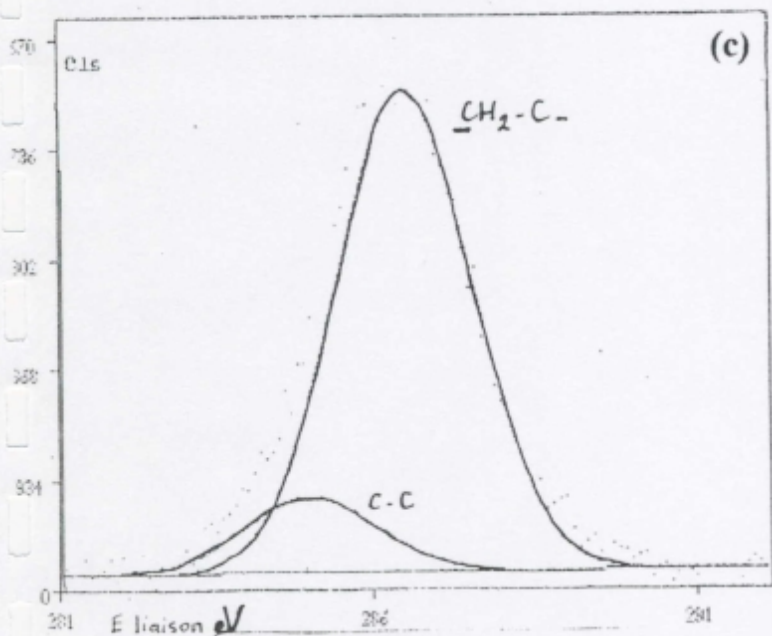
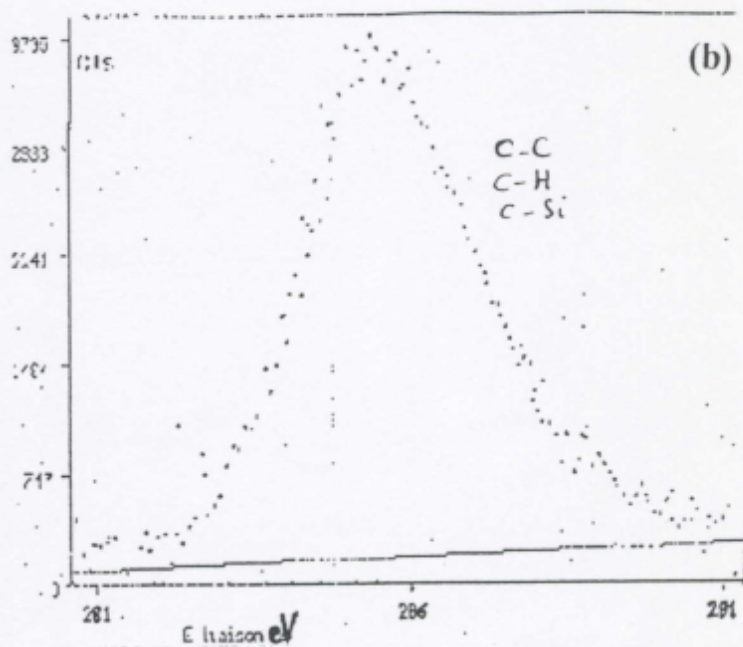
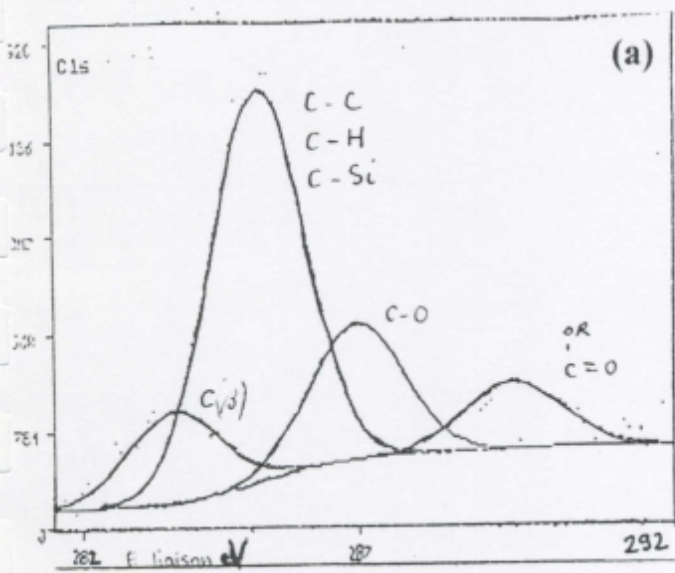


Figure II.8 : Signal C1s à haute résolution (a) D-B, (b) D-HCl, (c) D-HCl-PEG 5%, (d) D-HCl-SE30 5% ,

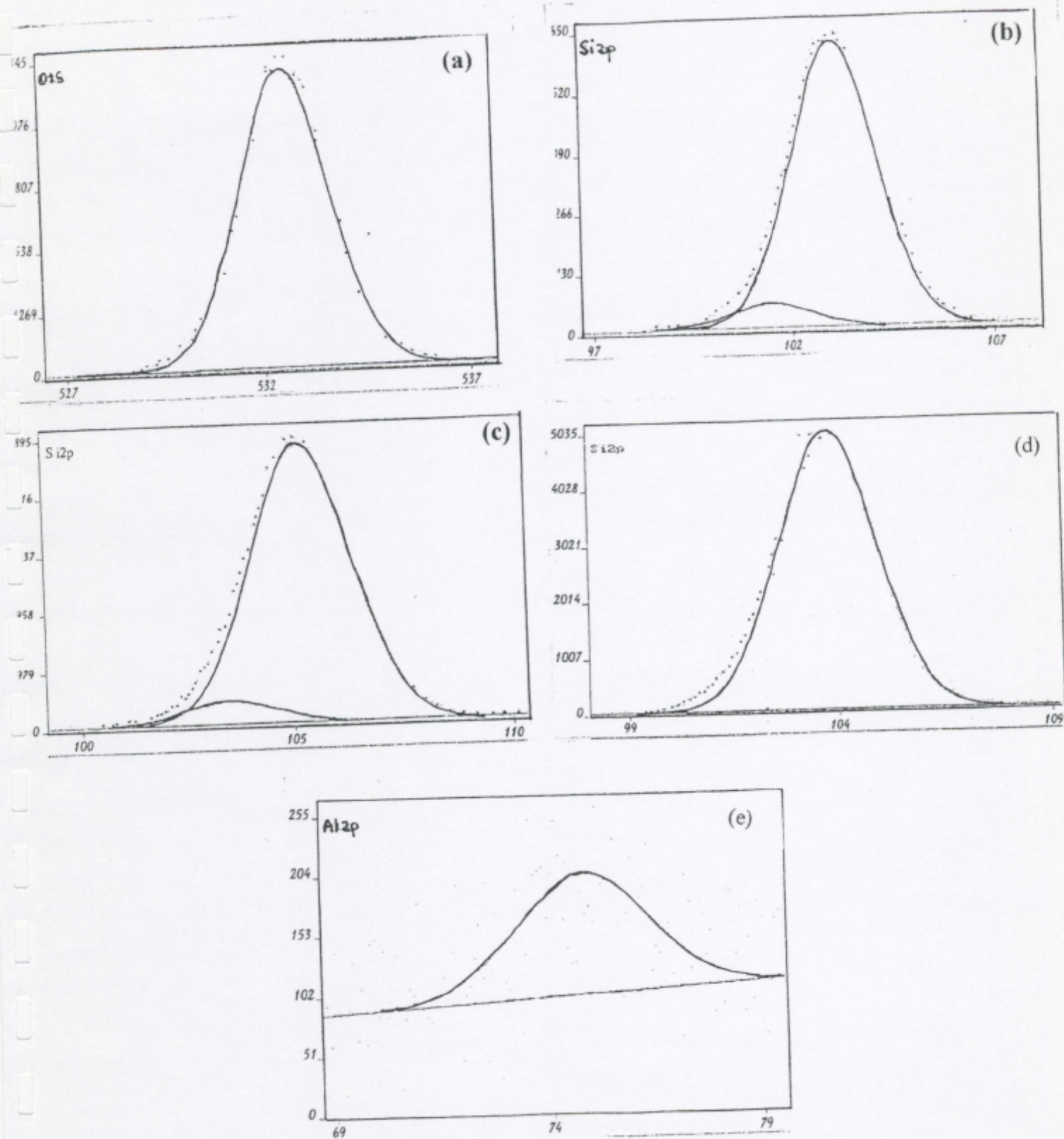


Figure II.9 : Signal à haute résolution (a) O1s du PEG 5%, (b) Si2p de PEG 5% (c) Si2p de SE30 5%, (d) Si2p de D-HCl-gréffée, (e) Al2p de D-HCl.



## VI.2- SPECTRES A HAUTE RESOLUTION :

### C1S :

La diatomite (D-HCl) est caractérisée par une raie C1S centrée à 285 eV (figure II.8.b). Les figures II.8.c et II.8.d montrent les spectres C1S correspondant au D-HCl-PEG5% et D-HCl-SE30 5%. Le massif principal est centré à 286,5 eV pour les deux polymères, avec un épaulement à 285 eV pour D-HCl-PEG 5% et à 284,5 eV, 289 eV pour le D-HCl-SE30 5%; les attributions sont les suivantes :

285 eV	:	C-C , C-H , C-Si.
286 ÷ 286.5 eV	:	-CH <sub>2</sub> -C-
288.5 ÷ 289 eV	:	-C(OH)-C

En ce qui concerne la D-B (figure II.8.a), la raie C1S est centrée à 285 eV avec trois épaulements à 284 eV, 287 eV et 289 eV

La décomposition des massifs du C1S obtenue en XPS pour chacun des polymères est donc en accord avec leurs structures chimiques respectives.

Il est très important de rappeler ici que les attributions des signaux centrés à 286-286.5 eV et 288,5-289 eV sont décalées d'environ 1 à 1,5 eV par rapport à celles connues dans la littérature pour des groupes C-H et C-O. Les forts déplacements chimiques, obtenus avec des groupes ester (ou acide carboxylique), sont connues dans la littérature sous le nom de "déplacement β" ou "β shift".

Ainsi, de tels déplacements chimiques sont dus non pas à l'électro-négativité de l'atome le plus proche voisin, mais à l'électro-négativité du groupe fonctionnel [3]. Par exemple, le carbone de type C-COOR a un déplacement chimique de 0,4 à 0,7 eV par rapport à un carbone de type C-C / C-H dont la raie est centrée à 285 eV le déplacement chimique est dû à l'influence des atomes d'oxygène en position β.

### O1S , Si2P :

Un exemple de raies O1S, Si2P est présenté sur la figure II.9.... Le spectre O1S de la diatomite avant et après imprégnation présente une raie unique centrée à environ 532,5-534,5 eV et principalement due au support. L'énergie de la liaison de la raie O1S pour la liaison Si-O d'un polysiloxane ainsi que pour le groupe C-OH est comprise dans cet intervalle [3]. Nous avons généralement enregistré une raie large centrée à 103.5 eV. Elle présente dans le meilleur des cas un épaulement à basse énergie de liaison (à environ 102 eV), caractéristique du silicium de type siloxane. Une raie centrée à 74 eV correspond à Al2P

## VI.3- COMPOSITION CHIMIQUE DE SURFACE DES REVETEMENTS :

Le pourcentage atomique d'un atome A d'une surface contenant i atomes peut être déterminé selon l'équation suivante :

$$\%A = \left\{ \frac{\left( \frac{I_A}{S_A} \right)}{\sum \left( \frac{I_i}{S_i} \right)} \right\} \cdot 100$$

$I_A$  : est l'intensité (aire du pic) de l'élément A.

$S_A$  : sa sensibilité.

$I_i$  : l'intensité de l'élément i.

$S_i$  : sa sensibilité.

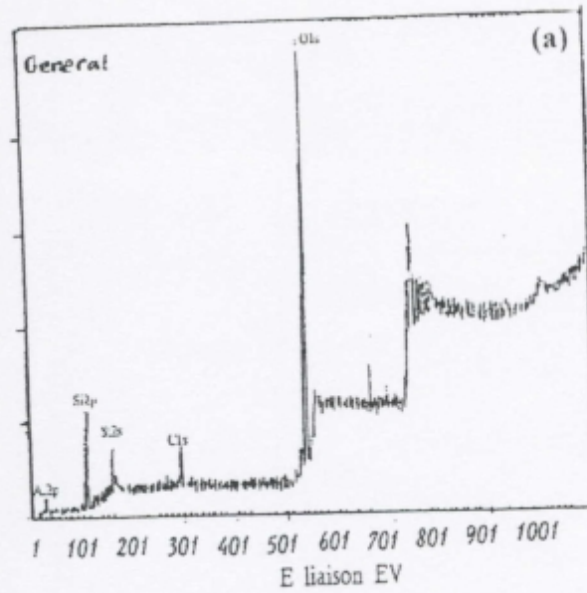


Figure II.10 : Spectre de D-B

Tableau II.8 : Aires des pics des éléments de la D-B

Eléments	C	O	Si	Na	Al <sub>2p</sub>	Fe	Mg <sub>2p</sub>	Ca <sub>2p</sub>
Aire (eV.cps)	2474	56,912	10,646	4,378	675	333	873	1400

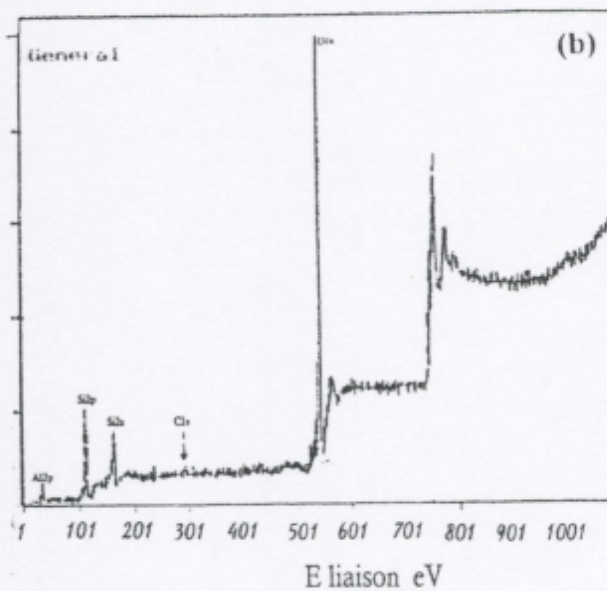


Figure II.11 : Spectre de D-HCl

Tableau II.9 : Aires des pics des éléments de la D-HCl

Eléments	C	O	Si	Al <sub>2p</sub>
Aire (eV.cps)	1986	75,000	16,680	113



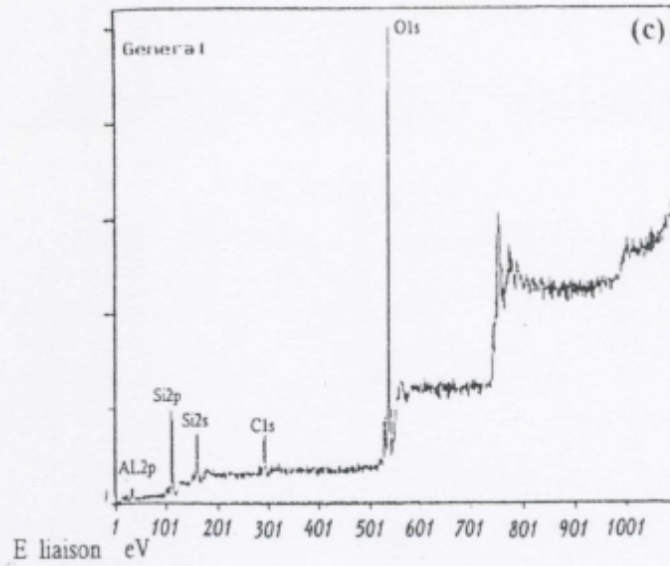


Figure II.12- Spectre de D-HCl-PEG 5%

Tableau II.10 : : Aires des pics des éléments de la D-HCl-PEG 5%

Eléments	C	O	Si
Aire (eV.cps)	7970	85,872	58,072

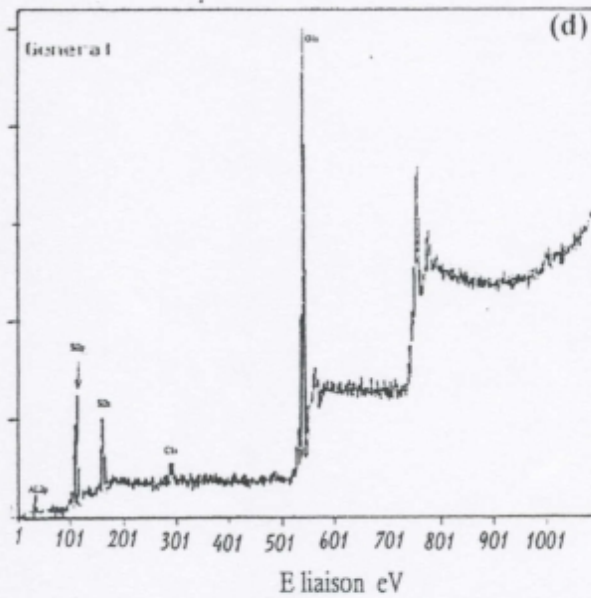


Figure II.13 : Spectre de D-HCl-SE30 5%

Tableau II.11 : : Aires des pics des éléments de la D-HCl-SE30 5%

Eléments	C	O	Si
Aire (eV.cps)	6285	140,793	98,345

Les tableaux II.12 et II.13 représentent la méthode de calcul de la composition chimique D-B et de la D-HCl.

**Tableau II.12 : Détermination du pourcentage atomique de la diatomite brute D-B :**

Eléments	s	Aire/s	%
C	1	2474	7,5
O	3,1	18.359	55,5
Si	1,2	8,872	26,8
Na	11	398	1,2
Al <sub>2p</sub>	0,79	855	2,6
Fe	7,8	43	$1,29 \cdot 10^{-3}$
Mg <sub>2p</sub>	0,49	1782	5,4
Ca <sub>2p</sub>	4,6	305	0,9

**Tableau II.13 : Détermination du pourcentage atomique de la diatomite lavée D-HCl :**

Eléments	s	Aire/s	%
C	1	1986	4,9
O	3,1	24,193	59,94
Si	1,2	13,900	34,4
Al <sub>2p</sub>	0,79	143	0,35

s : coefficient de sensibilité .

Le tableau II.14 regroupe les valeurs de la composition chimique de surface de la diatomite avant et après revêtement.

**Tableau II.14 : Composition chimique de surface de la diatomite avant et après revêtement.**

Matériaux	%C	% Si	% O	C/Si
D-B	7,5	26,8	55,50	0,28
D-HCl	4,9	34,4	59,94	0,14
D-HCl-PEG 2%	15	25	60	0,6
D-HCl-PEG 5%	15,95	28,6	55,45	0,55
D-HCl-SE30 2%	8,4	31	60,6	0,27
D-HCl-SE30 5%	7,96	34,51	57,53	0,23
D-HCl-greffée (1 <sup>er</sup> essai)	34,6	26	39	1,33



## VII- DISCUSSION

La composition chimique de surface de la diatomite avant et après revêtement est rapportée dans le tableau II.14. Il existe une différence notable entre la D-B et la D-HCl.

Les pourcentages en Si et en O augmentent alors celui du C diminue ; en effet la D-HCl est lavée des impuretés présentes dans la brute. La proportion de carbone s'accroît rapidement après dépôt des polymères et le greffage. Le carbone présent à la surface de la diatomite nue ne provient que d'une contamination hydrocarbonée.

La D-HCl-PEG (2 et 5%) contient un taux de carbone en surface plus élevée que celui de la D-HCl-SE30 (2 et 5%); cette différence pourrait s'expliquer par une adhésion plus forte du PEG en raison du caractère basique de celui-ci et acide de la diatomite. La proportion importante de la D-HCl greffée se justifie par la liaison Si-O-Si-C<sub>18</sub> à la surface de la diatomite. La proportion en silicium décroît après imprégnation et greffage à l'exception de la D-HCl-SE30 5%, alors que celui de l'oxygène ne baisse qu'à partir de 5% de revêtement. La baisse significative de ces deux éléments dans le cas de la D-HCl-greffée est certainement due au changement de structure de la surface.

