



Traitement des eaux usées par des argiles
Marocain saturées par le sodium:
vers des nanocomposites fonctionnels

Dr. Abdellah BERAA

Doctorat en : Chimie des matériaux et environnement
Maroc

Introduction

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nanocomposites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. Par exemple certaines colorations de peintures mayas [1] sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe, ou bien encore le lustre de certaines poteries de la renaissance italienne [2] est imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq [3].

Parmi les nombreux systèmes développés la préparation de nanocomposites à base de polymères et d'argiles ont connu un essor important ces dernières années [4].

Les domaines d'applications des argiles sont nombreux comme l'industrie du papier où l'on introduit la poudre d'argile pour rendre le papier opaque, l'industrie des céramique (poteries et porcelaines), l'industrie des bâtiments (ciments, briques et tuiles), l'industrie minière (dépolluant des eaux usées) etc....

Les argiles ont été utilisées en particulier pour élaborer des nanocomposites pour l'adsorption efficace des métaux lourds et le traitement de l'eau [5,6] et ce grâce à leurs excellentes capacités d'échange cationique et leurs surfaces spécifiques élevées. La montmorillonite, une argile de type smectite présentant une structure lamellaire, peut notamment être convertie en sa forme saturée au sodium par traitement avec du chlorure de sodium ; l'ion sodium de la couche intermédiaire (espace interlamellaire) peut alors être substitué par des cations organiques et plus particulièrement par des ammoniums [6] pour améliorer leur propriétés de piégeage des métaux lourds.



Les dendrimères, macromolécules constituées de monomères qui s'associent selon un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel [7], sont assimilables à des polymères isomoléculaires, de taille nanoscopique, multifonctionnels et hyperamifiés à structure parfaitement définie. La synthèse de tels édifices, réalisée étape par étape par répétition d'une séquence de réaction autour d'un cœur central plurifonctionnel, permet en effet, suivant la forme, la multiplicité, la constitution chimique de ses éléments constitutifs (cœur, branches internes, fonctions terminales), d'en contrôler précisément la taille, la topologie, la flexibilité, la masse moléculaire et la fonctionnalisation en vue d'applications souhaitées.

Argiles et minéraux argileux

Historique

Historiquement, en géologie et science du sol, le terme argile correspond à l'ensemble des minéraux présentant une taille inférieure à 2 μm dans une roche. Cette coupure granulométrique est héritée des études pétrographiques effectuées par microscopie optique à la fin du XIX^e siècle. Aujourd'hui, l'appellation argile diffère en fonction des domaines d'étude.

Les céramistes définissent l'argile comme étant un matériau qui, en présence d'eau, forme une pâte plastique qui durcit après cuisson. Les géologues eux utilisent le critère granulométrique de 2 μm pour définir ce dernier.

Définition

Le terme argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fins. Pour des teneurs appropriées en eau, l'argile est généralement plastique et devient dur après cuisson. Une argile peut contenir en plus des phyllosilicates d'autres matériaux qui se distinguent aussi par la plasticité et le durcissement après cuisson [12].

Les argiles constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre. Elles se forment le plus souvent par l'altération des minéraux de roches sous l'action des eaux, soit de surface, soit hydrothermales. Dans les deux cas, il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau. Les modes de formation des argiles sont souvent complexes et perturbés dans les phénomènes géologiques naturels ; elles sont en conséquence toujours accompagnées d'impuretés. L'argile, en tant que roche, est constituée par des substances diverses sous forme de particules de très petite taille telles que : les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique,..... On procède à la séparation des constituants des argiles en fonction de leurs tailles. Leurs propriétés de plasticité et d'adsorption se sont avérées applicables seulement en présence de particules fines de taille inférieure à 2 μm . Ainsi, on a défini la fraction argileuse fine comme étant la fraction formée



de minéraux argileux de différentes natures et dont la taille des particules est inférieure à 2 μm .

Les minéraux argileux regroupent aussi bien les aluminosilicates phylliteux que les minéraux plastiques qui après séchage deviennent durs. Les premiers sont principalement le quartz, les carbonates (calcite et dolomite), les oxydes et les hydroxydes. Alors que les phases amorphes sont formées de phases non cristallines telles que la matière organique, la silice colloïdale, les gels d'hydroxydes et les gels organiques.

Caractéristiques et classifications

Les argiles les plus répandues sont les phyllosilicates ou smectites. Leur principale caractéristique est de posséder cette structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique (et donc un facteur de forme important), ce qui leur confère une grande surface spécifique. Généralement, les argiles contiennent des impuretés telles que du quartz.