Il semble que la totalité de la surface du support soit recouverte. D'après différents auteurs, après silanisation, les supports diatomites deviennent, comme le Téflon, difficilement mouillables par les phases liquides classiques [16,17,18-20]. Ces dernières forment alors des gouttes à la surface du support ou se déposent uniquement dans les pores, surtout à faibles taux d'imprégnation. Giddings [21] a proposé un modèle selon lequel deux types de forces maintiennent le liquide à la surface du support, d'une part des forces d'adsorption et d'autre part des forces capillaires (schéma II.3). Les forces d'adsorption sont fortes, de telle sorte qu'à faible taux d'imprégnation, les molécules se déposent en monocouche, puis en multicouche sur la totalité de la surface. Au fur et à mesure que la quantité de liquide augmente, les pores se remplissent, et l'épaisseur de la couche préliminaire augmente. Sur les supports diatomites, l'ensemble de la surface est recouverte d'une couche uniforme pour des taux d'imprégnation de 0,01 à 2% [16, 21, 22]. D'après Giddings [21], à un taux d'imprégnation de 25%, 2 à 4% du liquide sont sous forme de film, et 12% remplissent les pores.

Ainsi, la totalité du support de nos échantillons devrait être recouverte de polymère, même pour des taux d'imprégnation de 2 %. Cependant, l'épaisseur du film n'est certainement pas homogène. La surface de la diatomite est très accidentée, et les polymères doivent s'accumuler dans les recoins. Le modèle de Giddings [21] est représenté dans le schéma II.3.

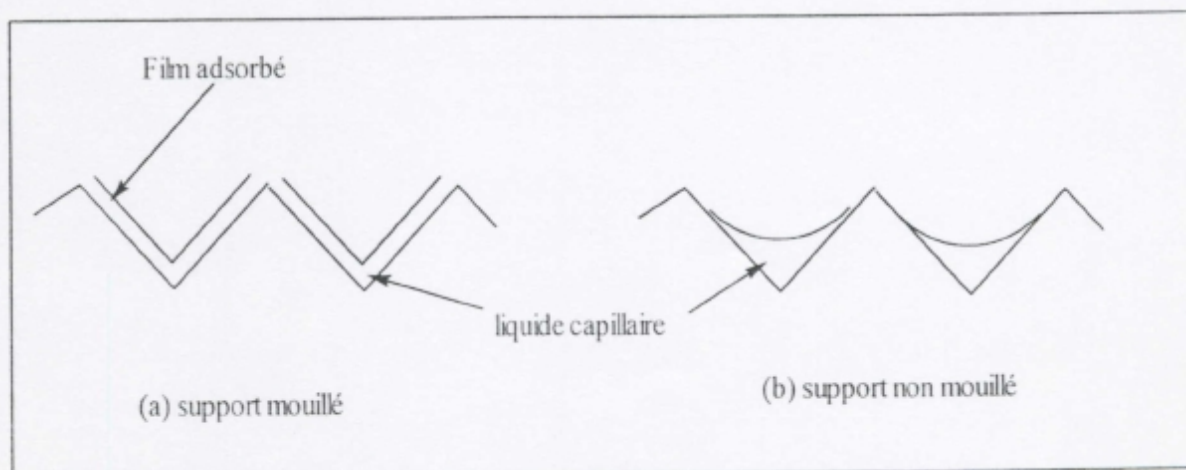


Schéma II.3 : Schématisation de la répartition de la phase liquide sur le support selon Giddings [21].

## VIII- CONCLUSION

Si nous comparons la diatomite brute et celle lavée à l'acide ; nous remarquons que les résultats obtenus par analyse élémentaire sont identiques. En revanche, les mesures réalisées au moyen de la spectroscopie IR et de la diffractométrie aux rayons X montre dans les deux cas, l'absence de carbonates de calcium dans la diatomite traitée à l'acide.

Les matériaux modifiés présentent sensiblement le même pourcentage en silicium mais des taux de carbone différents particulièrement entre ceux qui est greffé en C<sub>18</sub>. Ce qui s'explique par la réaction de greffage qui consiste en la formation d'une liaison covalente Si-O-Si-C<sub>18</sub>.

L'analyse par XPS révèle une différence notable entre la D-B et la D-HCl. Les pourcentages en silicium et en oxygène augmentent de la D-B à la D-HCl, alors que celui du carbone diminue, la D-HCl étant débarrassée des impuretés présents dans la D-B, le taux de carbone augmente après dépôt des phases stationnaires et après greffage. Sa valeur plus élevée pour la D-HCl-greffée et pour la D-HCl-PEG s'explique pas la formation d'une liaison covalente pour la greffée et par des interactions de type acido-basique pour celle qui est imprégnée par le carbowax.

Le taux de carbone est sensiblement le même, lorsqu'on passe d'un dépôt de 2% à 5%. Le dépôt n'est certainement pas homogène sur toute la surface et selon le modèle de Gidding, une quantité importante de polymère se loge dans les pores.

Le pourcentage en silicium diminue après imprégnation à l'exception de la D-HCl-SE30, tandis que celui de l'oxygène ne baisse qu'à partir de 5%.

La différence observée pour la D-HCl-greffée est due à un changement de structure de surface.



## VIII- CONCLUSION

Si nous comparons la diatomite brute et celle lavée à l'acide ; nous remarquons que les résultats obtenus par analyse élémentaire sont identiques. En revanche, les mesures réalisées au moyen de la spectroscopie IR et de la diffractométrie aux rayons X montre dans les deux cas, l'absence de carbonates de calcium dans la diatomite traitée à l'acide.

Les matériaux modifiés présentent sensiblement le même pourcentage en silicium mais des taux de carbone différents particulièrement entre ceux qui sont imprégnés (D-HCl-PEG 2% et D-HCl -SE30 2% et celui qui est greffé en C<sub>18</sub>. Ce qui s'explique par la réaction de greffage qui consiste en la formation d'une liaison covalente Si-O-Si-C<sub>18</sub>.

L'analyse par XPS révèle une différence notable entre la D-B et la D-HCl. Les pourcentages en silicium et en oxygène augmentent de la D-B à la D-HCl, alors que celui du carbone diminue, la D-HCl étant débarrassée des impuretés présents dans la D-B, le taux de carbone augmente après dépôt des phases stationnaires et après greffage. Sa valeur plus élevée pour la D-HCl-greffée et pour la D-HCl-PEG s'explique par la formation d'une liaison covalente pour la greffée et par des interactions de type acido-basique pour celle qui est imprégnée par le carbowax.

Le taux de carbone est sensiblement le même, lorsqu'on passe d'un dépôt de 2% à 5%. Le dépôt n'est certainement pas homogène sur toute la surface et selon le modèle de Giddings(Fig. II.14), une quantité importante de polymère se loge dans les pores.

Le pourcentage en silicium diminue après imprégnation à l'exception de la D-HCl-SE30, tandis que celui de l'oxygène ne baisse qu'à partir de 5%.

La différence observée pour la D-HCl-greffée est due à un changement de structure de surface.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.L. Hunnicutt et J.M. Harris, ANAL. Chem. 58, 748, 1986.
- [2] D.Briggs et M.P. Seah (Eds.), Pratical Surface Analysis, 2<sup>nd</sup> édition, Vol.1, Auger and X Ray photoelectron Spectroscopy, John Wiley, Chichester, 1990.
- [3] G. Beamson et D. Briggs (Eds.), High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA 300 Database, John Wiley, Chichester, 1992.
- [4] C. Malitesta, G. Morea, L.Sabbatini et P.G.Zambonin dans Surface charcterization of Advanced Polymers, L. Sabbatini et P.G.Zambonin(Eds.), VCH Weinheim, chap.5,1993.
- [5] F. Garbassi, M. Morra et E. O Chiello(Eds.), Polymer Surfaces from Physics to Technology, John Wiley, Chichester, 1994.
- [6] M. C. Miller, R. W. Cinton, S. G. Bush et J. W. Jorgenson, Anal. Chem., 56, 2204, 1984.
- [7] Caroline : Thèse doctorat, 1998, Université Paris VI.
- [8] An Itroudction to surface analysis by electron spectroscopy. J. F. Wtts, Oxford University Press 1990.
- [9] Handbook of X-Ray and Ultraviolet photoelectron D. Briggs, Heyden 1978.
- [10] Pratical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy, D. Briggs et M. P. Seah, Wiley 1983. 2<sup>ème</sup> édition, 1990.
- [11] Electron Spectroscopy : Theory, Techniques and Applications, Série de livres (Académie Press)
- [12] Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Série de livres (Wiley)
- [13] Z. Y. Al-Saïgh et P. Munk, Macromoléculaires, 17, 1984, 803
- [14] J.R. Conder, L.C. Young, Physicochemical measurmnt by gas chromatography, Wiley, Chichester, 1979
- [15] N. LE. HA, P. Schneider, P. Zelinier et E. Kovats, Helv. Chim. Act. 67 (1984), p.2128.
- [16] J. R. Conder, D. C. Locke et J. H. Purnell, J. Phys. Chem., 73, 1969.
- [17] J. R. Conder, Anal. Chem., 43, 1971, 367
- [18] J.J. Kirkland, dans Gas Chromatography, 4<sup>th</sup> International Symposium, Ed.
- [19] J.J. Kirkland, Anal. Chem., 35 1963, 2003.
- [20] J. Serpinet, Chromatographia, 8, 1975, 18.
- [21] J. C. Giddings, Anal. Chem., 34, 1962, 458.
- [22] J. Serpinet, J. Chromatogr., 68, 1972, 9.



*CHAPITRE III*

*THEORIE DE LA THERMODYNAMIQUE  
DE SURFACE ET CHROMATOGRAPHIE  
EN PHASE GAZEUSE INVERSE*

## I- INTRODUCTION

Les propriétés thermodynamiques de surface des supports chromatographiques sont en rapport direct avec leur mouillabilité et leurs propriétés adhésives.

Il est alors nécessaire de déterminer l'énergie de surface du support, la diatomite, car elle joue un rôle prépondérant dans la mise en forme et la morphologie des produits obtenus suite à un mélange avec un autre composant (imprégnation).

Pour déterminer l'énergie de surface des matériaux, deux méthodes sont bien établies et utilisées : la mesure des angles de contact [1, 2] et la chromatographie inverse gazeuse (IGC) [3]. Cette dernière technique étant réservée aux matériaux finement divisés, nous l'avons utilisée pour des diatomites nues et imprégnées.

L'étude de la diatomite greffée en  $C_{18}$  nous permet non seulement d'évaluer les propriétés thermodynamiques de surface de celle-ci mais surtout de les comparer avec celles des diatomites revêtues.

Enfin, la détermination énergétique de surface de ces matériaux serait un plus pour la mise en évidence des mécanismes de séparation.

## II- LES FORCES D'INTERACTION

Les interactions intermoléculaires attractives (force de Van der Waals) sont toujours présentes entre deux phases, et elles peuvent se compléter de forces moins efficaces que les liaisons covalentes mais probablement plus souvent présentes : les liaisons hydrogènes et les interactions acide-base de Lewis. On peut donc distinguer deux types d'interactions intermoléculaires :

- Non spécifiques (forces de Van der Waals) ;
- Spécifiques (liaisons H et interactions acide-base de Lewis).

### II.1- INTERACTIONS NON SPECIFIQUES : LES FORCES DE VAN DER WALLS

Les interactions de Van Der Waals entre molécules sont de plusieurs types mais leur origine est commune : il s'agit exclusivement d'interactions électrostatiques. Nous ne considérons pas ici les interactions faisant intervenir des charges électriques (ion-molécule et ion-ion). Les interactions collectivement rassemblées sous le nom de forces de Van Der Waals sont donc au nombre de trois : l'interaction dipôle-dipôle, l'interaction dipôle-dipôle induit et les forces de dispersion, omniprésentes [4]. Chacune de ces interactions est représentée sur la figure III.1.

#### II.1.1- Interaction Dipôle-Dipôle (Interaction De Keesom) :

L'énergie d'interaction de deux dipôles est maximale lorsqu'ils sont en ligne et minimale s'ils sont parallèles. Cette interaction n'est pas en général assez forte pour provoquer leur alignement, ils tournent donc plus ou moins librement et l'énergie en moyenne sur tous les angles vaut :



$$w(r) = - \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3 \left(4\pi \epsilon \epsilon_0\right)^2 K.T.r^6} \quad (1)$$

Où  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont les moments dipolaires,  $r$  la distance entre les deux dipôles,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon$  la permittivité relative,  $K$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Cette énergie moyenne n'est pas nulle car il ya en moyenne toujours un peu plus de molécules dans l'état attractif de plus basse énergie.

### II.1.2- La polarisation des molécules :

La polarisation d'une molécule non polaire consiste en sa capacité à acquérir un moment dipolaire induit  $\mu_{\text{induit}}$  sous l'influence d'un champ électrique extérieur  $E$  qui provoque une déformation du nuage électronique :

$$\mu_{\text{induit}} = \alpha.E \quad (2)$$

Pour une molécule apolaire il s'agit de polarisabilité électronique notée  $\alpha_0$ .

Dans le cas de l'atome H, on montre facilement [4] que  $\alpha_0$  vaut  $4\pi\epsilon_0 R^3$ , où  $R$  est le rayon de l'atome. Par extension, on considère généralement que la polarisation varie approximativement comme le volume des molécules. On peut également estimer la polarisabilité totale d'une molécule en effectuant la somme des polarisabilités de ses liaisons covalentes (si elle ne comporte ni doublets libres ni liaisons délocalisées). Il existe enfin des polarisabilités de groupes approximativement additives.

Dans le cas de molécules polaires, possédant donc un moment dipolaire permanent, la situation est plus complexe car le champ électrique interagit avec ce dernier. Il existe alors une contribution au moment dipolaire de la molécule induit par un champ électrique extérieur, due aux fluctuations d'orientations du moment permanent.

Deux types d'interactions impliquent la polarisabilité des molécules :

- L'interaction dipôle permanent - dipôle induit (Debye),
- Les forces de dispersion (interaction de London).

### II.1.3- Interaction Dipôle Permanent - Dipôle Induit :

La présence d'une molécule polaire peut induire un moment dipolaire dans une molécule voisine initialement apolaire. L'énergie d'interaction n'est pas assez grande pour empêcher la rotation des molécules. Sa valeur moyenne intégrée sur tous les angles est donnée par :

$$w(r) = - \frac{\mu_1^2 \alpha_{0,2}}{\left(4\pi \epsilon \epsilon_0\right)^2 .r^6} \quad (3)$$

Où  $\mu_1$  et  $\alpha_{0,2}$  représentent le moment dipolaire permanent de la première molécule et la polarisabilité de la seconde.

### II.1.4- Forces de Dispersion (Interaction de London) :

Les forces proviennent du fait qu'un nuage électronique qui est symétrique en moyenne, ne l'est pas nécessairement à un instant donné. Une molécule apolaire possède donc un moment dipolaire instantané lui permettant d'induire un moment dans la molécule voisine. Pour un atome H, en première approximation, le moment dipolaire à un instant donné vaut  $\mu = r_0 \cdot e$ , où  $r_0$  est le rayon de Bohr et  $e$  la charge de l'électron. Entre deux atomes ou molécules identiques on obtient l'expression suivante de l'énergie d'interaction :

$$w(r) = - \frac{3 \alpha^2 I}{4 (4 \pi \epsilon \epsilon_0)^2 r^6} \quad (4)$$

Où  $I$  est l'énergie d'ionisation de l'espèce considérée.  
Pour deux atomes ou molécules différents :

$$w(r) = - \frac{3 \alpha_{0,1} \alpha_{0,2} I_1 I_2}{2 (4 \pi \epsilon \epsilon_0)^2 r^6 (I_1 + I_2)} \quad (5)$$

La force de London est relativement forte (de l'ordre de  $KT$  à la température ordinaire) car les moments dipolaires instantanés sont relativement élevés. De nombreux solides et liquides ne doivent leur cohésion qu'à cette seule force (les hydrocarbures par exemple). Ce sont également les forces de dispersion qui permettent aux gaz inertes de se liquéfier [5].

Les trois forces précédentes confèrent aux interactions non spécifiques entre molécules une dépendance en  $1/r^6$ . En règle générale la force de London, omniprésente, est la plus intense des trois.

Les forces de Van der Waals ont des manifestations macroscopiques très directes. Elles exercent une influence majeure sur les températures d'ébullition des liquides ou les températures de sublimation des solides. Dans une phase condensée, l'énergie de cohésion par molécule correspond, en effet, à la somme des énergies d'interaction d'une molécule avec ses voisines. Si l'on considère que dans un solide ou dans un liquide, chaque molécule est entourée de 8 à 12 molécules alors l'énergie de cohésion par molécule est de l'ordre de 4 à 6 fois l'énergie totale d'une liaison [4]. Le passage d'une phase condensée à la phase gazeuse est donc directement lié à l'existence des forces intermoléculaires attractives.

### II.1.5- Forces de Van Der Waals entre molécules différentes :

L'énergie d'interaction entre deux molécules différentes A et B est souvent correctement estimée par la moyenne géométrique des énergies d'interactions A-A et B-B. Ceci peut se justifier à partir de la forme de la loi de London pour deux molécules différentes.



L'énergie d'interaction est proportionnelle à :

$$-\frac{3}{2} \frac{\alpha_{0,1} \alpha_{0,2} I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} \quad (6)$$

Soit :

$$-\frac{3}{4} \alpha_{0,1} \alpha_{0,2} I \quad (7)$$

Si l'on suppose que les énergies d'ionisation ne sont pas trop différentes. C'est le résultat que l'on obtiendrait si l'on faisait la moyenne géométrique des énergies d'interaction A-A et B-B en supposant à nouveau les deux potentiels d'ionisation suffisamment voisins. En revanche, cette approximation de la moyenne géométrique donne des résultats erronés dès que l'une des deux molécules est assez polaire. Par exemple pour le couple H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>, l'énergie d'interaction est nettement inférieure à celle des couples H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>. Dans ce cas, l'attraction entre molécules identiques est nettement plus forte qu'entre molécules différentes, et ceci est en partie la cause de la faible solubilité de CH<sub>4</sub> dans l'eau [4].

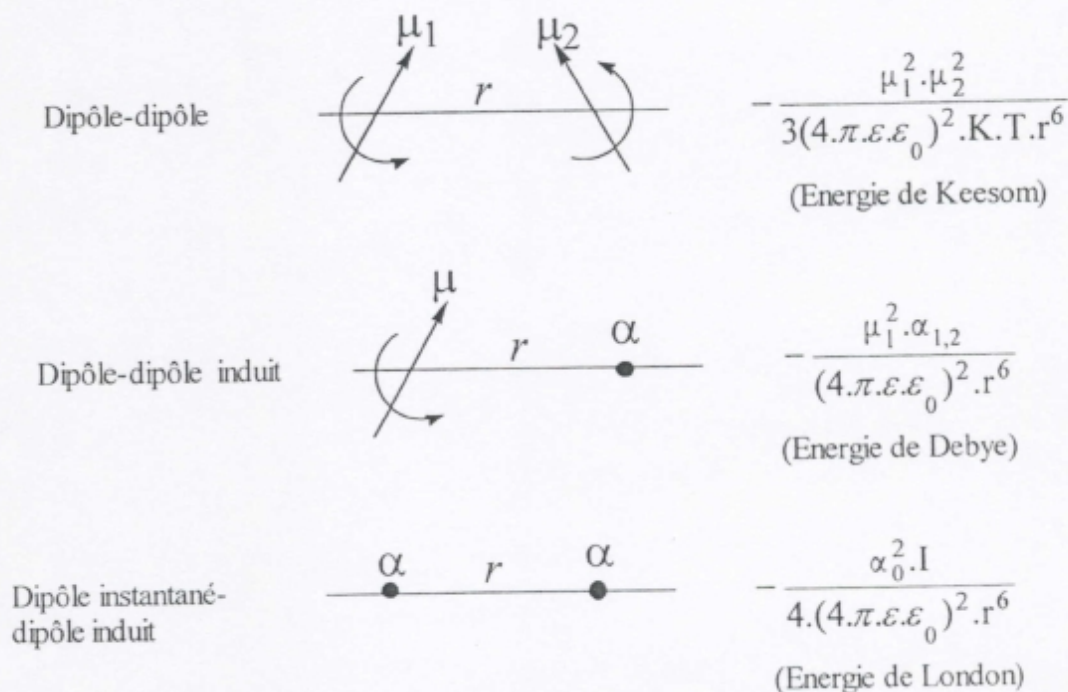


Figure III.1 : Forces de Van Der Waals

## II.2- INTERACTIONS ACIDE-BASE :

### II.2.1- Interactions acide-base : propriétés et champs d'applications :

Les interactions acide-base de Lewis (y compris les liaisons hydrogène) sont spécifiques contrairement aux interactions dispersives qui sont omniprésentes. Les interactions AB ont lieu lorsqu'un acide (accepteur d'électrons ou donneur de protons) est amené au voisinage (2-3 Å) [6] d'une base (donneur d'électrons ou accepteur de protons). Cela peut être décrit par l'équation générale :



Où  $\square$  et  $:$  représentent respectivement une orbitale vacante et une paire d'électrons.

Pimentel et McClellan [7] ont démontré en 1960 que la force d'une interaction acide-base n'a aucun rapport avec les moments dipolaires des deux espèces en présence (voir tableau III.1)

**Tableau III.1 : Enthalpie d'interaction acide-base et moments dipolaires des espèces en présence [7]**

Acide	Base	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\mu$ (acide) (Debye)	$\mu$ (base) (Debye)
Phénol	Acétate de benzyle	-3,3	1,7	1,8
	Diethyl éther	-3,7		1,2
	Acéto nitrile	-4,2		3,4
	Dioxanne	-4,5		0,4
	Acétate d'éthyle	-4,8		1,8
	Triméthylamine	-5,8		0,7
	Diméthyl formamide	-6,4		3,85
	Hexaméthylène tétramine	-6,9		0
Alcool benzylique	Dioxanne	-2,1	1,7	0,4
Phénol		-4,5	1,7	
p-Crésol		-5,3	4,4	
o-Crésol		-5,4	3,7	
m-Crésol		-5,7	4,2	
Acide benzoïque		-6,2	1,0	

Le tableau III.2 présente les trois types d'acides et de bases possibles

**Tableau III.2 : Types d'acides et de bases de Lewis**

Donneurs d'électrons (bases)	Accepteurs d'électrons (acides)
n pyridine, HA	n BF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>
$\sigma$ alcanes	$\sigma^*$ I <sub>2</sub> , HCCl <sub>3</sub>
$\pi$ benzène	$\pi^*$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub>



Les différents types d'acides et de bases conduisent à neuf complexes acide-base possibles [8].

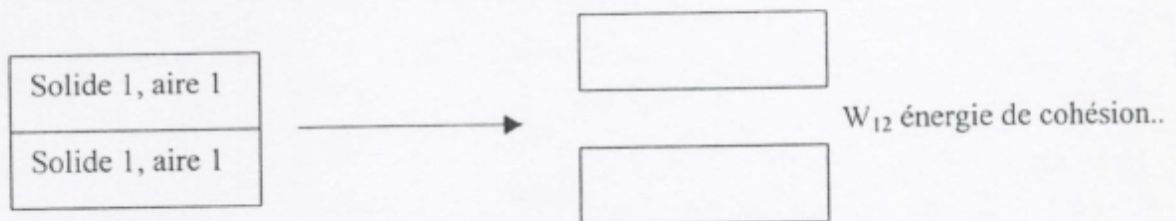
Les composés amphotères sont ceux doués des deux propriétés à la fois : acidité et basicité. Un exemple typique de composé amphotère est l'eau. Dans le cas des composés organiques on pourra citer l'acétate d'éthyle et le n-butanol.

Comme l'indiquent les quelques exemples précédents, les interactions acide-base revêtent une importance considérable dans de nombreux domaines, d'où la nécessité de définir des paramètres quantitatifs, mesurables, permettant de caractériser ces interactions dans les matériaux pour lesquels des phénomènes de surface interviennent.

### II.3- DEFINITION DU TRAVAIL D'ADHESION ET RELATION AVEC LA TENSION DE SURFACE :

Par définition, le travail (ou énergie) de cohésion  $W_{11}$  d'un matériau 1 est égal à la variation d'enthalpie libre ( $-\Delta G_{11}$ ) associée à la séparation réversible de deux portions de solide dont la surface de contact est égale à une aire unité (ou la variation d'enthalpie libre par unité de surface).

Le schéma suivant illustre cette définition :

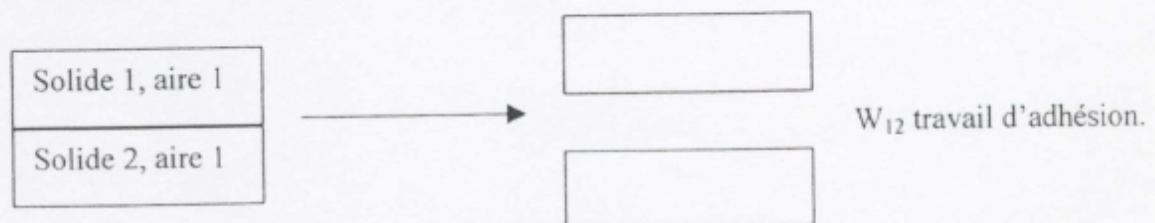


L'énergie de surface  $\gamma$  d'un matériau 1 est égale à l'enthalpie libre de création d'une unité de surface libre comme dans le schéma suivant où l'on sépare deux surfaces d'aires égales à  $\frac{1}{2}$ .  $\gamma$  est noté  $\gamma_s(\text{mJ}/\text{m}^2)$  dans le cas d'un solide et  $\gamma_l(\text{N}/\text{m})$  dans le cas d'un liquide. On la nomme aussi tension de surface ou tension superficielle.

Le travail effectué pour la création de cette surface unité vaut donc la moitié du travail de cohésion, soit :

$$\gamma = \frac{1}{2} W_{11} \quad (8)$$

Le travail d'adhésion  $W_{12}$  est défini comme le travail de séparation d'une aire unité de deux matériaux différents, 1 et 2. (voir schéma)



La tension interfaciale  $\gamma_{12}$  est égale à l'enthalpie libre de création d'une interface unité entre deux matériaux différents 1 et 2. Soit :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12} \quad (9)$$

### II.3.1- Evaluation de l'énergie libre de surface des matériaux :

Le travail d'adhésion  $W_{12}$  (ou  $W$ ) peut se diviser en deux composantes : dispersives et spécifiques (communément acido-basiques).

$$W = W^d + W^{AB} \quad (10)$$

Dans le cas où les matériaux ne développent que des interactions dispersives, il est correct d'employer, pour exprimer  $W$  (dans ce cas  $W^d$ , voir équation (4)), la moyenne géométrique des tensions de surface des matériaux 1 et 2.

$$W^d = 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} \quad (11)$$

et

$$W^{AB} = W - W^d \quad (12)$$

En ce qui concerne la détermination de la composante acide-base au travail d'adhésion ( $W^{AB}$ ), diverses approches sont retenues et nous allons examiner certaines d'entre elles.

### II.4- METHODES D'EVALUATIONS DES INTERACTIONS ACIDE-BASE :

Il existe un arsenal considérable de méthodes analytiques de détermination des propriétés acide-base comme les mesures d'angles de mouillage [9,10], la spectroscopie infrarouge [11], la RMN [12], la spectroscopie de photo électrons X (XPS) [13-22] et la chromatographie en phase gazeuse inverse (IGC) [23-25].

Les applications de ces techniques ainsi que leurs avantages et limitations ont été présentées à diverses reprises dans des ouvrages et articles de mises au point [12-15, 22, 23, 26-30]. Il est toutefois intéressant de rappeler que la microscopie à force atomique (AFM) a un fort potentiel en ce sens puisqu'elle permet de mesurer directement la force d'interaction entre un site acide et un site basique [31].

Notons toutefois que chaque technique requiert l'utilisation de sondes acides et basiques qui lui sont spécifiques pour pouvoir caractériser les propriétés du matériau étudié. Comme l'a souligné Dwight [28], il est nécessaire d'utiliser des sondes susceptibles d'être fortement adsorbées en XPS car les analyses s'opèrent sous vide (environ  $10^{-8}$  mBar), alors que de telles sondes sont inutilisables en IGC puisqu'il sera très difficile de les désorber même sous le flux continu de gaz vecteur.

#### II.4.1- Quelques modèles d'évaluations des interactions acide-base :

Différentes échelles permettent de quantifier les interactions acido-basiques ont été établies. Nous allons, dans cette section, présenter les principales.

##### II.4.1.1- Equation à quatre paramètres de Drago :

Au début des années 60, Drago [32] a proposé une équation empirique permettant de prédire l'enthalpie d'interactions entre un acide et une base en solution :



$$-\Delta H^{AB} = E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B \quad (15)$$

$C_A$  et  $E_A$  sont des constantes reliées à l'acide (accepteur), et correspondent respectivement à sa faculté de former des liaisons covalentes ou électrostatiques.  $C_B$  et  $E_B$  sont les constantes équivalentes relatives à la base. Les valeurs de  $C$  et  $E$  ont été déterminées expérimentalement en prenant l'iode comme acide de référence ( $C_A(I_2) = E_A(I_2) = 1$ ), et en posant  $E_B = 1,32$  et  $C_B = 7,4$  en (Kcal/mole)<sup>1/2</sup> pour le N, N-diméthyl-acétamide et le diéthylsulfure respectivement.

Cette équation a été mise au point à partir de la mesure directe de chaleurs de formation d'un grand nombre de complexes donneur-accepteur. Elle permet d'estimer  $\Delta H^{AB}$  à  $\pm 0,2$  Kcal/mol, ce qui représente une erreur de 2 à 9 % entre les prédictions et les résultats expérimentaux.

Le tableau III.3 présente les quatre paramètres de Drago pour quelques composés [14].

**Tableau III.3 : Paramètres de Drago pour quelques composés (Kcal/mol)<sup>1/2</sup>**

Acides	$C_A$	$E_A$	$C_A/E_A$
Iodine	1,00	1,00	1,00
SbCl <sub>5</sub>	5,13	7,38	0,695
t-BuOH	0,30	2,04	0,147
Phenol	0,44	4,33	0,102
Chloroform	0,16	3,02	0,053
H <sub>2</sub> O	0,26	2,61	0,010
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,01	1,66	0,006
Bases	$C_B$	$E_B$	$C_B/E_B$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,68	0,53	1,30
THF	4,27	0,98	4,37
Diethyl ether	3,25	0,96	3,38
1,4 Dioxanne	2,38	1,09	2,18
Acétone	2,33	0,98	2,36
Ethyl acétate	1,74	0,98	1,79
Et <sub>3</sub> P = O <sup>a</sup>	2,70	1,64	1,65

a : Triéthylphosphine oxide

#### II.4.1.2- Nombres accepteurs de Gutmann :

Gutmann [33] a proposé quant à lui, deux nombres, l'un accepteur (AN), l'autre (DN), qui permettent d'évaluer l'enthalpie d'un complexe acide-base à partir de l'expression :

$$-\Delta H^{AB} = \frac{(AN \cdot DN)}{100} \quad (13)$$

Le nombre donneur DN, qui caractérise les bases, est obtenu à partir de la chaleur d'interactions acide-base des composés organiques avec SbCl<sub>5</sub> en solution diluée dans le dichloro-1, 2 éthane, et est exprimé en Kcal/mol. SbCl<sub>5</sub> est en effet choisi comme acide de

Lewis de référence, alors que le dichloro-1, 2 éthane est considéré comme un solvant neutre avec  $DN = 0$ .

Le nombre accepteur AN, qui caractérise les acides, est obtenu à l'aide du déplacement RMN du  $^{31}P$  de  $Et_3PO$  en solution dans l'acide considéré.

Il est ramené à un nombre sans dimension en attribuant la valeur  $AN = 0$  au déplacement chimique de  $Et_3PO$  en solution dans le n-hexane et la valeur  $AN = 100$  au déplacement chimique de  $Et_3PO$  en interaction avec le pentachlorure d'antimoine  $SbCl_5$  en solution concentrée dans le dichloro-1, 2 éthane.

Cependant, Riddle et Fowkes [34] ont réexaminé l'échelle des nombres accepteurs. Ils ont eu en effet constaté que les liquides ayant uniquement des interactions

dispersives pouvaient provoquer un déplacement chimique de  $Et_3PO$  non négligeable en RMN du  $^{31}P$ . Il est donc nécessaire d'effectuer une correction sur les valeurs de AN déterminées par Gutmann en soustrayant les déplacements chimiques dus à la contribution des forces de dispersion.

Quelques valeurs de DN, AN et  $AN-AN^d$  où  $AN^d$  est la contribution dispersive à AN sont reportées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : AN et DN de Gutmann et nombres corrigés ( $AN-AN^d$ ) [30]

	( $AN-AN^d$ ) <sup>a</sup>	DN <sup>b</sup> (Kcal/mol)
p-Dioxane	0	14,8
Pyridine	0,5	33,1
Benzène	0,6	0,1
THF	1,9	20,0
$CCl_4$	2,3	0,0
Et Ac	5,3	17,1
1,2- $C_2H_4Cl_2$	6,4	0,0
Acétone	8,7	17,0
$CH_2Cl_2$	13,5	0,0
$CHCl_3$	18,7	0,0
T-BuOH	26,5	-
N-BuOH	31,7	-
$CH_3OH$	41,7	-

#### II.4.1.3- Approche de Van Oss :

Une nouvelle approche basée sur les angles de contact a été introduite par Van Oss [35]. La contribution acido-basique au travail d'adhésion entre un matériau i et un matériau j est donnée par l'équation :

$$W^{AB} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_j^-} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_i^- \cdot \gamma_j^+} \quad (14)$$

Où  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  sont respectivement les composantes acides et basiques à la tension de surface. Les paramètres ont été déterminés pour des liquides et des polymères usuels en posant



$\gamma_{H_2O}^+ = \gamma_{H_2O}^- = 25,5 \text{ mJ/m}^2$  dans le cas de l'eau. La contribution « polaire »  $\gamma^{AB}$  à la tension de surface est en fait due aux interactions acides. Van Oss et al ont proposé de quantifier  $\gamma^{AB}$  par :

$$\gamma_i^{AB} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_i^-} \quad (15)$$

Quelques valeurs pour les liquides et des polymères organiques sont rassemblées dans le tableau III.5.

**Tableau III.5 : valeurs  $\gamma^+$ ,  $\gamma^-$  et  $\gamma^{AB}$  pour quelques solvants [30]**

	$\gamma^+$	$\gamma^-$	$\gamma^{AB}$
Eau	25,5	25,5	51
Formamide	2,28	39,6	19
Glycérol	3,92	57,4	30
Ethylène glycol	3	30,1	19
PEO 6000	0	64	0
Acétate de cellulose	0,3	22,7	5,2

Le problème des paramètres de Drago et Gutmann réside dans le fait qu'ils décrivent uniquement les interactions acido-basiques, et ne sont reliés en aucune manière à une échelle représentative des interactions dispersives. Or, ce sont les interactions dans leur globalité (spécificité ou non) qui doivent être prises en compte.

L'équation proposée par Van Oss a quant à elle été complétée par des paramètres relatifs aux interactions dispersives. Cependant, les paramètres  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  ne sont disponibles que pour quelques liquides utilisés dans les mesures d'angles de mouillage.

Comme nous allons le voir, Fowkes et Mostafa [36], mais aussi Hansen [37] ont établi des relations permettant de décrire l'enthalpie de mélange en fonction des paramètres relatifs aux interactions acido-basiques, mais également dispersives.

#### II.4.1.4- Enthalpie de mélange :

Fowkes et Mostafa [36] ont défini l'enthalpie de mélange selon l'équation :

$$\Delta H_m = P \cdot \Delta_m + V_m \cdot Q_1 \cdot Q_2 \cdot (\delta_1^d - \delta_2^d) + X_p + \Delta H_{12}^{AB} + \Delta U_m^p \quad (16)$$

Où  $V_m$  est le volume de mélange,  $Q_i$  la fraction volumique du composé  $i$ ,  $X_p$  la fraction molaire de paires acido-basiques par mole de composé,  $\delta_i^d$  la contribution dispersive au paramètre de solubilité du composé  $i$ ,  $\Delta H_{12}^{AB}$  l'enthalpie des interactions acido-basiques selon Lewis et  $\Delta U_m^p$ , la variation de l'énergie interne de mélange associée aux interactions dipôle-dipôle.  $\Delta H_{12}^{AB}$  est négative, et peut de ce fait conduire à une valeur de  $\Delta H_m$  négative, ce qui est favorable à une enthalpie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) négative.

L'approche proposée, dans les années 60, par Hansen [37] conduit à l'équation suivante :

$$\Delta H_m = V_m \cdot Q_1 \cdot Q_2 \cdot [(\delta_1^d - \delta_2^d)^2 + (\delta_1^p - \delta_2^p)^2 + (\delta_1^h - \delta_2^h)^2] \quad (17)$$

Où  $\delta^d$ ,  $\delta^p$  et  $\delta^h$  sont les contributions dispersive, polaire et acido-basique (liaisons hydrogène) au paramètre de solubilité. Cette équation comporte uniquement des termes positifs,  $\Delta H_m$  ne peut donc pas être négative, et la contribution entropique n'est pas suffisamment forte pour laisser envisager une possibilité de mélange favorable. Comme l'ont souligné Fowkes et al [37], l'équation ci-dessus est surtout utilisée dans l'industrie des peintures. Graphiquement,  $\Delta H_m$  est représentée par une sphère dont les trois axes de coordonnées sont  $\delta^d$ ,  $\delta^p$  et  $\delta^h$ . Si  $\Delta H_m$  d'un couple donné solvant-polymère se trouve à l'intérieur de la sphère, alors il s'agit d'un bon solvant. Dans le cas contraire, le solvant testé est un non-solvant du polymère.

L'équation de Fowkes nécessite la connaissance des fractions volumiques  $Q_i$  des constituants du mélange; cependant ces paramètres sont difficilement contrôlables en chromatographie en phase inverse (IGC). Il faut également rappeler que l'approche de Fowkes ne fait pas de distinction entre une phase mobile et une phase stationnaire mais considère un mélange statique entre deux matériaux. Enfin, cette équation nous donne l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  et non l'enthalpie libre de mélange  $\Delta G_m$ . Or, c'est cette dernière qui est directement reliée au coefficient de partage  $K$  conventionnellement utilisé en IGC. Cette difficulté pourrait, à la rigueur, être contournée en effectuant l'ensemble des mesures à deux températures différentes. L'approche décrite par Abraham [39], que nous allons maintenant présenter, s'avère nettement supérieure de ce point de vue.

#### II.4.1.5- Enthalpie libre de mélange : méthode d'Abraham :

Récemment, Abraham [39] a proposé de relier les paramètres de solubilité d'un soluté et d'une phase stationnaire (solvant ou polymère) à une propriété du soluté au moyen d'une relation linéaire d'énergie de solubilité, ou LSER (Linear Solvation Energy Relationship).

$$\log K = c + r.R_2 + s.\pi_2^* + a.\sum \alpha_2^H + b.\sum \beta_2^H + l.\log L^{16} \quad (18)$$

Où  $K$  est le coefficient de partage du soluté entre la phase stationnaire et la phase gazeuse. Les paramètres  $R_2$ ,  $\pi_2^*$ ,  $\sum \alpha_2^H$ ,  $\sum \beta_2^H$  et  $\log L^{16}$  se rapportent au soluté, alors que  $r$ ,  $s$ ,  $a$ ,  $b$  et  $l$  sont relatifs au solvant.

Le terme  $rR_2$  est la contribution de polarisabilité, il mesure des forces de type dipôle-dipôle induit.  $s.\pi_2^*$  est relatif à la dipolarité. Il mesure les interactions dipôle-dipôle.  $l.\log L^{16}$  regroupe les effets de cavité et les interactions dispersives, à savoir dipôle instantané-dipôle instantané. Enfin  $a.\sum \alpha_2^H$  et  $b.\sum \beta_2^H$  décrivent l'acido-basicité. «  $c$  » est une constante issue de la régression à 5 paramètres.

L'avantage de cette équation est qu'elle permet de quantifier chaque type d'interaction. Cette méthode a par ailleurs fait ses preuves en chromatographie en phase gazeuse inverse (IGC) et est largement utilisée dans [40].



### III- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES DIATOMITES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE INVERSE (IGC)

#### III.1- GENERALITES :

La chromatographie est fondée sur la répartition d'un composé entre deux phases, et est essentiellement utilisée pour la séparation des constituants d'un mélange. La chromatographie est dite gaz-liquide lorsque l'un des phases en présence est liquide (phase stationnaire) et l'autre gazeuse (phase mobile). Les sondes sont transportées par un gaz vecteur le long de la colonne. Il s'agit donc d'une technique dynamique. Le temps de rétention reflète les interactions qui s'établissent entre la sonde et la phase stationnaire. Les phénomènes ayant lieu peuvent être de deux types : d'une part l'adsorption-désorption à la surface et d'autre part l'absorption du gaz dans la masse de la phase stationnaire.

Dans notre cas, la chromatographie est dite « inverse » car la phase stationnaire est le sujet d'étude. Cette étude est rendue possible grâce à l'utilisation de sondes moléculaires de propriétés physico-chimiques connues, injectées individuellement. Davis et al ont été les premiers à introduire le terme « inverse » en 1966 [41] dans leur étude d'asphalte. Afin de limiter les interactions entre molécules de soluté et de favoriser les interactions soluté-solvant, il convient de travailler dans des conditions dites de « dilutions infinie ». On parle de « dilution infinie » ou de « taux de recouvrement zéro » lorsque la concentration de soluté au sein d'un matériau mou ou à la surface d'une phase solide est suffisamment faible pour que chaque molécule puisse se comporter indépendamment. Les interactions soluté-soluté sont alors négligeables et la chromatographie est dite linéaire. A « concentration finie », les interactions soluté-soluté sont présentes et la chromatographie est non-linéaire. La condition de « dilution infinie » est jugée atteinte pour des concentrations plus faibles (de plusieurs ordres de grandeur) pour des surfaces que pour des volumes.