La classification des argiles est définie par leur structure cristalline mais aussi par la quantité et la position des ions à l'intérieur de la maille élémentaire. Les différentes classes vont des kaolinites, de composition chimique uniforme, aux smectites, de compositions et de capacité d'échange cationique très variables. L'espacement entre feuillets individuels est gouverné par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.

Structure des smectites

Ce sont les silicates les plus utilisés pour l'obtention de nanocomposites à matrice polymère. Ils appartiennent à la famille des phyllosilicates de type TOT ou 2 : 1. Elle comprend les argiles naturelles comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite mais aussi des argiles synthétiques comme la fluorohectorite ou la laponite.

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat [13] et identifiée par Knight en 1986 [14].

C'est une argile très répandue ; il est possible de trouver des argiles de même structure dans le monde entier. C'est une des raisons pour laquelle elle est aussi couramment utilisée dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère. Elle se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules élémentaires (Figure 1). Ces particules sont elles-mêmes constituées par l'empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par l'espace interfoliaire.

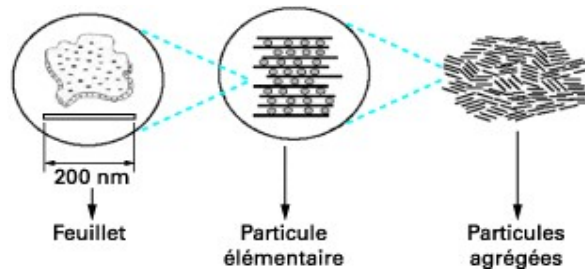


Figure 1 : Microstructure de la montmorillonite

Chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésie encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène (Figure 2).

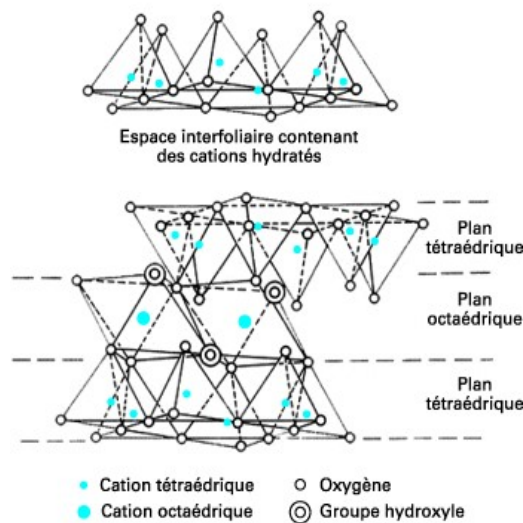


Figure 2 : Schéma structural de la montmorillonite

Le tableau 1 présente la formule générale d'une maille pour les principales argiles appartenant au groupe des smectites.



Tableau 1 : Maille pour des argiles du type smectite

L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre, avec des dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Les cations coordinés sont essentiellement des cations Si^{4+} dans les sites tétraédriques et Al^{3+} dans les sites octaédriques. Dans les couches octaédriques, et également dans les couches tétraédriques, il existe des substitutions isomorphiques des cations par des cations de charge différente (Al^{3+} est remplacé le plus souvent par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} et Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+}). Cela a pour conséquence de rompre l'électroneutralité du feuillet. La présence de cations dans l'espace interfoliaire permet alors de compenser ce déficit de charge pour conserver l'électroneutralité de la particule.

Capacité d'échange cationique (CEC)

Une propriété remarquable des argiles est leur capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces espèces chimiques, qui peuvent être aussi bien ioniques que moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe des particules d'argile ou sur les surfaces internes. C'est cette propriété d'adsorption ou d'absorption de certaines espèces chimiques présentes en solution qui est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). Cette capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile.

Quand plusieurs espèces cationiques sont présentes dans la solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces. La concentration va jouer un rôle important puisque, plus un cation sera présent en forte

Minéral	Formule générale d'une maille
Montmorillonite	$[Al_{3.34}Mg_{0.66}(Na_{0.66})]Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$[Mg_{5.34}Li_{0.66}(Na_{0.66})]Si_8O_{20}(H_2O)_2$
Saponite	$Mg_6 [Al_{0.66}(Na_{0.66})Si_{7.34}]O_{20}(OH)_2$

concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface de l'argile. Ainsi, si l'on souhaite échanger les cations interfoliaires par un cation en particulier, il suffit de placer la montmorillonite dans une solution présentant un très large excès de cette espèce. Il est possible d'obtenir de la Na-montmorillonite, c'est-à-dire de la montmorillonite ayant pour unique espèce interfoliaire des cations Na^+ , en plaçant de la montmorillonite naturelle dans une solution de chlorure de sodium NaCl. Ensuite, après rinçage, on obtient de la Na-Montmorillonite. Elle est composée de deux couches tétraédriques de silice externes et une couche centrale octaédrique possédant une charge de 0,67 par maille unitaire de formule $[Al_{3,33}Mg_{0,67}]^{0,67}Si_8O_{20}(OH)_4$ et d'un espace interfoliaire aqueux contenant 0,67 Na^+ par maille élémentaire ($n \times H_2O$) $Na^{+,0,67}$.