La région de « dilution infinie » est particulièrement adaptée à l'étude des interactions soluté-phase stationnaire et à la détermination des constantes d'équilibre correspondantes. Conder [42-44] et Tranchant [45] ont largement décrit l'obtention de grandeurs physico-chimiques par IGC, ainsi que l'optimisation des conditions expérimentales et l'interprétation, souvent délicate, des résultats.

#### III.2- IGC : CHAMP D'APPLICATION ET PARAMETRES DE RETENTION :

##### III.2.1-Champ d'application de l'IGC aux matériaux et aux polymères :

L'IGC fait l'objet de nombreuses publications sur la caractérisation physico-chimique des matériaux tels que les charges minérales et les fibres ainsi que les polymères [46,47]. Le terme inverse signifie, comme nous l'avons mentionné, que c'est la phase stationnaire qu'on cherche à étudier et non les solutés injectés. Dans ce cas, on étudie la rétention de sondes moléculaires de propriétés physico-chimiques connues (généralement des alcanes, des acides et des bases de Lewis de bas poids moléculaires) injectées dans la colonne contenant la phase stationnaire. L'IGC permet d'avoir des informations sur la thermodynamique de surface et de masse des matériaux sur une large gamme de température

(ambiante-400°C). C'est une technique dynamique (sorption et désorption sous flux de gaz vecteur) et rapide par rapport aux méthodes statiques. Le succès de cette technique réside dans le fait qu'elle est simple, souple, d'un coût relativement bas et accessible au non spécialiste.



Les matériaux étudiés par IGC peuvent être des matériaux de haute énergie de surface comme le graphite [48], mais aussi des polymères de basse énergie de surface et de faible surface spécifique [46]; elle permet également de caractériser des matériaux microporeux [49] macroporeux [50] et lamellaires [51].

Les progrès enregistrés par la communauté scientifique dans le domaine de la caractérisation des matériaux (et des polymères) par IGC sont indéniables et montrent que cette technique a atteint une maturité certaine. Toutefois, il est clair qu'elle doit toujours être complétée par une ou plusieurs autres techniques, ne serait-ce que parcequ'elle ne permet d'aucune manière de déterminer la composition chimique du matériau étudié.

### III.2.2- Paramètres de rétention en chromatographie

Le temps de rétention net  $t_N$  est la grandeur mesurée en chromatographie. Tous les paramètres thermodynamiques permettant de caractériser une phase stationnaire (coefficient de partage ou enthalpie libre de sorption) sont déterminés à partir du volume de rétention net  $v_N$ , et donc du temps de rétention net  $t_N$ . L'obtention de  $v_N$  à partir de  $t_N$  nécessite certaines corrections [42,52] décrites dans ce paragraphe. Nous verrons également dans le cas les plus complexes qu'il s'agit d'une tâche très délicate lorsque le profil d'élution est asymétrique et/ou traînant.

#### III.2.2.1- Temps et volumes de rétention :

Le temps requis pour éluer une sonde moléculaire injectée sur une phase stationnaire est défini comme son temps de rétention,  $t_R$  c'est la grandeur directement mesurée en chromatographie.

Le temps de rétention net  $t'_R$  est la contribution à  $t_R$  provenant de l'interaction sonde-phase stationnaire.

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (1)$$

Où  $t_0$  est le temps de rétention d'une sonde de référence présumée ne pas interagir avec la phase stationnaire.  $t_0$  est aussi appelé « temps mort de la colonne » ; la détermination de  $t'_R$  est illustrée sur la figure III.2

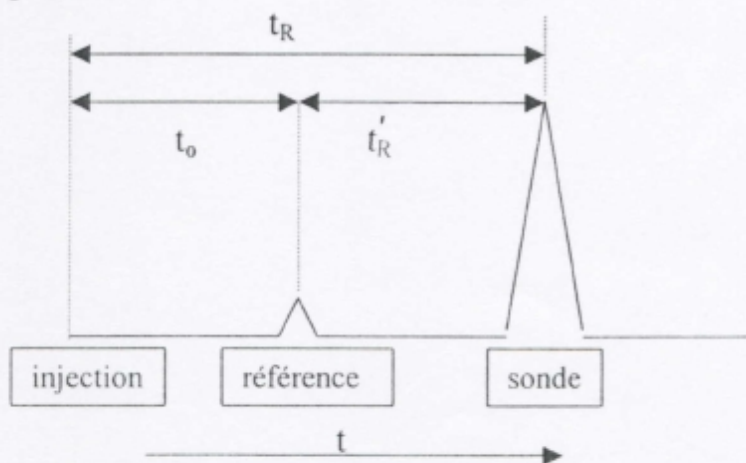


Figure III.2 : Temps de rétention



Le volume de gaz vecteur nécessaire pour effectuer l'élution est défini comme le volume de rétention net  $v_N$ . Il est proportionnel à  $t'_R$  selon :

$$v_N = j \cdot D \cdot t'_R \quad (2)$$

Où  $j$  et  $D$  sont respectivement les facteurs de compressibilité et le débit corrigé de gaz vecteur. Le paramètre  $j$  [53,54] est utilisé pour corriger les volumes de rétention des effets de compression des gaz, c'est le facteur de compression des gaz. Il dépend des pressions d'entrée ( $P_e$ ) et de sortie ( $P_s$ ) de la colonne.

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left[ \left( \frac{P_e}{P_s} \right)^2 - 1 \right]}{\left[ \left( \frac{P_e}{P_s} \right)^3 - 1 \right]} \quad (3)$$

Le débit est souvent mesuré en sortie de colonne à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon. Il doit donc être corrigé de la pression de vapeur saturante de l'eau. De plus les températures de la colonne et du débitmètre peuvent être différentes. Il convient donc d'utiliser le débit corrigé selon l'équation suivante :

$$D_c = D_m \left( 1 - \frac{P_w}{P_a} \right) \left( \frac{T_c}{T_a} \right) \quad (4)$$

Où  $T_c$  est la température (K) de la colonne et  $D_m$ , le débit (ml/min) de gaz vecteur en sortie de colonne à température ambiante  $T_a$  et à pression ambiante  $P_a$ .  $P_w$  est la tension de vapeur de l'eau à température ambiante.

#### III.2.2.2- Volume de rétention spécifique :

Le volume de rétention spécifique est le volume de rétention net par unité de masse de phase stationnaire :

$$V_g = \frac{V_N}{W_s} \quad (5)$$

Où  $V_N$  est le volume net et  $W_s$ , la masse de phase stationnaire en grammes présente dans la colonne.

#### III.2.2.3- Volume de rétention et coefficient de partage :

Le coefficient de partage  $K$  du soluté entre la phase gazeuse et la phase stationnaire s'écrit :

$$K = \frac{C_s}{C_v} \quad (6)$$

Où  $C_v$  et  $C_s$  sont respectivement la concentration de soluté dans la phase vapeur et dans la phase stationnaire à l'équilibre.

On montre [42] que le volume de rétention net  $V_N$  est relié au coefficient de partage  $K$  selon l'équation :

$$V_N = K.V_s \quad (7)$$

Où  $V_s$  est le volume de la phase stationnaire. En chromatographie liquide-gaz,  $V_s$  est noté  $V_L$ , et en chromatographie solide-gaz,  $V_L$  devient  $A_s$ , l'aire de l'interface solide-gaz.

### III.3- DETERMINATION DES TEMPS DE RETENTION :

L'une des premières difficultés après l'obtention du chromatogramme est la détermination des temps de rétention du soluté. La méthode utilisée dépend donc du degré d'asymétrie des pics.

#### III.3.1- Profils d'élution et moments statistiques :

Les moments statistiques permettent de caractériser précisément tout profil de pic, Gaussien ou non.

Le  $n^{\text{ième}}$  moment statistique  $m_n$  est défini selon l'équation :

$$m_n = \frac{\int_0^{\infty} t^n \cdot c(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} c(t) \cdot dt} \quad (8)$$

Où  $c(t)$  est la concentration du soluté au temps  $t$ , le « temps zéro » correspondant à l'injection du soluté. Le premier moment statistique ( $n=1$ ) permet de définir la position du pic. Les second, troisième et quatrième moments caractérisent respectivement l'élargissement, l'asymétrie et l'affaissement du pic. Nous nous intéresserons ici au premier moment statistique. Il correspond au centre de gravité du pic :

$$m_1 = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot c(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} c(t) \cdot dt} \quad (9)$$

En pratique, on prendra  $m_n$  entre un temps initial  $t_i$  et un temps final  $t_f$  de part et d'autre du pic de rétention.

#### III.3.2- Pics Gaussiens (symétriques) :

Le temps de rétention d'un pic symétrique est obtenu au maximum de son intensité :

$$t_R = t_{\max}$$



En effet, pour un pic symétrique, les temps de rétention obtenus au maximum du pic ou au centre de gravité sont les mêmes. Cependant, un pic est rarement parfaitement symétrique.

Dans la pratique, on considère que pour un taux d'asymétrie  $\eta$  compris entre 0,8 et 1,2, et un nombre de plateaux théoriques de quelques centaines, le maximum du pic donne une mesure précise du temps de rétention [42].

### III.3.3- Pics légèrement asymétriques :

La chromatographie linéaire, non idéale (non équilibre, diffusion axiale, inhomogénéité du débit de gaz vecteur) entraîne la formation de pics relativement larges. De ce fait, le temps d'éluion de l'arrière du pic est significativement supérieur au temps d'éluion du front du pic. Or, l'étalement du pic étant fonction du temps de rétention, le pic obtenu est légèrement asymétrique. Si la concentration est suffisamment faible pour que l'on puisse parler de chromatographie linéaire, et si aucun processus d'échanges lents (non-idéalité anormale) n'est présent, alors seuls les effets de non-idéalité normale sont à l'origine de

l'étalement du pic. Dans ce cas, le temps de rétention obtenu au centre de gravité du pic reste totalement fiable.

Il est possible d'obtenir une approximation du temps de rétention au centre en calculant la moyenne des temps de rétention final et initial comme le montre la figure (III.3). Le temps de rétention initial  $t_i$  est défini comme l'intersection entre la tangente au point d'inflexion de la montée du pic et la ligne de base, et le temps de rétention final  $t_f$  comme l'intersection entre la tangente au point d'inflexion de la descente du pic et la ligne de base.

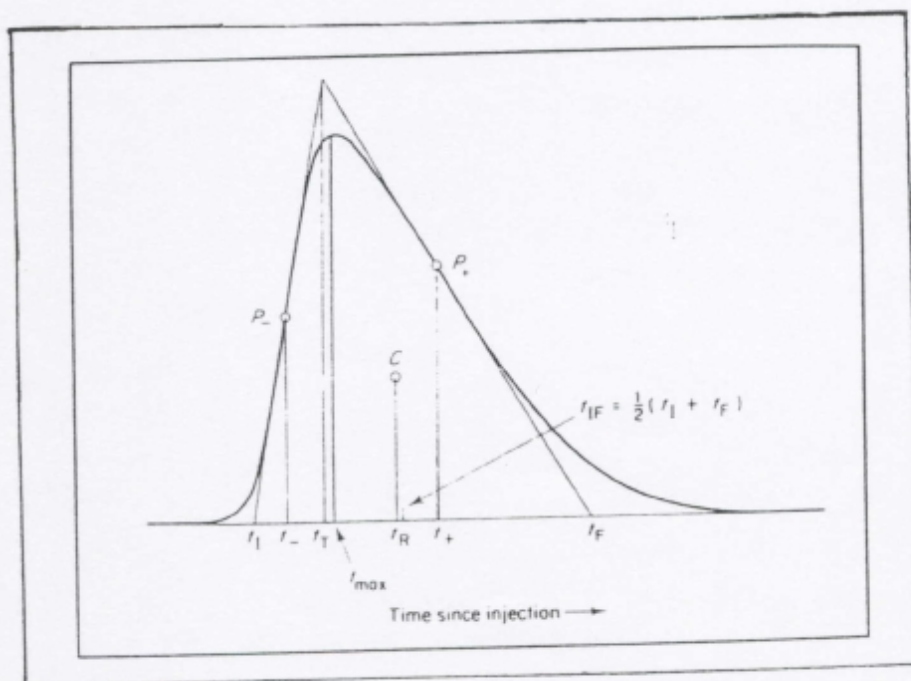


Figure III.3 : Détermination du temps de rétention au centre de gravité

Notons que  $t_{IF}$  est bien plus proche du temps mesuré au centre de gravité que  $t_{max}$ .  
Ainsi :

$$t_R \approx 1/2(t_I + t_F) \quad (10)$$

### III.3.4- Pics asymétriques : effets de la concentration :

La chromatographie non-idéale, non-linéaire, le pic est asymétrique et la position de son maximum varie avec la concentration. Contrairement à la non-idéalité due aux échanges lents, le temps de rétention peut augmenter avec l'intensité du pic ou plus exactement avec la concentration du soluté.

## IV- METHODES DE DETERMINATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE SURFACE

Dans le cas des charges minérales (noir de carbone, graphite, fibre de carbone, silice, alumine, rutile, talc, etc .....), et les polymères les propriétés physico-chimiques fréquemment étudiées sont les propriétés dispersives et acido-basiques.

Les propriétés dispersives sont représentés par  $\gamma_s^d$ , la contribution dispersive (ou de London) à l'énergie de surface et les propriétés acide-base par des constantes dont la détermination diffère selon les approches et les auteurs. Dans notre cas, nous avons choisi la méthode de Gray pour la détermination de  $\gamma_s^d$  et la méthode de Saint Flour et Papirer [55] pour la détermination de constantes d'acidité et de basicité ( $K_A$  et  $K_D$ ). L'approche Saint Flour et Papirer est une extension de celle de Gutmann [56] et repose sur la détermination de  $\Delta G^{AB}$  par la méthode de Brookman et Sawyer [57].

### IV.1- Propriétés dispersives, méthode de Gray :

En chromatographie gazeuse, il est connu [42], que pour une série homologue de sondes gazeuses, l'on peut écrire :

$$\ln(t_n) = a.n + b \quad (11)$$

Où  $n$  est le nombre de carbones de la sonde,  $t_n$ , le volume de rétention net de la sonde et  $a$ , et  $b$  des constantes pour la série utilisée. Il s'ensuit que, comme l'a montré James [58], le logarithme du volume de rétention net  $V_N$  (et donc  $\Delta G^\circ$ ) varie linéairement en fonction du nombre de carbones du soluté pour une série de  $n$ -alcane ne développant que des interactions dispersives.



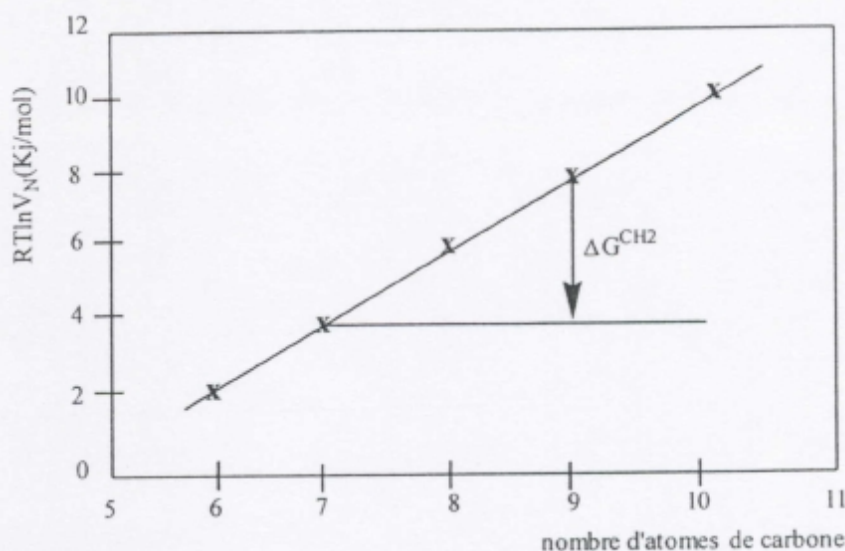


Figure III.4 : Détermination de  $\Delta G^{\text{CH}_2}$  selon l'approche de Gray [61]

Cette relation permet d'avoir accès à l'énergie libre d'adsorption d'un groupe méthylène,  $\Delta G^{\text{CH}_2}$ . Soit :

$$\Delta G^{\text{CH}_2} = RT \text{Ln} \left( \frac{V_N(n+1)}{V_N(n)} \right) \quad (12)$$

où  $V_N(n+1)$  et  $V_N(n)$  sont respectivement les volumes de rétention nets des n-alcanes ayant n+1 et n atomes de carbones.

Sur la base de l'équation de Fowkes [60] :

$$W^d = 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} \quad (13)$$

Où  $W^d$  est le travail d'adhésion entre deux matériaux 1 et 2 ne développant que des interactions dispersives.  $\gamma_1^d$  et  $\gamma_2^d$  sont les contributions dispersives à la tension de surface des matériaux 1 et 2.

Et selon l'expression de  $\Delta G$ , l'enthalpie libre de désorption :

$$\Delta G = N.a.W \quad (14)$$

Où N est nombre d'Avogadro, a la section droite du groupement adsorbé. Gray [61] a proposé l'expression suivante pour  $\Delta G^{\text{CH}_2}$  :

$$\Delta G^{\text{CH}_2} = 2.N.a_{\text{CH}_2} \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_{\text{CH}_2})^{1/2} \quad (15)$$

$\gamma_{\text{CH}_2}$  est l'énergie libre de surface d'un composé uniquement de groupements méthylène (polyéthylène) dont la variation en fonction de la température [61] est donnée par l'expression :

$$\gamma_{\text{CH}_2} = 36,8 - 0,058 \cdot T(^{\circ}\text{C}) \quad (\text{mJ/m}^2) \quad (16)$$

et  $a_{CH_2}$  est la section droite d'un groupement méthylène adsorbé ( $0,06nm^2$ ).  
L'équation (15) permet de déterminer la valeur de  $\gamma_s^d$ , seule inconnue dans l'équation :

$$\gamma_s^d = \frac{0,25(\Delta G^{CH_2})^2}{[\gamma_{CH_2} \cdot (N \cdot a_{CH_2})^2]} \quad (17)$$

#### IV.2- Détermination des interactions acido-basiques, méthode de Sawyer [57]

Pour les sondes polaires, si les interactions développées avec la phase stationnaire sont à la fois de type dispersif et spécifique, alors l'expression de l'enthalpie libre de sorption est la somme des deux contributions :

$$\Delta G^S = \Delta G^d + \Delta G^{SP} \quad (18)$$

Où  $\Delta G^d$  et  $\Delta G^{SP}$  sont respectivement la contribution dispersive et spécifique à l'enthalpie libre de sorption.

Expérimentalement,  $\Delta G^{SP}$  est indissociable de  $\Delta G^d$ , par conséquent, pour une sonde polaire ayant des interactions spécifiques avec la phase stationnaire, il n'y a qu'un seul pic de rétention. Le temps de rétention, et ainsi l'expression de  $RT \ln V_N$  vont refléter la totalité des interactions développées par cette sonde. Une méthode s'impose donc pour déterminer  $\Delta G^{SP}$ .

Cette grandeur est dans un premier temps déterminée par différence :

$$\Delta G^{SP} = \Delta G^S - \Delta G^d \quad (19)$$

Il reste donc à déterminer  $\Delta G^d$  pour obtenir  $\Delta G^{SP}$ . La droite des n-alcane constituera la droite de référence des interactions dispersives, les sondes spécifiques présenteront une coordonnée supérieure à la droite, et l'écart à la droite permettra d'évaluer les interactions spécifiques :

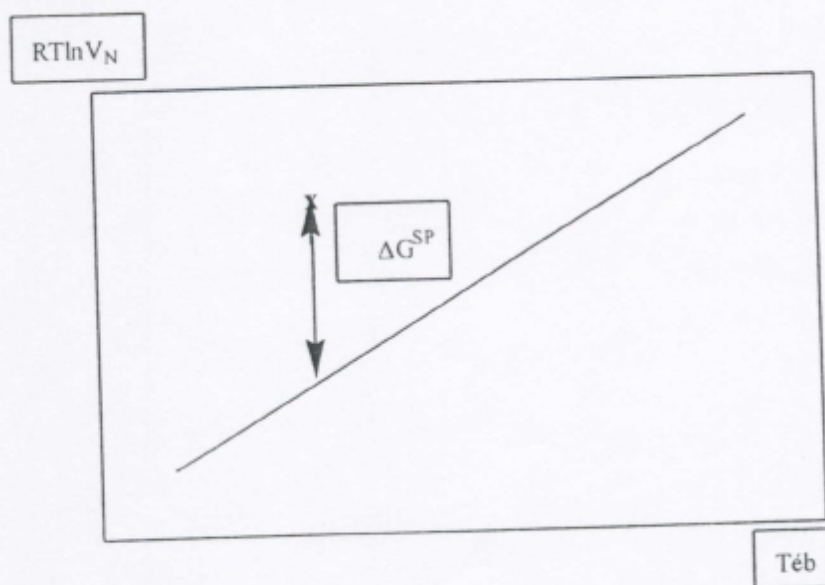


Figure III.5 : Détermination de  $\Delta G^{SP}$ , la contribution spécifique à l'enthalpie libre de sorption



On a alors :

$$-\Delta G^{SP} = -\Delta G^{AB} = RT \ln V_N(\text{réf}) \quad (20)$$

Où  $V_N(\text{réf})$  est le volume de rétention net d'un alcane hypothétique ayant la même valeur de propriété thermodynamique étudiée que la sonde polaire considérée.

Sawyer [57] a montré qu'en traçant  $RT \ln V_N$  en fonction de la température d'ébullition de la sonde, un tracé considéré linéaire était obtenu pour des sondes n-alcane comportant peu d'atomes de carbone dans leur chaîne. Il s'agit de la méthode la plus simple et la plus ancienne, et  $\Delta G^{SP}$  peut être déterminée à l'aide de l'expression ci-dessus. Plusieurs autres méthodes permettent de déterminer  $\Delta G^{SP}$  à partir des volumes de rétention nets. La

méthode de Papirer [62] consiste à étudier la variation de  $RT \ln V_N$  en fonction de  $\log P_0$ , le logarithme de la pression de vapeur saturante du soluté. La méthode Schultz [63] utilise pour abscisse  $a (\gamma_L^d)^{1/2}$ , où  $a$  et  $(\gamma_L^d)$  sont respectivement, la section droite de la sonde à l'état liquide et sa tension de surface dispersive à l'état liquide en  $\text{mJ/m}^2$ . Donnet [64] a quant à lui, étudié la variation des  $RT \ln V_N$  en fonction de la polarisabilité  $\alpha_0$  de la molécule. Enfin, chehimi et Pigois-Landureau ont proposé de relier  $RT \ln V_N$  à  $\Delta H_{\text{vap}}^d$ , la contribution dispersive à l'enthalpie de vaporisation des sondes. Pour notre part, nous avons choisi pour des raisons de commodité la méthode classique de Brookman et Sawyer [57] pour déterminer les  $\Delta G^{AB}$ , des sondes acides, basiques et amphotères. Panzer et Scheiber [65] d'une part, et chehimiet Pigois-Landureau [66] d'autre part, ont évalué de manière critique les méthodes les plus répandues pour évaluer les propriétés spécifiques des matériaux par IGC. Il en ressort que la méthode de Brookman et Sawyer [57] est la plus souple et convient très bien pour la comparaison des propriétés spécifiques d'une série de matériaux.

#### IV.2.1- $K_D$ et $K_A$ , méthode de Saint-Flour et Papirer :

Sur la base de l'équation de Gutman [56] :

$$-\Delta H^{AB} = K_A DN + K_D AN^* \quad (21)$$

Où  $\Delta H^{AB}$  est la contribution acido-basique à la variation d'enthalpie d'adsorption.

Saint-Flour et Papirer [55] ont suggéré l'équation suivante :

$$-\Delta G^{AB} = K_A DN + K_D AN^* \quad (22)$$

Où  $K_A$  et  $K_D$  sont, respectivement, les constantes d'interactions accepteur (ou acide) et donneur (ou basique) de la phase stationnaire examinée.  $DN$  et  $AN^*$  sont, respectivement, les nombres donneurs et accepteurs de Gutmann des sondes moléculaires [56].  $AN^*$  est corrigé des interactions dispersives selon Riddle et Fowkes [67]. En toute rigueur, nous devrions utiliser l'équation (21) pour déterminer les constantes  $K_A$  et  $K_D$ . Papirer et al [68, 69] ont montré que cette méthode (équation (22)) est valable pour la comparaison des propriétés acide-base de divers matériaux.

A partir du tracé de  $-\Delta G_a^{AB}/AN^*$  en fonction de  $DN/AN^*$ , il sera possible de déterminer  $K_A$  par la pente et  $K_D$  par l'ordonnée à l'origine.

#### IV.2.2- $AN_S$ et $DN_S$ nombre accepteur et donneur de Scheiber :

Schreiber a introduit des nombres accepteurs et donneurs selon [70].

Où  $AN_S$  et  $DN_S$  sont données par les relations ci-après :

$$AN_S = V_{N,THF} / V_{N,réf} \quad (23)$$

Et

$$DN_S = V_{N,CHCl_3} / V_{N,réf} \quad (24)$$

Où  $V_N$  est le volume de rétention net d'un alcane hypothétique ayant la même propriété que la sonde polaire considérée. A partir de ces deux constantes, Schreiber a défini un indice d'acidité  $K$  égal à  $DN_S - AN_S$ . Cet indice est supposé être positif lorsque des phases stationnaires basiques sont examinées et négatif pour un matériau acide.



## V- PARTIE EXPERIMENTALE

### V.1- APPAREILLAGE :

L'appareillage utilisé comprend : Un chromatographe de marque PYE UNICAM muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un enregistreur de marque : PM.8251 single pen recorder.

Ce détecteur est très sensible et particulièrement adapté à la détection de sondes moléculaires organiques. Dans des conditions favorables, celui-ci est capable de mesurer des quantités aussi faibles que 0,001 ppm, ce qui convient parfaitement à la chromatographie à dilution infinie.

Nous avons travaillé dans des conditions de limite de détection pour l'appareil, soit une sensibilité de l'enregistreur égale à 0,1 ; le gaz vecteur utilisé est N<sub>2</sub>. La régulation du débit du gaz vecteur est assurée par un régulateur de débit. Ce dernier était mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon. La colonne est en acier, de diamètre intérieur de ¼ de pouce et de 60 cm de long.

La description d'un chromatographe en phase gazeuse est illustrée sur la figure (III.6).

### V.2- REMPLISSAGE ET CONDITIONNEMENT DES COLONNES :

Les colonnes ont été remplies mécaniquement en les tassant par des masses comprises entre 2,5 et 3,0 g.

Leurs contenus et leurs conditionnements sont illustrés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Températures de conditionnement et températures de travail

Colonne	T° conditionnement	T° travail
D-B	170	140 et 170
D-HCl	170	90, 140, 170
D-PEG	110	45 et 90
D-SE30	110	45 et 90
D-HCl-greffée	110	45 et 90

Le temps mort,  $t_0$  est déterminé à partir du tracé de la courbe  $t_R$  en f(nC), nC étant le nombre d'atomes de carbone des n-alcanes.

Les sondes moléculaires ont été choisies en fonction de leurs propriétés acido-basiques. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I.2

### V.3- SONDES UTILISEES :

Nous avons regroupé dans le tableau III.7 les sondes que nous avons employées. Ces sondes ont été injectées à l'aide d'une seringue Hamilton étanche aux gaz munie d'un piston de Téflon. Les volumes injectés sont de l'ordre de quelques  $\mu$ l correspondant à des concentrations de quelques ppm.

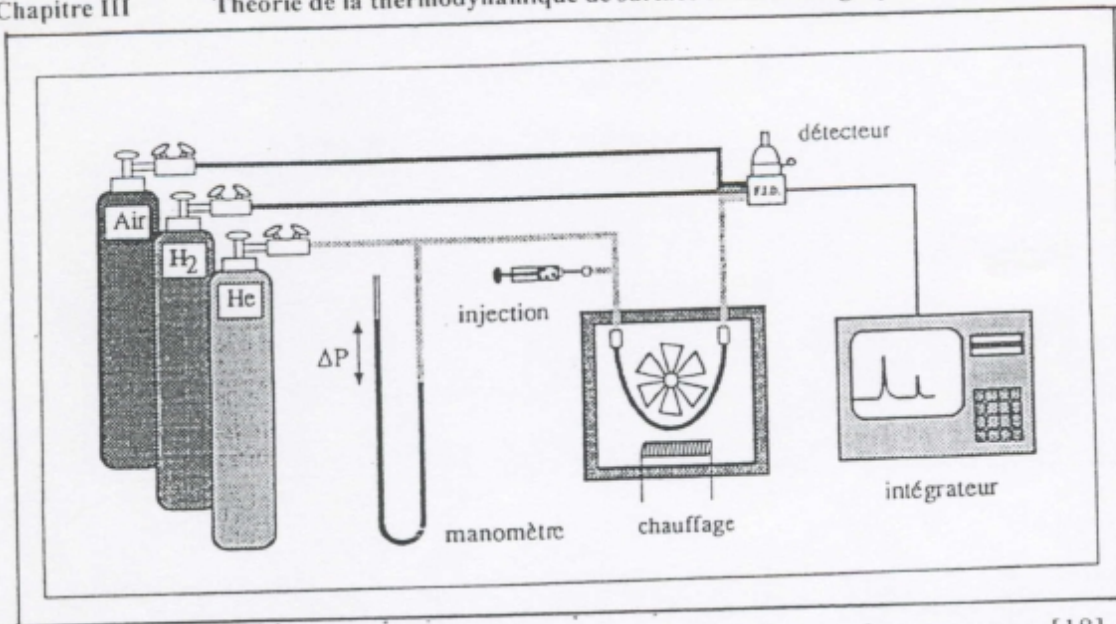


Figure III.6 : Montage du chromatographe en phase gazeuse [18]

Le tableau III.7 regroupe les propriétés des sondes utilisées.

Tableau III.7 : Propriétés des sondes utilisées en chromatographie en phase gazeuse inverse.

Sonde	Symbole	$T_{eb}$ , °C	AN* (kJ/mol)	DN (kJ/mol)	Fournisseur	
Sondes non spécifiques						
n-alcanes	Pentane	C5	36		Prolabo norma pur min 95,99%	
	Hexane	C6	69		Prolabo norma pur min 95,99%	
	Heptane	C7	98,5		Prolabo norma pur min 95,99%	
	Octane	C8	125,5		Fluka > 99%	
Sondes spécifiques						
Acides	Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	60	22,6	0	Aldrich 99,8%
	Dichlorométhane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	16,3	0	Aldrich 99%
Bases	Tétrahydrofurane	THF	67	2,1	83,7	Prolabo recta pur 99%
	Dioxane	DXN	100	0	61,9	Aldrich 99%
Aromatiques	Benzène		80,1	0,73	0,42	Prolabo norma pur min 99,99%
	Toluène		110,6	-	-	Prolabo norma pur min 99,99%
	Chlorobenzène		132	-	-	Prolabo pur

V.4- CONDITIONS OPERATOIRES :

\* Température :

Nous avons travaillé aux températures de 45°C et de 90°C pour les diatomites imprégnées et greffées et aux températures de 140°C et de 170°C pour les diatomites brute et lavée. Nous avons aussi travaillé à  $T_C = 90^\circ\text{C}$  pour la diatomite lavée.



\* Débit :

Le débit utilisé est de 8 ml/mn pour la D-B. et 3,5 ml/mn pour la diatomite lavée, imprégnée et greffée.

\* Pression :

La pression est de  $1,1 \div 1,2 \text{ kg/cm}^2$ .

V.4.1- Corrections du débit :

La correction du débit se fait à partir de l'équation suivante.

$$D_c = D_m \left( 1 - \frac{P_w}{P_a} \right) \left( \frac{T_c}{T_a} \right) \quad (25)$$

Dans la pratique, pour calculer le débit corrigé  $D_c$ , il faut avoir relevé :

$T_c$  : température de la colonne.

$P_w$  : la tension de vapeur saturante de l'eau.

$P_a$  : pression ambiante.

$D_m$  : le débit du gaz vecteur en sortie de la colonne à température ambiante.

$T_a$  : température ambiante.

Une autre correction, est celle qui consiste à calculer  $j$ , le coefficient de James et Martin qui tient compte de la compressibilité des gaz [71].

$$D = j \cdot D_c \quad (26)$$

## VI- RESULTATS ET DISCUSSIONS

### VI.1- EVALUATION DE $\gamma_s^d$ ET $\Delta G^{AB}$ :

#### VI.1.1- adsorption des sondes :

Nous avons utilisé les valeurs de  $RT \ln V_N$  (unités arbitraires avec  $RT$  en  $\text{Kj/mol}$  et  $V_N$  en  $\text{ml/mn}$ ) au lieu de  $\Delta G$  pour évaluer les propriétés thermodynamiques de surface des poudres étudiées.

##### VI.1.1.1- n- alcanes :

La figure III.7 montre le tracé de  $RT \ln V_N$  en fonction de  $n.C$ , le nombre d'atomes de carbones des n-alcanes injectés pour D-HCl ; D-HCl-PEG à 2 et 5%, D-HCl-SE30 à 2 et 5% et D-HCl-greffée, à la température  $90^\circ\text{C}$ .

Ces traces génèrent d'excellentes corrélations linéaires pour l'ensemble des matériaux étudiés. Ceci montre que les n-alcanes s'orientent parallèlement à la surface des poudres; dans le cas contraire nous n'aurions pas eu un incrément constant  $\Delta G$  ou de  $RT \ln V_N$  en fonction de  $n.C$  [72].

En revanche, ce n'est pas le cas pour D-HCl-PEG 5% à  $T_c = 90^\circ\text{C}$ .

La figure III.7 présente la variation de  $RT\ln V_N$  en fonction de  $n_C$  pour les différentes poudres à la température de  $90^\circ\text{C}$ .

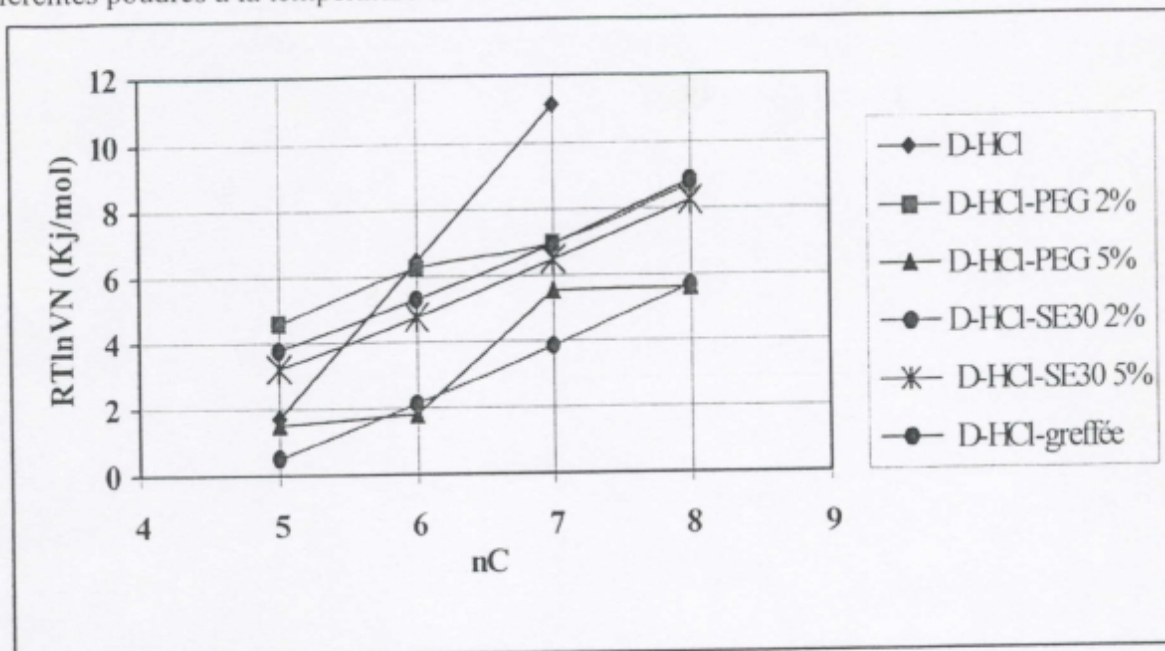


Figure III.7 : Détermination de la variation de la tension de surface : variation de  $RT\ln V_N$  en fonction de  $n_C$ , nombre d'atomes de carbone des n-alcanes à  $T_c = 90^\circ\text{C}$ .

La figure III.8 présente la variation de  $RT\ln V_N$  en fonction de  $n_C$  pour les différentes poudres à la température de  $45^\circ\text{C}$ .

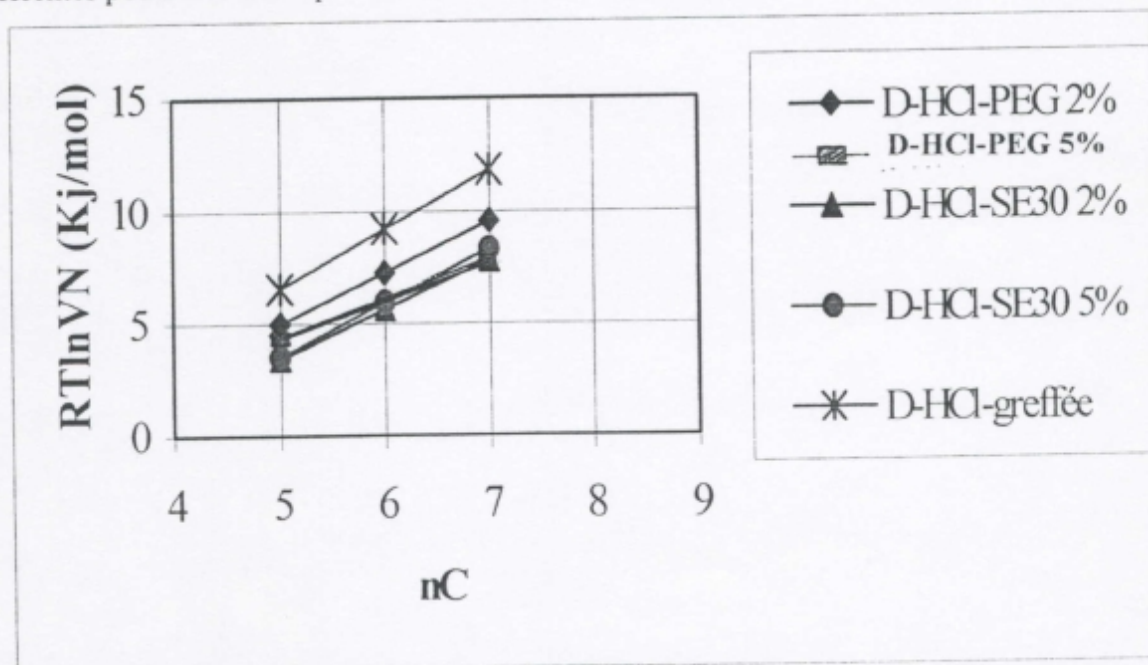


Figure III.8 : Détermination de la variation de la tension de surface : variation de  $RT\ln V_N$  en fonction de  $n_C$ , nombre d'atomes de carbone des n-alcanes à  $T_c = 45^\circ\text{C}$ .

La figure III.9 présente la variation de  $RT\ln V_N$  en fonction de  $n_C$  pour la D-B et la D-HCl à la température de  $140^\circ\text{C}$ .



La figure III.9 présente la variation de  $RT\ln V_N$  en fonction de  $nC$  pour la D-B et la D-HCl à la température de 140°C.

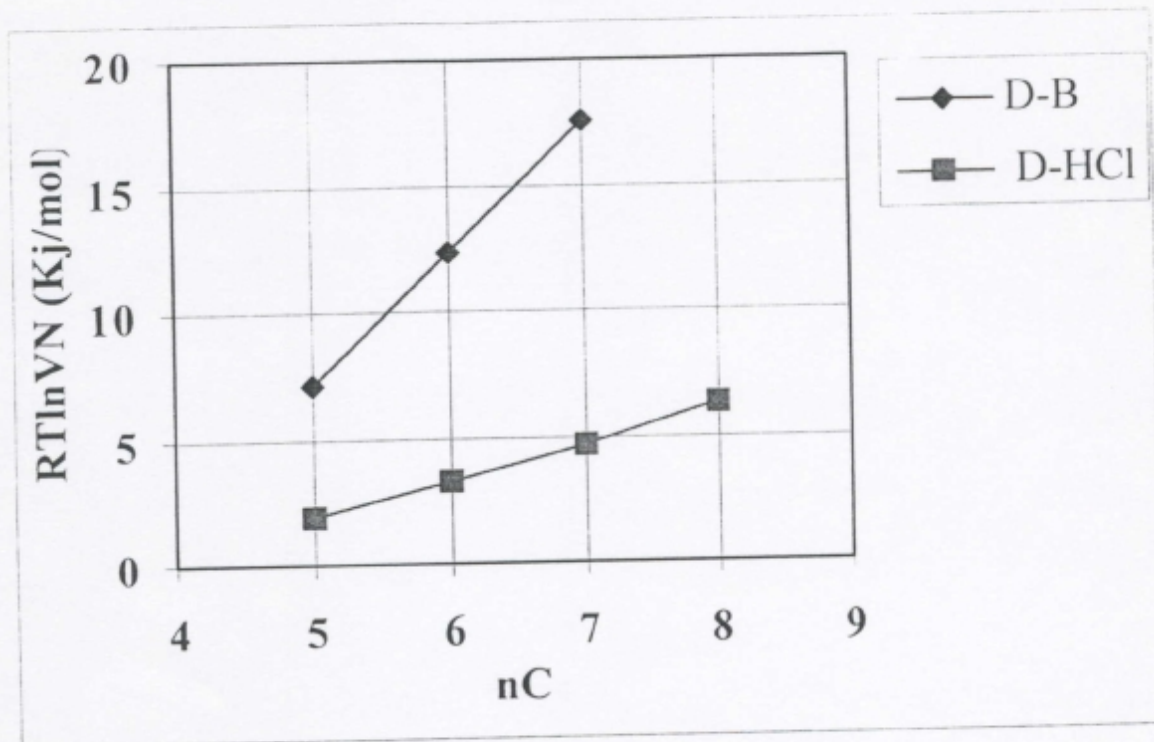


Figure III.9 : Détermination de la variation de la tension de surface : variation de  $RT\ln V_N$  en fonction de  $nC$ , nombre d'atomes de carbone des  $n$ -alcane à  $T_c = 140^\circ\text{C}$ .

La pente de chaque droite représente  $\Delta G_a^{\text{CH}_2}$ , l'enthalpie libre d'adsorption d'un groupe méthylène sur les matériaux étudiés. Le tableau III.8 rassemble les valeurs de  $\Delta G_a^{\text{CH}_2}$  et de  $\Delta G_a^{\text{AB}}$ . Il nous a été très difficile de déterminer  $\Delta G_a^{\text{CH}_2}$  avec plus de trois  $n$ -alcane particulièrement pour D-HCl. Néanmoins, étant donné l'écart important des temps de rétention quand on passe d'un  $n$ -alcane à l'homologue supérieur, nous avons jugé que trois  $n$ -alcane successifs étaient suffisants pour déterminer  $\gamma_s^d$  avec précision.

#### VI.1.1.2- Sondes polaires :

La figure III.10 montre les tracés de  $RT\ln V_N$  en fonction de  $T_{cb}$  pour D-B (a), D-HCl (b) à la température de 140°C, D-HCl-PEG 2% (c), D-HCl-PEG 5% (d), D-HCl-SE30 2% (e), D-HCl-SE30 5% (f) et D-HCl-greffée (g) à la température de 90°C. La figure III.11 regroupe les tracés de  $RT\ln V_N$  en fonction de la température de la D-HCl PEG 2% (a), D-HCl PEG 5% (b), D-HCl SE30 2%, (c), D-HCl SE30 5% (d), D-HCl greffée (e) à  $T_c = 45^\circ\text{C}$ . Comme dans le cas de la détermination de  $\Delta G_a^{\text{CH}_2}$  (voir ci-dessus) les  $n$ -alcane conduisent à d'excellentes corrélations linéaires de  $RT\ln V_N$  en fonction de la  $T_{cb}$ , sauf pour D-HCl-PEG 5%.  $\Delta G^{\text{AB}}$  est l'écart à la droite de référence des  $n$ -alcane.

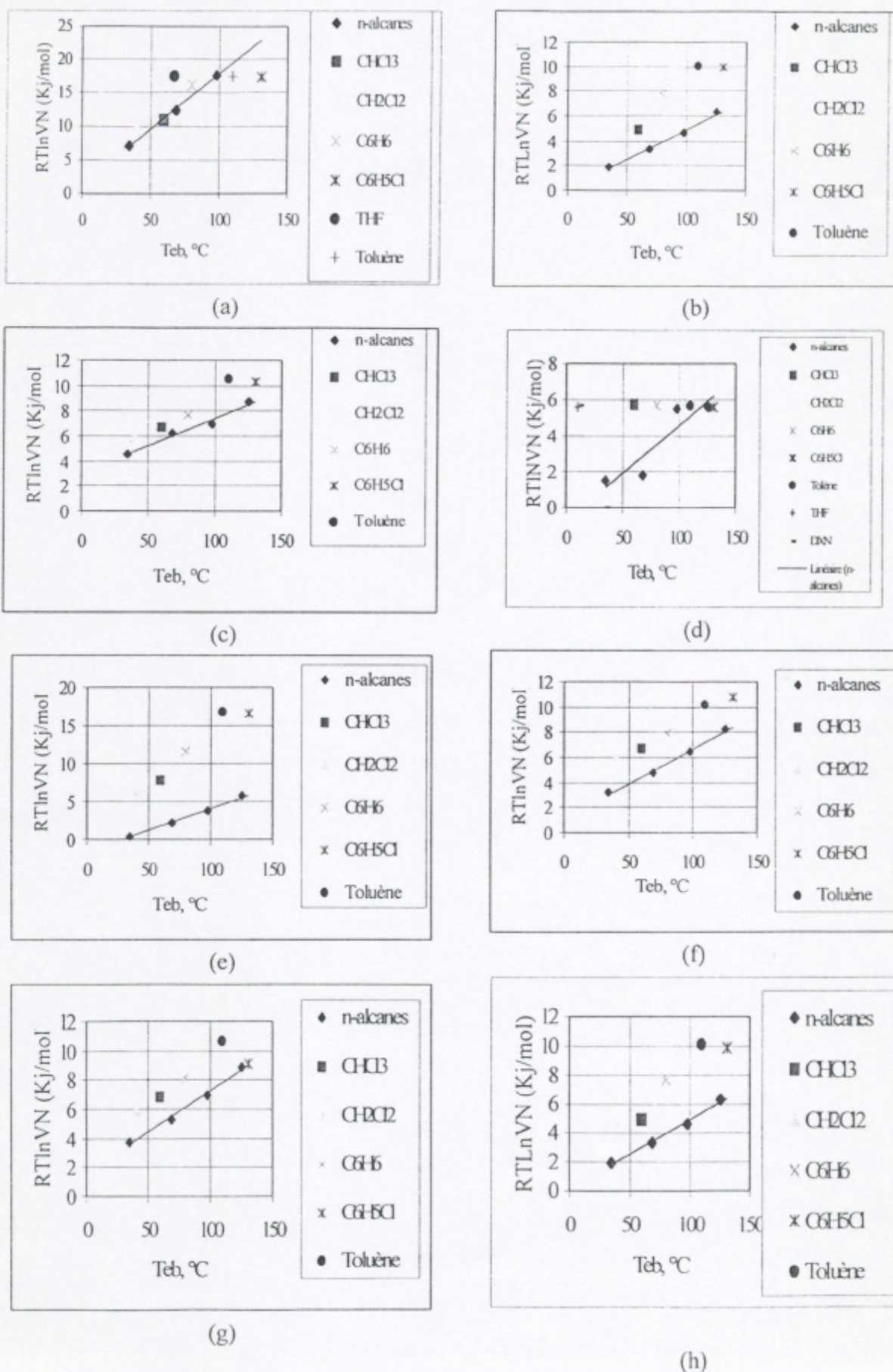
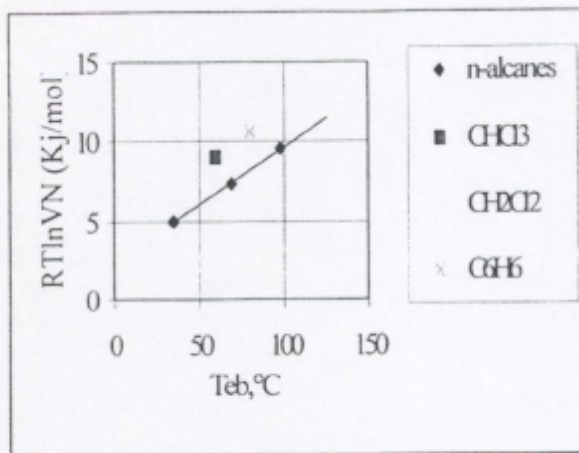
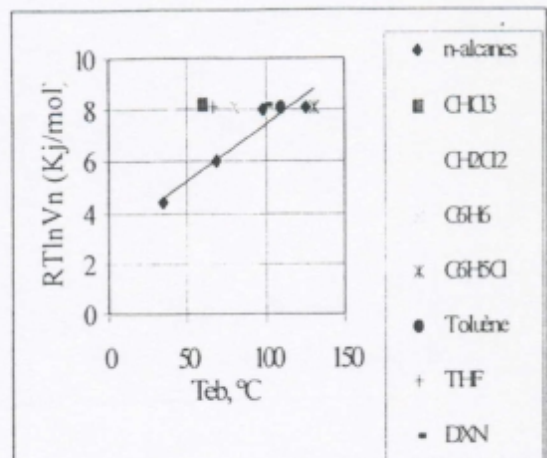


Figure III.10 : Evaluation de  $\Delta G_s^{AB}$  pour les sondes polaires adsorbées sur D-B (a), D-HCl (b) à  $T_c = 140^\circ\text{C}$ , D-HCl-PEG 2% (c), D-HCl-PEG 5% (d), D-HCl-SE30 2% (e), D-HCl-SE30 5% (f), D-HCl-gréffée (g) et D-HCl (h) à  $T_c = 90^\circ\text{C}$

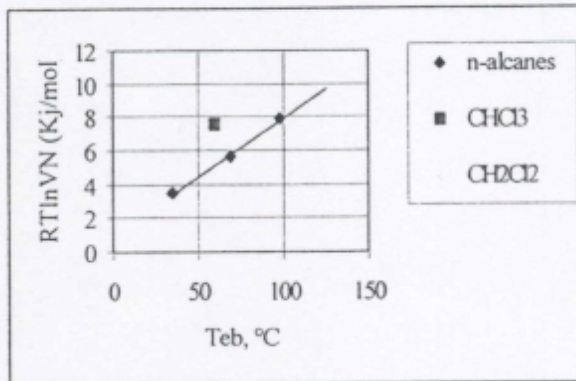




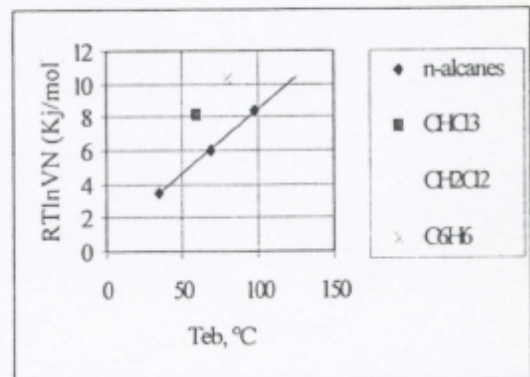
(a)



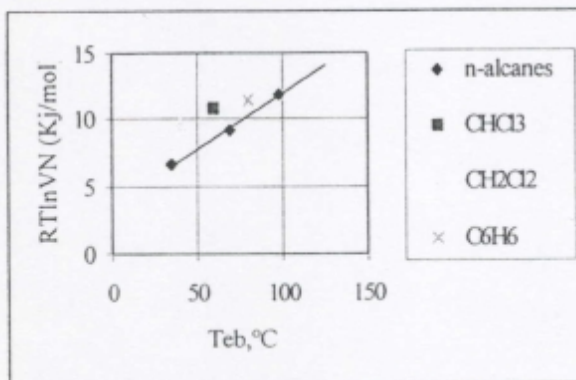
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure III.11 : Evaluation de  $\Delta G_a^{AB}$  pour les sondes polaires adsorbées sur D-HCl-PEG 2% (a), D-HCl-PEG 5% (b), D-HCl-SE30 2% (c), D-HCl-SE30 5% (d) et D-HCl-greffée (e) à  $T_c = 45^\circ\text{C}$

Les marqueurs des sondes acides, basiques et aromatiques (benzène, chlorobenzène, toluène) s'écartent d'une manière significative de la droite de référence des interactions dispersives définie par les n-alcane. Ceci démontre le caractère à la fois acide et basique des poudres de la diatomite. Nous avons obtenu de tels tracés avec la plupart des poudres.

A la température de 140°C  $\Delta G_a^{CH_2}$  varie de 5,2 à 1,4 mJ/m<sup>2</sup>, lorsqu'on passe de la D-B à la D-HCl. Cette différence pourrait provenir des impuretés dans la D-B, ce qui rendrait la surface de celle-ci énergiquement hétérogène avec des sites d'énergie de surface variable; elles varient entre 1,2 et 2,7 mJ/m<sup>2</sup> pour la diatomite imprégnée et greffée, valeur comparable à celles obtenues pour les matériaux de basse énergie de surface (1-3 mJ/m<sup>2</sup>), tels que le PMMA [73], la silice greffée par des  $\alpha$ -w diols [74] et le bois [75].

Si nous observons les valeurs de  $\Delta G^{CH_2}$  de la diatomite nue, D-HCl et modifiée (par imprégnation ou greffage), nous remarquons qu'à la température de 90°C, celles-ci passent de 4,7 à 1,3 ou 1,7 mJ/m<sup>2</sup>.

Ces résultats montrent bien qu'après revêtement, de la diatomite, l'énergie de surface baisse d'une façon considérable.

Les valeurs de  $\Delta G^{AB}$  varient entre 0,9 Kj/mole et 5,9 Kj/mole pour les sondes ayant un caractère acide déterminé. Celles qui possèdent un caractère basique (THF et DXN) sont fortement retenues (adsorbées) et donc n'ont pas été élués sur la plupart des poudres de diatomite à l'exception de la D-B vis à vis de la sonde THF et de la D-HCl-PEG 5% vis à vis du DXN. Dans ce cas les pics sont très symétriques et fins, mais moins bien séparés à  $T_c = 90^\circ\text{C}$  (perte de la linéarité de  $\text{RTL}nV_N$  en fonction de  $T_{cb}$ ). Dans ce dernier cas, il est fort probable que les interactions ne sont plus d'ordre acido-basique.

Le tableau III.8 illustre les valeurs de  $\Delta G^{AB}$  pour l'ensemble des poudres. Les sondes basiques tel que le THF présente dans l'ensemble une interaction acide-base plus forte que les sondes acides avec la diatomite brute (D-B) et prétraitée (D-HCl); présence de plus de sites acides.

D-B	à	$T_c = 140^\circ\text{C}$	,	$\Delta G_{\text{THF}}^{AB} = 4,98 \text{ kJ/mol}$
		$T_c = 170^\circ\text{C}$	,	$\Delta G_{\text{THF}}^{AB} = 4,55 \text{ kJ/mol}$
D-HCl	à	$T_c = 170^\circ\text{C}$	,	$\Delta G_{\text{THF}}^{AB} = 7,57 \text{ kJ/mol}$



Tableau III.8 : Détermination de  $\Delta G^{CH_2}$  et  $\Delta G^{AB}$  pour les n-alcanes les sondes polaires.

Matériaux	$-\Delta G_a^{CH_2}$	$\gamma_s^d$	$-\Delta G_a^{AB}$							DXN	
			$CH_2Cl_2$	$CHCl_3$	$C_6H_6$	$C_6H_5Cl$	Toluène	THF			
D-B											
Tc = 140°C	5,22	181,74	1,79	-0,18	1,61	-5,75	-2,11	4,98	-		
Tc = 170°C	4,67	154,84	1,49	-0,30	4,25	-4,8	-4,8	4,55	-		
D-HCl											
Tc = 90°C	4,735	135,86	3,59	1,83	2,58	-4,25	-0,14	-	-		
Tc = 140°C	1,463	14,27	2,68	1,83	3,62	3,4	4,63	-	-		
Tc = 170°C	1,410	14,11	3,14	2,38	3,30	2,56	4,63	7,57	-		
D-HCl-PEG 2%											
Tc = 90°C	1,383	11,59	1,18	1,37	1,12	1,42	2,60	-	-		
Tc = 45°C	1,533	13,13	2,02	2,23	2,37	-	-	-	-		
D-HCl-PEG 5%											
Tc = 90°C	1,37	11,37	3,98	3,16	2,18	-0,20	-0,17	2,7	1,28		
Tc = 45°C	1,82	18,51	3,42	2,36	1,24	-1,78	-0,56	1,92	0,04		
D-HCl-SE30 2%											
Tc = 90°C	1,74	18,34	5,79	5,93	8,4	10,57	11,96	-	-		
Tc = 45°C	2,22	27,54	3,68	2,51	-	-	-	-	-		
D-HCl-SE30 5%											
Tc = 90°C	1,68	17,10	2,57	2,21	2,37	2,63	3,08	-	-		
Tc = 45°C	2,42	32,73	3,43	2,81	3,42	-	-	-	-		
D-HCl-Greffée (Essai 1)											
Tc = 90°C	1,693	17,36	2,32	2,03	2,19	0,024	2,87	-	-		
Tc = 45°C	2,695	40,60	2,99	2,39	2,54	-	-	-	-		
D-HCl-Greffée (Essai 2)											
Tc = 90°C	1,750	18,55	1,34	0,92	0,83	1,17	2,67	-	-		
Tc = 45°C	2,635	38,81	2,72	2,14	1,14	-	-	-	-		



Le tableau III.9 semble donc indiquer un caractère amphotère de l'ensemble des matériaux utilisés avec toutefois une acidité de Lewis prédominante. Nous le confirmons par la détermination des constantes acide-base.

Tableau III.9 : Intervalle de  $\Delta G^{AB}$  les sondes polaires adsorbées sur les divers matériaux utilisés à  $T_c = 90^\circ\text{C}$ .

Sondes	$\Delta G^{AB}$	Caractères
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,18 ÷ 5,79	Acide
CHCl <sub>3</sub>	0,92 ÷ 5,93	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,83 ÷ 8,4	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	-4,25 ÷ 10,57	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	-0,17 ÷ 11,96	
THF	2,7	Basique
DXN	1,28	

Pour cette prétraitée, on remarque des interactions spécifiques relativement peu importantes pour les sondes polaires telles que CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : 3,9 ; CHCl<sub>2</sub> : 1,83 ; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : 2,58.

Le SE30 présente des interactions spécifiques plus élevées bien que ce polymère ne comporte pas de groupements fonctionnalisés autres que les siloxanes (Si-O) de la chaîne. On note toutefois une rétention plus importante pour les sondes basiques comme c'est le cas pour la diatomite nue. Cela reflète un revêtement hétérogène pour la SE30. Les  $\Delta G^{SP}$  de ces solutés décroissent avec l'augmentation du taux d'imprégnation. Ainsi, le  $\Delta G^{SP}$  de CHCl<sub>3</sub> passe de 5,93 sur SE30 2% à 2,21 sur le SE30 5%. Ceci est ainsi vrai pour les autres sondes, notamment pour les aromatiques : le  $\Delta G^{SP}$  du benzène passe de 8,4 sur SE30 2% à 2,37 sur le SE30 5%.

Perrett et Purnell [76] ont également observé une adsorption relativement importante du benzène par les supports diatomites. Cette activité est réduite de 72% après silanisation du support.

La diminution des  $\Delta G^{SP}$  de la diatomite nue à la diatomite imprégnée, montre bien le passage d'un matériau solide à un matériau revêtu d'un polymère qui a moins d'interactions, bien qu'à 5% de taux d'imprégnation on continue à observer l'effet de la diatomite sur la rétention des sondes spécifiques. D'après Kwantes et Rijnders [77] l'activité d'un support diatomite est plus prononcée dans le cas de solutés polaires élués par une phase apolaire comme le SE30. Les sondes interagissent à la fois avec le support et le polymère. A 5% d'imprégnation, l'épaisseur de polymère rend plus difficile l'accès des sondes aux sites de haute énergie du support, entraînant une diminution du volume de rétention spécifique.

Les D-HCl-PEG interagissent faiblement avec les acides et les aromatiques à faibles taux d'imprégnation (CHCl<sub>3</sub> sur PEG 2% : 1,37 et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sur PEG 2% : 1,18), (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> sur PEG 2% : 1,12).

D'une façon générale, on observe une augmentation de  $\Delta G^{SP}$  en fonction du taux d'imprégnation. CHCl<sub>3</sub> sur PEG 2% : 1,37 ; CHCl<sub>3</sub> sur PEG 5% : 3,16 ; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sur PEG 2% : 1,18 ; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sur PEG 5% : 3,98.



Ceci est probablement dû aux groupements hydroxyles du matériau, qui présente un caractère basique dû aux doublets de l'oxygène.

Il est de ce fait peu probable que le support contribue de façon significative au volume de rétention. Les phases liquides capables de former des liaisons hydrogène avec les groupements Si-O-Si et Si-OH des diatomites interdisent l'accès de ces sites aux molécules, diminuant ainsi l'activité du support.

Les résultats obtenus avec le THF et le DXN semblent montrer que nous n'assistons plus à une adsorption irréversible comme dans le cas des autres matériaux. Les sondes basiques ont l'air de diffuser à travers le polymère par un mécanisme de dissolution.

Dans le cas de la D-HCl-greffée, les interactions avec les différentes sondes sont plus faibles que pour les autres matériaux. Ce qui paraît normal, la D-HCl-C<sub>18</sub> étant une phase stationnaire apolaire et d'une structure plus homogène.

### VI.1.2- Détermination de $\gamma_s^d$ , $K_D$ et $K_A$ :

Nous avons utilisé l'équation de Gray [42] pour déterminer pour déterminer les valeurs de  $\gamma_s^d$  et la méthode proposée par Lara et Schreiber [78] pour évaluer les constantes  $K_D$  et  $K_A$ , le rapport  $K_D/K_A$  nous permettra de déterminer une acido-basicité globale.

$$K_A = - \Delta G_a^{AB}(\text{THF}) \quad (27)$$

et

$$K_D = - \Delta G_a^{AB}(\text{CHCl}_3) \quad (28)$$

Le tableau III.10 regroupe les valeurs de  $K_D$  et  $K_A$ , pour la D-B et D-HCl-PEG 5%. Etant donnée que la sonde THF, est considérée comme base pure, celle-ci est fortement adsorbée par les poudres de la diatomite à tendance acide. Néanmoins, nous avons jugé utile de déterminer  $K_D$  et  $K_A$ , pour les différents matériaux, par la méthode de Saint Flour et Papirer [55].

**Tableau III.10 : Détermination de  $K_D$  et  $K_A$  selon [78]**

matériaux	$K_D = - \Delta G_a^{AB}(\text{CHCl}_3)$	$K_A = - \Delta G_a^{AB}(\text{THF})$
D-B	- 0,181	4,98
D-HCl-PEG 5%	3,16	2,70

D'après la relation de Saint Flour et Papirer :

$$- \Delta G_a^{AB} = K_A \cdot DN + K_D \cdot AN^* \quad (29)$$

En portant  $-\Delta G_a^{AB} / A \cdot N^*$  en fonction de  $DN/AN^*$ , il est possible de déterminer  $K_A$ , la constante d'interaction accepteur, par la pente et  $K_D$ , la constante d'interaction donneur, par l'ordonnée à l'origine.

Le tableau III.11 regroupe les valeurs de  $-\Delta G^{AB}/A.N^*$  et de  $DN/AN^*$

Tableau III.11 : Les valeurs de  $-\Delta G^{AB}/A.N^*$  et de  $DN/AN^*$  des divers matériaux

Matériaux	$-\Delta G^{AB}$	$-\Delta G^{AB}/AN^*$	$DN/AN^*$
D-B	$-\Delta G^{AB}_{CH_2Cl_2} = 1,79$	0,10	0
	$-\Delta G^{AB}_{CHCl_3} = -0,18$	$-7,9 \cdot 10^{-3}$	0
	$-\Delta G^{AB}_{C_6H_6} = 1,61$	2,20	0,6
	$-\Delta G^{AB}_{THF} = 4,98$	2,37	39,85
D-HCl	$-\Delta G^{AB}_{CH_2Cl_2} = 3,59$	0,22	0
	$-\Delta G^{AB}_{CHCl_3} = 1,83$	0,08	0
	$-\Delta G^{AB}_{C_6H_6} = 2,58$	3,53	0,6
D-HCl-greffée	$-\Delta G^{AB}_{CH_2Cl_2} = 2,32$	0,14	0
	$-\Delta G^{AB}_{CHCl_3} = 2,03$	0,09	0
	$-\Delta G^{AB}_{C_6H_6} = 2,19$	3,00	0,6
D-HCl-SE30 5%	$-\Delta G^{AB}_{CH_2Cl_2} = 2,57$	0,16	0
	$-\Delta G^{AB}_{CHCl_3} = 2,21$	0,10	0
	$-\Delta G^{AB}_{C_6H_6} = 2,37$	3,20	0,6
D-HCl-PEG 5%	$-\Delta G^{AB}_{CH_2Cl_2} = 3,98$	0,24	0
	$-\Delta G^{AB}_{CHCl_3} = 3,16$	0,14	0
	$-\Delta G^{AB}_{C_6H_6} = 2,18$	2,98	0,6
	$-\Delta G^{AB}_{THF} = 2,70$	1,28	39,85
	$-\Delta G^{AB}_{DXN} = 1,28$	0	0

Les valeurs de  $K_D$ ,  $K_A$  et  $K_D/K_A$  sont illustrés dans le tableau III.12. En utilisant les deux méthodes pour la D-B et la D-HCl-PEG 5%, on remarque que  $K_A$  est presque identique. Par contre le  $K_D$ , l'ordonnée à l'origine, est différent particulièrement pour la D-HCl-PEG 5%

Tableau III.12 : Détermination de  $\gamma_s^d$ ,  $K_D$ ,  $K_A$  et  $K_D/K_A$  pour les poudres de diatomite

Poudres	T, °C	$\gamma_s^d$	$K_D \times 100$	$K_A \times 100$	$K_D/K_A$
D-B	140	181,74	10	5,69	1,75
D-HCl	90	135,86	12	5,68	2,11
D-HCl-greffée	90	17,86	11,5	4,80	2,39
D-HCl-SE30 5%	90	17,10	13	5,18	2,50
D-HCl-PEG 5%	90	11,37	19	2,73	6,95

Les valeurs très élevés de  $\gamma_s^d$  pour les diatomites nues pourraient être attribuées à des sites de haute énergie de surface : acides, basiques et catalytiques pour D-B.

Dans le cas de la D-HCl  $\gamma_s^d$ , la contribution aux interactions dispersives, diminue fortement après revêtement de la diatomite. Les valeurs plus faibles de  $\gamma_s^d$  obtenues pour les diatomites revêtues de PEG semblent confirmer que la diatomite nue est de tendance acide, le PEG ayant un caractère basique.

Pour comparaison, nous avons fait figurer dans le tableau III.13 les contributions dispersives à la tension de surface de divers matériaux.



Ces tableaux montrent que la diatomite brute et prétraitée sont des matériaux de moyenne ou d haute énergie de surface contrairement aux poudres imprégnées et greffées.

Tableau III.13 : Contribution dispersive à la tension de surface de quelques matériaux.

Matériaux	$\gamma_s^d$
Mercure [79]	200
Plomb, Etain, Fer [79]	100
Graphite [80]	129
Fibres de carbone [81]	50
Silice [79]	78
Silice cristalline [82, 83]	175 ÷ 220
Silice greffée [84]	21
Polyéthylène [2]	33
Teflon [2]	22
D-B	181,74 à Tc = 140°C
D-HCl	135,86 à Tc = 90°C
D-HCl-greffée	17,86 // //
D-HCl-SE30 5%	17,10 // //
D-HCl-PEG 5%	11,37 // //

Les valeurs élevées de  $\gamma_s^d$  dans notre cas pourrait toutefois provenir de l'utilisation de l'IGC à dilution infinie. En effet, quand les sondes sont injectées à de faibles concentrations ( $\square$  1ml de mélange air-vapeur), elles s'adsorbent préférentiellement sur les sites de haute énergie de surface [75, 85, 86].

Si, c'est le cas pour la diatomite brute et lavée, la surface de ce matériau se révélerait énergétiquement hétérogène avec des sites de haute énergie de surface et des sites d'énergie de surface moyennement élevée. Il serait donc intéressant de caractériser ce matériau par IGC à concentration finie comme cela a été décrit par Gray [42] pour les fibres de carbone ou par Fafard et al [87], pour quelques polymères conventionnels, une phtalacyanime et le rutile ( $TiO_2$ ).

A 40°C, Fafard et al [87] ont, par exemple, montré que pour des injections de sondes dont les concentrations varient d'un facteur 1000,  $\gamma_s^d$  décroît d'environ 40% (de 55,4 à 37,7 mJ/m<sup>2</sup>); mais seulement de 10 ÷ 15% pour les polymères, ceux-ci étant de plus faible énergie de surface (20 ÷ 30 mJ/m<sup>2</sup>).

Il est connu qu'il est difficile de déterminer  $\gamma_s^d$  pour des matériaux de haute énergie de surface [57] car ils sont facilement contaminés par une monocouche d'hydrocarbure et/ou d'eau.

De plus, les matériaux microporeux possèdent des sites de haute énergie à l'intérieur des pores [58, 79]. De tels sites peuvent adsorber de manière irréversible des espèces moléculaires s'ils n'ont pas été activés totalement précédemment.

Dans, notre cas, il est possible qu'un conditionnement à 110°C et à 170°C durant une journée ne soit pas suffisant pour nettoyer complètement la surface de la contamination.

En ce qui concerne les propriétés acide-base de la diatomite les valeurs de  $K_D$  et  $K_A$  se trouvent dans les intervalles suivants :

$$\begin{array}{ll} 10 \div 19 & \text{pour } K_D \times 100 \\ 2,8 \div 5,69 & \text{pour } K_A \times 100 \\ 1,75 \div 6,78 & \text{pour le rapport } K_D/K_A \end{array}$$

Il est clair que pour ces matériaux, la constante de basicité  $K_D$  est supérieur à  $K_A$ , ce qui semblerait indiquer une basicité plus grande. Cette méthode ne permet pas en fait d'avoir une échelle absolue puisque  $K_D$  et  $K_A$  dépendent de l'échelle d'acido-basicité choisie pour caractériser les sondes.

Dans les échelles DN et AN de Gutmann, l'acide et la base de référence sont  $SbCl_5$  et  $Et_3P = 0$  qui sont de nature et de dureté (selon Pearson) différentes. La détermination de  $K_D$  et  $K_A$  ne pourra ici nous indiquer qu'une acido-basicité relative.

Etant donné, le caractère amphotère de tous les matériaux. Nous avons préféré rapporter le rapport  $K_D/K_A$  dont on peut dire qu'il présente l'acido-basicité globale du matériau :  $K_D/K_A$  augmente avec la basicité du matériau.

La figure III.12 rapporte la variation de  $K_D/K_A$  en fonction de  $\gamma_s^d$  à  $T_c = 90^\circ C$  pour divers matériaux et à  $T_c = 140^\circ C$  pour la D-B.

Il est très intéressant de constater que cette approche (Fig. III.12) semi-quantitative montre que l'acidité relative décroît quand  $\gamma_s^d$  décroît. Ceci suggère donc que les sites de plus haute énergie de surface sont des sites acides et que par conséquent s'ils sont occupés, on détecte une diminution de  $\gamma_s^d$ .



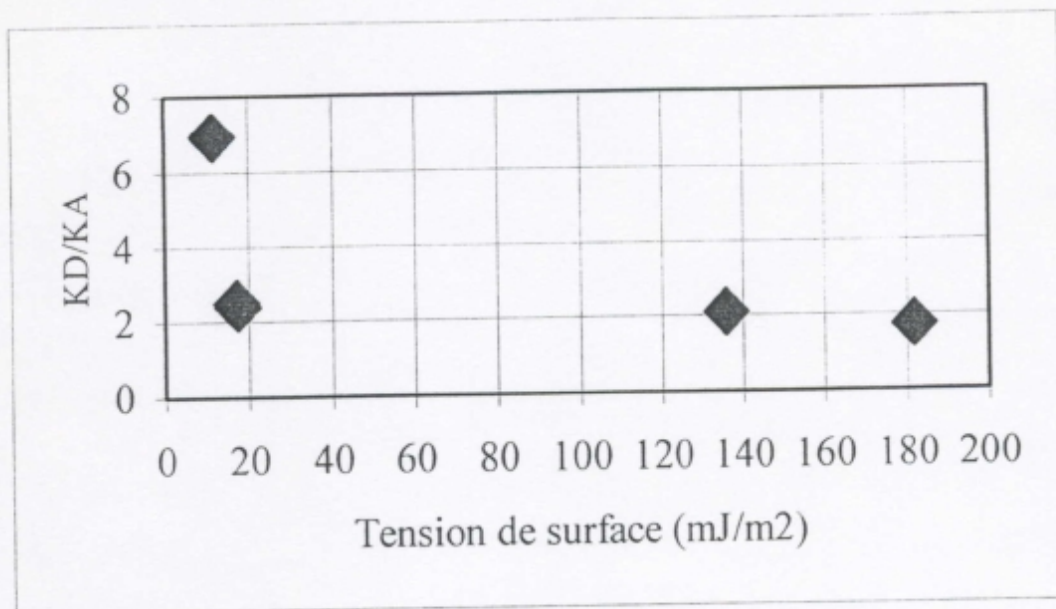


Figure III.12 :  $K_D/K_A$  en fonction de la contribution dispersive à la tension de surface de la diatomite lavée, imprégnée et greffée à  $T_c = 90^\circ\text{C}$  et à  $T_c = 140^\circ\text{C}$  pour la D-B.

Nous avons pensé utile de porter la variation de  $\gamma_s^d$  en fonction de la température (Fig. III.13).

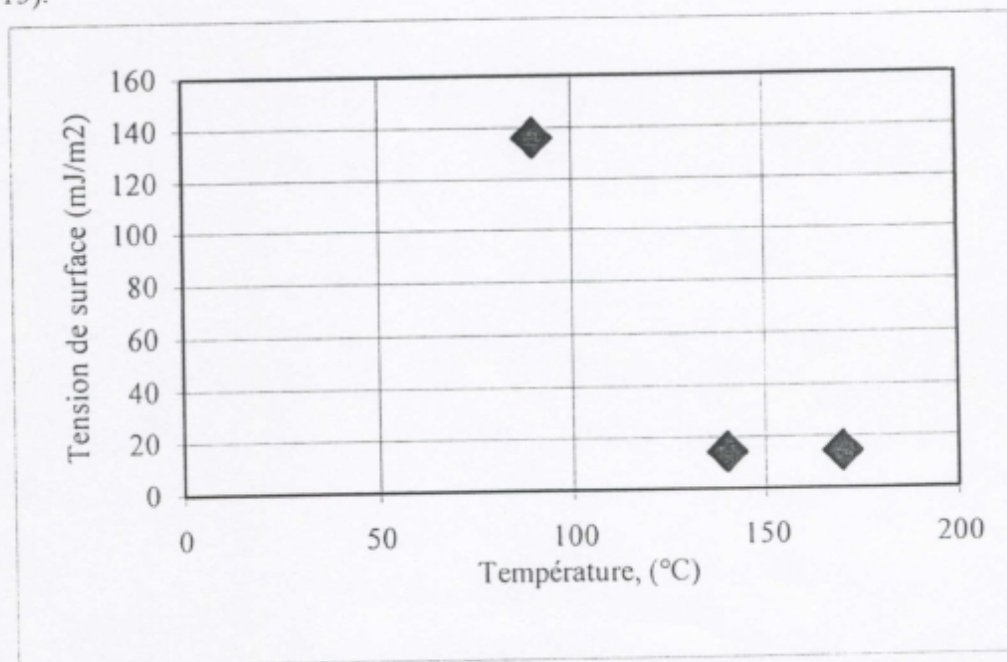


Figure III.13 : Variation de  $\gamma_s^d$  en fonction de la température pour D-HCl

La droite obtenue possède une pente négative, ce qui est un résultat classique [57]. La figure III.11 montre que  $\gamma_s^d$  décroît pour atteindre une valeur stable à une température donnée.

Nous avons jugé utile de porter la variation de la contribution dispersive à l'énergie de surface  $\gamma_s^d$  à la température de 90°C en fonction du rapport C/Si (Tab. II.14) déterminée par l'analyse XPS représenté en figure III.14.

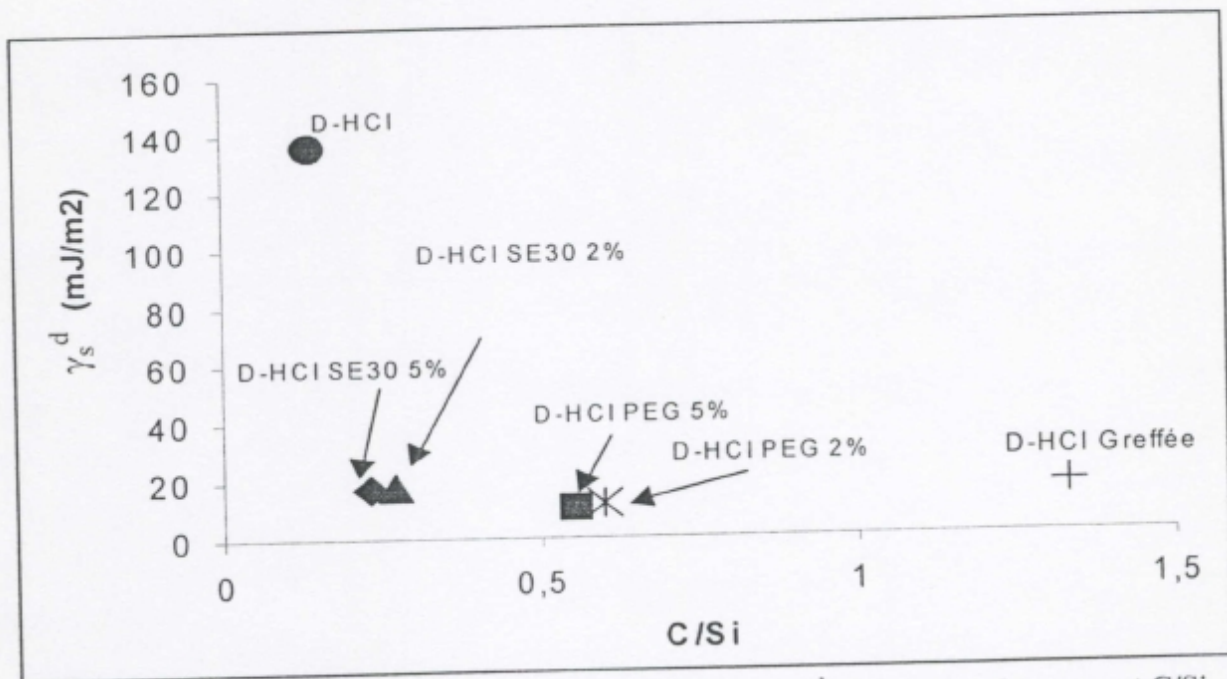


Figure III.14 : Variation de la contribution dispersive  $\gamma_s^d$  en fonction du rapport C/Si  
A Tc = 90°C

La valeur de  $\gamma_s^d$  varie très peu avec le rapport C/Si. Nous pouvons observer un pseudo palier à partir d'un rapport égal à 0.23.

La valeur élevée de  $\gamma_s^d$  pour un rapport de 0.14 correspond à la D-HCl non revêtue et hautement énergétique.

La variation de la contribution spécifique  $\Delta G_a^{AB}$  à l'énergie de surface à la température de 90°C en fonction du rapport C/Si pour les sondes CHCl<sub>3</sub> et le benzène sont portés sur les figures III. 15 et III. 16.

Nous pouvons remarquer que les valeurs de  $\Delta G_a^{AB}$  sont assez proches dans tout le domaine du rapport C/Si étudié.

En revanche,  $\Delta G_a^{AB}$  est nettement plus élevé pour la diatomite SE30 2% .

Celle-ci semble alors présenter une surface plus riche en sites basiques que les autres poudres y compris la D-HCl.



Figure 15: Variation de l'enthalpie libre du chloroforme en fonction du rapport C/Si à Tc = 90°C

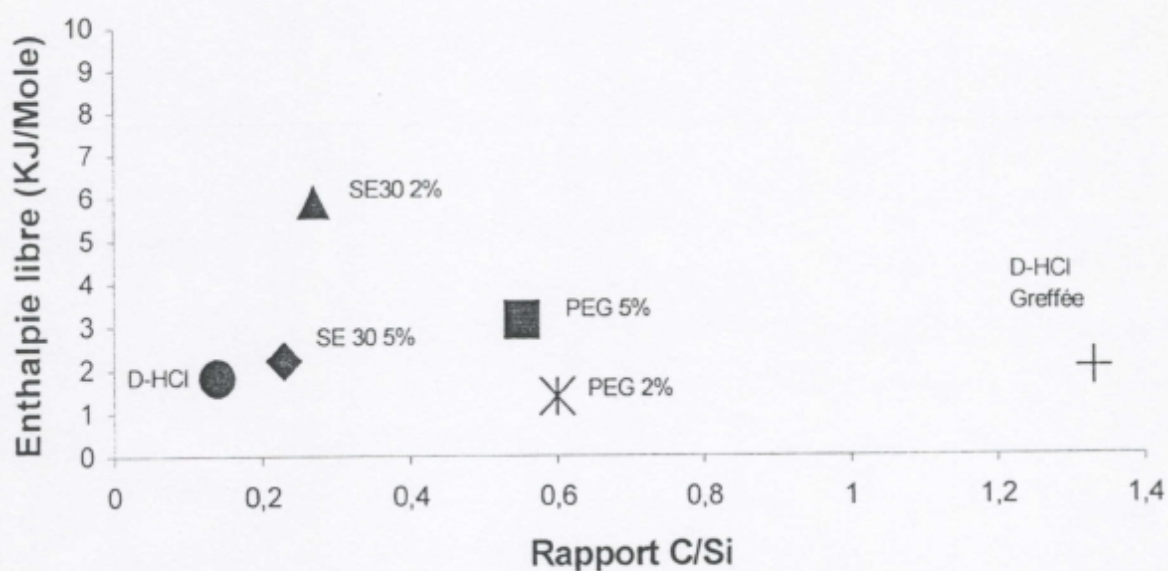
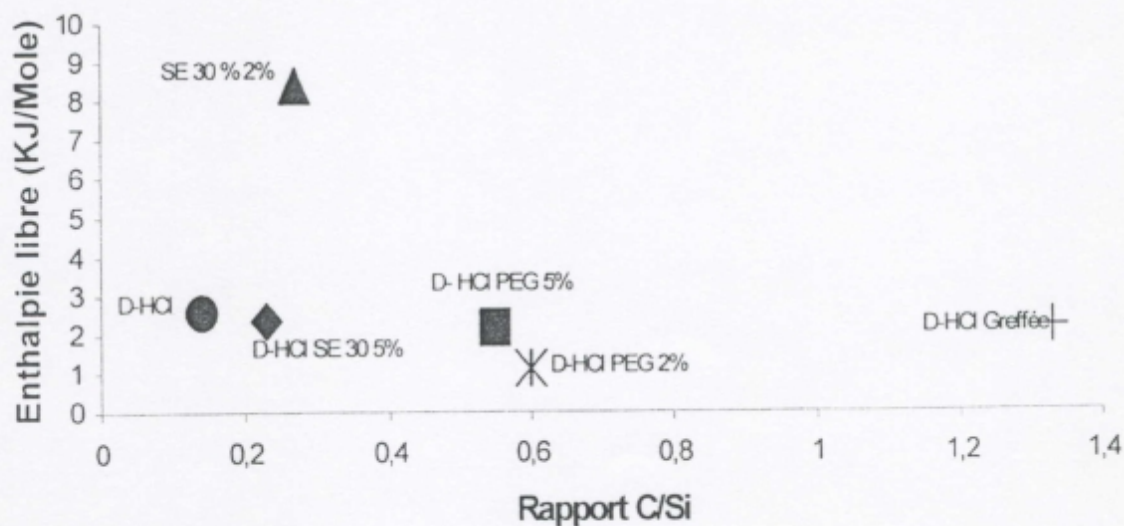


Figure 16: Variation de l'enthalpie libre du benzene en fonction du rapport C/Si à Tc = 90°C



## VII- CONCLUSION

La chromatographie inverse en phase gazeuse nous a permis de montrer que les poudres de la diatomite brute et prétraitée sont des matériaux de haute énergie de surface D-B à  $T_c = 140^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_s^d = 181,57 \text{ mJ/m}^2$  et D-HCl à  $T_c = 90^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_s^d = 135,86 \text{ mJ/m}^2$ . Après imprégnation et greffage, la contribution dispersive  $\gamma_s^d$  diminue fortement, ce qui est en accord avec les travaux de Papirer et ses collaborateurs [51] et qui pourrait se justifier par une surface plus homogène, formée de revêtement ou de greffons de nature organique à côté de sites Si-OH.

Les faibles valeurs de  $\gamma_s^d$  obtenues pour les matériaux imprégnés de PEG semblent confirmer l'hypothèse de sa meilleure adhésion avec la diatomite, celle-ci étant de tendance acide et le PEG de caractère basique. Si on observe les valeurs de  $\Delta G^{AB}$ , on remarque que les sondes basiques telles que le THF et le dioxane s'adsorbent irréversiblement sur les sites acides de la diatomite. Dans le cas de la D-HCl PEG, ces sites ayant fortement diminué, nous n'assistons plus à une adsorption irréversible mais plutôt à une faible interaction d'ordre acido-basique ou alors à une dissolution des sondes dans le polymère.

Les sondes acides ont des valeurs de  $\Delta G^{AB}$ , plus faibles avec la D-B qu'avec la D-HCl. En effet, les sites basiques de type Si-O-Si sont plus présents dans la diatomite lavée à l'acide.

A  $170^\circ\text{C}$ , la densité des sites OH devenue plus faible avec l'augmentation de la température, ces interactions sont plus fortes et il en résulte une valeur plus élevée de  $\Delta G^{AB}$ . Ce même comportement est observé pour la D-HCl-SE30 2% à la température de  $90^\circ\text{C}$ . Pour la D-HCl-SE30 5% et la D-HCl-C<sub>18</sub>, la valeur de  $\Delta G^{AB}$  diminue avec la température.

En ce qui concerne les D-HCl-PEG, les valeurs de  $\Delta G^{AB}$  augmentent avec le taux d'imprégnation et donc avec la basicité du matériau. La variation  $\Delta G^{AB}$  pour le benzène est proche de celle des sondes acides.

Cependant, les interactions avec la D-B à  $170^\circ\text{C}$  et la D-HCl-SE30 2% sont plus fortes qu'avec les sondes acides. Il est connu que les aromatiques s'adsorbent plus fortement sur la silice du fait de la polarisation des électrons  $\pi$  sous l'influence des silanols.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. Gutowski, dans *Fundamentals of Adhesion*, L. H. Lee (Ed.), Plenum Press, New York, 1991, Ch. 2
- [2] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, 1982.
- [3] D. R. Lloyd, T. C. Ward et H. P. Schreiber (Eds.), *Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymer and other Materials*, ACS Symposium Series, Vol. 391, American Chemical Society, Washington, Dc, 1989.
- [4] J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Presse, New York, 1992.
- [5] Th. L. Brown et H. E. LeMay Jr., *Chemistry*, The Central Science, Prentice-Hall, New Jersey, 1977.
- [6] M. Nardin et J. Schultz, *Langmuir*, 12, 1996, 4238.
- [7] G. C. Pimentel et A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1960.
- [8] L. H. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 7, 1993, 583.
- [9] M. B. Kaczinski et D. W. Dwight, *J. Adhesion Sci. Technol.* 7, 1993, 165.
- [10] K. L. Mittal (Ed.), *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Zeist, The Netherlands, 1993.
- [11] F. M. Fowkes, D.O. Tishler, J. Wolfe, L. A. Lannigan, C. M. Ademu-John et M.J. Halliwell, *J. Polym.Sci., Chem. Ed.*, 22, 1984, 547.
- [12] F. M. Fowkes, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 4, 1990, 669.
- [13] M. M. Chehimi, M. Delamar, N. Shahidzadeh-Ahmadi, F. Arefi-Khousari, J. Amouroux et J. F. Watts, *Dans Organic Coating*, (P. -C. Lacaze, ed.), AIP Press, Woodbury, 1996. pp.25-31.
- [14] M. M. Chehimi dans *Handbook of Advanced Materials Testing*, (N. P. Cheremisinoff and P.N. Cheremisinoff, eds.), Marcel Dekker, New York, 1995, chap. 33
- [15] M. M. Chehimi, M. L. Abel et Z. Sahraoui, *J. Adhesion, Sci. Technol.*, 10, 1996, 287.
- [16] M. M. Chehimi, J. F. Watts, S. N. Jenkins et J. E. Castle, *J. Mater. Chem.*, 2, 1992, 209.
- [17] M. M. Chehimi, J. F. Watts, W. K. Eldred, K. Fraoua et M. Simon, *J. Mater. Chem.*, 4, 1994, 305.
- [18] M. M. Chehimi, E. Pigois-Landureau, M. Delamar, J. F. Wtts, S. N. Jenkins et E. M. Gibson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 129,1992, 137.
- [19] J. F. Watts, M. M. Chehimi et E. M. Gibson, *J. Adhesion*, 39, 1992, 145.
- [20] N. Shahidzadeh, M. M. Chehimi, F. Arefi-Khousari, J. Amouroux et M. Delamar, *Plasmas Polym.*, 1, 1996, 27.
- [21] N. Shahidzadeh, M. M. Chehimi, F. Arefi-Khousari, N. Foulou-Belkacem, J. Amouroux et M. Delamar, *Colloids Surfaces A.*, 105, 1995, 277.
- [22] M. M. Chehimi et M. Delamar, *Analysis*, 23, 1995, 291.
- [23] P. Mukopadhyay et H.P. Schreiber, *Colloids Surfaces A*, 100, 1995, 47.
- [24] M. M. Chehimi, S. F. Lascelles et S. P. Armes, *Chromatographia*, 41, 1995, 671.
- [25] D. R. Lloyd, T. C. Ward et H. P. Schreiber (eds.) *Inverse Gas Chromatography, Characterization of Polymers and Other Materials*, ACS Symposium Series, n°391, American Chemical Society, Washington D. C., 1989.
- [26] F. M. Fowkes, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 1, 1987, 7.
- [27] J. C. Berg in *Wettability*, (J. C. Berg, ed) Marcel Dekker, New York, 1993, chap.2.
- [28] D. M. Dwight dans *Adhesion Science and Technology* (Festschrift in honor of K. L. Mittal), (W. J. Van Ooij et H. R. Anderson, Jr., eds.), VSP, Utrecht, The Netherlands (sous presse)



- [29] T. B. Lloyd, *Colloids Surfaces*, A, 93, 1994, 25.
- [30] M. M. Chehimi dans *Adhesion Promotion Techniques in Advanced Technologies*, K. L. Mittal et A. Pizzi (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York (sous presse)
- [31] R. C. Thomas, J. E. Houston, R. M. Crooks, T. Kim et T. A. Michalske, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, 3830.
- [32] R. S. Drago, *Structure and Bonding*, 15, 1973, 73.
- [33] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, 1978.
- [34] F. L. Riddle Jr., et F. M. Fowkes, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 3259.
- [35] C. J. Van Oss, R. J. Good et M. K. Chamdhury, *Langmuir*, 4, 1988, 884.
- [36] F. M. Fowkes et M. A. Mostafa, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17, 1978, 3.
- [37] C. M. Hansen, *J. Paint. Technol.*, 39, 1967, 104.
- [38] F. M. Fowkes, F. L. Riddle Jr., W. E. Pastore et A.A. Weber, *Colloid. Surf.*, 43, 1990, 367.
- [39] M. H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.*, 22, 1993, 73.
- [40] *Quantitative Treatments of Solute/ Solvent Interactions*, Eds. P. Politzer et J. S. Murray, Elsevier, 1994.
- [41] T. C. Davis, J. C. Petersen et W. E. Haines, *Anal. Chem.*, 38, 1966, 241.
- [42] J. R. Conder et L. C. Young, *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, Wiley, Chichester, 1979.
- [43] J. R. Conder, *J. High Res. Chromatography and Chromatography Com.*, 5, 1982, 341.
- [44] J. R. Conder, *J. High Res. Chromatography and Chromatography Com.*, 5, 1982, 397.
- [45] *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, publié sous la direction de J. Tranchant par P. Arpino, A. Prévôt, J. Tranchant, A. Vergnol et P. Witier, 4<sup>ème</sup> Masson, 1995.
- [46] D. R. Lloyd, T. C. Ward et H. P. Schreiber "Inverse Gas Chromatography Characterization of polymers and other materials", ACS Symposium Series n°391, (American Chemical Society, Washington D. C., 1989).
- [47] *Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, Vol. 70, ACS, 1993.
- [48] J. B. Donnet, S. J. Park et H. Balard, *Chromatographia*, 31, 1991, 434.
- [49] T. J. Bandosz, K. Putyera, J. Jagiello et J. A. Schwarz, *Microporous Mater*, 1, 1993, 73.
- [50] J. Hradil et F. Soec, *J. Chromatogr.*, 287, 1984, 67.
- [51] E. Papier et H. Balard, *Prog. Org. Coat.*, 22, 1993, 1.
- [52] L. S. Ettre, *LC-GC Int.*, 6, 1993, 544.
- [53] L. S. Ettre et J. V. Hinshaw, *Chromatographia*, 43, 1996, 159.
- [54] V. A. Davankov, *Chromatographia*, 44, 1997, 279.
- [55] C. St Flour et E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci.*, 91, 1983, 69.
- [56] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum Press, New York, 1978.
- [57] D. J. Brookmann et D. T. Sawyer, *Anal. Chem.*, 40, 1968, 106.
- [58] A. T. James, *Biochem. J.*, 52, 1952, 242.
- [59] H. Balard et E. Papier, *Prog. Org. Coat.*, 22, 1993, 1.
- [60] F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, 56, 1964, 40.
- [61] G. M. Dorris et D. G. Gray, *J. Colloid Interface Sci.*, 77, 1980, 353.
- [62] C. Saint-Flour et E. Papirer, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 1982, 666.
- [63] J. Schultz, L. Lavielle et C. Martin, *J. Adhésion*, 23, 1987, 45.



- [64] J. Donnet et R. Qin, *J. Colloid Interface Sci.*, 154, 1992, 434.
- [65] U. Panzer et H. P. Schreiber, *Macromolécules*, 25, 1992, 3633.
- [66] M. M. Chehimi et E. Pigois-Landureau, *J. Mater. Chem.*, 4, 1994, 741.
- [67] F. L. Riddle et F. M. Fowkes, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1990, 3259.
- [68] E. Papirer, A. Vidal et H. Balard, dans [84], chap. 18.
- [69] J. Kuczynski et E. Papirer, *Eur. Polym. J.*, 27, 1991, 653.
- [70] H. P. Schreiber, J. M. Vian, A. Fetoui et Zhuo Deng, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1990, 263.
- [71] K. Bentor, M. Gross, L. Meller, *Amer. Minéral J.*, (1963), 48, 924.
- [72] (a) A. J. Vukov et D. G. Gray chap. 13. (b) J. Schultz et L. Laviell chap. 14.  
(c) A. E. Bolvari, T. C. Ward, P. A. Koning et Sheehy chap. 2.
- [73] A. M. Taylor, M. L. Abel, J. F. Watts et M. M. Chehimi, *Int. J. Adhesion Adhesives*, 15, 1995, 3.
- [74] H. Balard, M. Sidqi, E. Papier, J. B. Donnet, A. Tuel, H. Hommel et A. P. Legrang, *Chromatographia*, 25, 1988, 712.
- [75] D. P. Kamden, S. K. Bose et P. Luner *Langmuir*, 9, 1993, 3039.
- [76] R. H. Perrett et J. H. Purnell, *J. Chromatogr.*, (1963), 48, 924.
- [77] A. Kwantes et G. W. A. Rijnders, dans *Gas Chromatography*, Ed. D. H. Desty, Butterworths, London, 1958, 125.
- [78] J. Lara, H. P. Schreiber, *J. Coat. Technol* 63 ; 81 october, 1991.
- [79] F. M. Fowkes, *Ind., Eng. Chem.*, 56, 1964, 36.
- [80] Z. Kraviev, M. F. Gonnord, G. Guiochon et J. R. Chretien, *Anal. Chem.*, 51, 1979, 1655.
- [81] J. Schultz, L. Lavielle et C. Martin, *J. Adhesion*, 23, 1987, 45.
- [82] M. Hadjar, H. Balard, and E. Papirer, *Colloid Surfaces*, A99 : 45, 1995.
- [83] J. Jagiello, T. J. Badosz et J. A. Swcharz, *J. Colloid Interface Sci.*, 151, 1992, 433
- [84] E. Papirer, H. Balard, and M. Sidgi, *J. Colloid Interface Sci.*, 159-238, 1993.
- [85] K. B. Yatsimirskii, V. V. Nemoshalalenks, Y. P. Wazaren ko, V. G. Aleskin, V. V. Zhiliskaya et Y. D. Taldenko, *Dokl. Akad. Nank.*, 217, 1974, 1371.
- [86] C. Perruchot, mémoire de D.E.A, université Marne la Vallée, 1995.
- [87] M. Fafard, M. El-Kindi, H. P. Schreiber, G. Dipaola-Baranyi et Ah-Mee Hor, *Polym. Mater Sci. Eng.*, 70, 1994, 470.

*CONCLUSION  
GENERALE*



La diatomite naturelle extraite du gisement du Sig situé au nord ouest de l'Algérie, est constituée en majeure partie de silice  $\text{SiO}_2$  sous forme de quartz, de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  sous forme de calcite et de dolomite ainsi que de silice amorphe.

Après traitement à l'acide chlorhydrique, cette diatomite montre une structure de surface plus homogène formée de sites siloxane Si-O-Si, de sites silanols Si-OH et de quelques sites catalytiques de types  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Après revêtement au moyen de deux phases stationnaires de polarité différente (apolaire et polaire), la composition chimique de surface est sensiblement identique pour des taux d'imprégnation de 2 à 5%.

Ces résultats semblent être en conformité avec le modèle de Giddings [1] selon lequel pour un pourcentage d'imprégnation de 25%, 2 à 4% de liquide sont sous forme de film et 12% remplissent les pores.

Ainsi la totalité du support des échantillons étudiés devrait être recouverte de polymère, même pour des pourcentages de 2%. Cependant l'épaisseur du film n'est certainement pas homogène.

La diatomite greffée présente une structure plus homogène formée de sites Si-O-Si- $\text{C}_{18}$  à côté de sites silanols Si-OH avec un taux de greffage relativement important.

La diatomite brute avec sa structure variée composée de sites acides, basiques et catalytiques est un matériau de haute énergie de surface.

Après traitement à l'acide chlorhydrique ce matériau voit sa tension de surface diminuer considérablement bien qu'à  $90^\circ\text{C}$ , la contribution dispersive  $\gamma_s^d$  reste élevée par rapport à celle trouvée dans la littérature [2,3,4].

Après imprégnation et greffage, la contribution dispersive  $\gamma_s^d$  diminue fortement; ce qui est en accord avec les travaux de Papirer et de ses collaborateurs [5] et qui pourrait se justifier par une surface plus homogène, formée de revêtement ou de greffons de nature organique à côté de sites silanols.

Les faibles valeurs de  $\gamma_s^d$  obtenues pour les diatomites imprégnées de polyéthylène glycol semblent confirmer l'hypothèse d'une meilleure adhésion entre ce polymère de caractère basique et la diatomite à tendance acide.

Il est connu que les supports chromatographiques, généralement à base de silice peuvent être désactivés par le polyéthylène glycol.

Les sondes basiques s'adsorbent irréversiblement sur presque tous les sites acides des diatomites. Dans le cas de celle revêtue de carbowax, ces sites ayant fortement diminué, il existe de faibles interactions avec les sondes basiques.

D'une manière générale les interactions spécifiques d'ordre acido-basique sont plus faibles avec la diatomite brute qu'avec celle traitée à l'acide. En effet, les sites basiques Si-O-Si et acides Si-OH sont plus abondants dans la D-HCl.

Pour ce matériau et celui imprégné à 2% de SE30 la contribution spécifique  $\Delta G^{AB}$  augmente avec la température dans le cas des sondes acides. Ce phénomène résulte de la diminution des sites silanols et donc de l'augmentation de sites basiques Si-O-Si sous l'influence de l'élévation de la température.

La diatomite revêtue de 5% de SE30 et celle greffée de chaînes octadécyles ont des comportements similaires vis à vis des sondes acides et aromatiques.

Les interactions spécifiques diminuent avec l'augmentation de la température et sont plus faibles que celles du matériau imprégné à 2% de SE30.

Les diatomites imprégnées de carbowax ont un comportement inverse selon le taux d'imprégnation par rapport à celles qui sont revêtues de SE30. Les interactions avec les sondes acides et aromatiques augmentent avec le taux d'imprégnation et avec la température pour celle qui possède un taux de revêtement de 5%.

Ces résultats traduisent le caractère basique de ce type de matériau. Les valeurs élevées de  $\Delta G^{AB}$  obtenues pour la D-HCl-SE30 2% avec les sondes aromatiques confortent l'hypothèse que ces dernières s'adsorbent plus fortement sur la silice du fait de la polarisation des électrons  $\pi$  sous l'influence des silanols.

Finalement, cette variation associée au comportement vis à vis des différentes sondes montre bien le caractère amphotère à tendance acide de la diatomite à l'exception de celle imprégnée au carbowax qui est de caractère basique. Les matériaux traités à l'acide et imprégnés ou greffés semblent posséder une structure de surface plus homogène.



Bibliographie

- [1] J.C. Giddings. Anal.Chem, 34,1962,458.
- [2] C. Perruchot, M.M Chehimi, M.Delamar, S.F. Lascelles, et S.P Armes, J. COLLOID Interface Sci., 190-193,1997.
- [3] F.M Fowkes , Ind. Eng. Chem., 56,1964,40
- [4] Hamedi B., Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger, Algerie, 1998
- [5] Papirer E., H. Balard, M. Sidqi, J. Colloid Interface Sci., 159-238, 1993

*[Faint handwritten notes in blue ink, possibly bleed-through from the reverse side of the page.]*