Surface spécifique

La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (Figure 3) [15]. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des minéraux argileux est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la structure interne, correspondant à l'espace interfoliaire (Figure 4) [16].

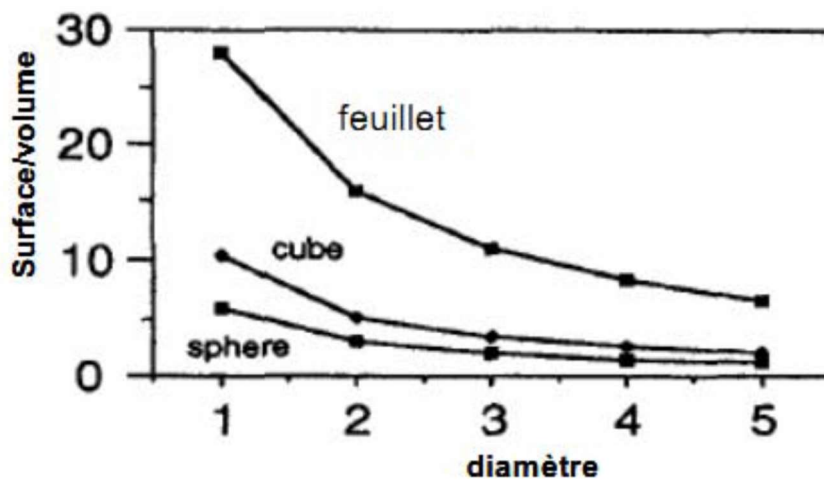


Figure 3 : variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules [15].

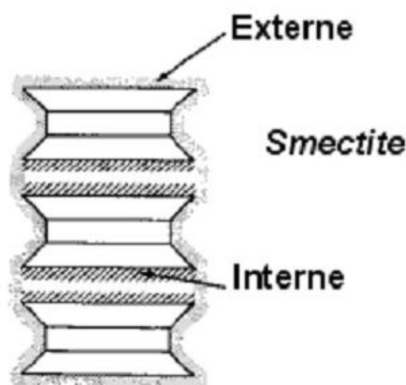


Figure 4 : Surface des particules argileuses (smectite), interne et externe [16].

La méthode Brunnauer, Emmett et Teller (BET) permet de calculer les surfaces spécifiques externes des phyllosilicates [17] comme l'illustre le tableau 2.



Espèce	kaolinite	Illite	Smectite	Chlorite
surface spécifique externe (m ² /g)	20	115	80	15
Surface spécifique interne (m ² /g)	0	5	750	0
Capacité d'échange cationique (m _{eq} /100g)	5-20	10-40	80-200	5-15

Tableau 2 : valeurs moyennes de la surface spécifique externe, interne et de la capacité d'échange cationique des minéraux argileux [17].

On peut signaler que les minéraux argileux de la famille des smectites sont caractérisés par une capacité d'échange cationique et une surface spécifique totale relativement importante ce qui facilite l'échange des cations interfoliaires par d'autres cations organiques

Par conséquent nous avons considéré une argile de type smectite pour étudier l'intercalation de dendrimères phosphorés.

Dendrimères

Historique.

Les dendrimères sont des macromolécules dont la forme rappelle celle des branches d'un arbre. Ce concept de macromolécules hyper-ramifiées a été d'abord développé par Flory au milieu du siècle précédent [18], avant que Vogtle ne le concrétise en 1978 [19] en proposant une méthode itérative de synthèse de polyamine ramifiée, puis Tomalia créa le terme dendrimère [20]. Mais avant tout, comment peut-on les définir et quelles sont les différentes voies de synthèse et les domaines d'applications ?

Définition et voies de synthèse.

Le terme « dendrimère » provient des deux mots dendrite et polymère, le premier évoquant la structure ramifiée des molécules, le second la répétition d'un même motif. Ces dendrimères sont des macromolécules constituées d'un cœur central plurifonctionnalisé, de branches, de cavités internes résultant des ramifications et de fonctions terminales. Ils sont synthétisés par répétition d'une même séquence de réactions jusqu'à l'obtention à la fin de chaque cycle réactionnel d'une nouvelle génération et d'un nombre croissant de branches identiques. Après quelques générations, le dendrimère prend généralement une forme sphérique comme le montre la (Figure 5) [7].

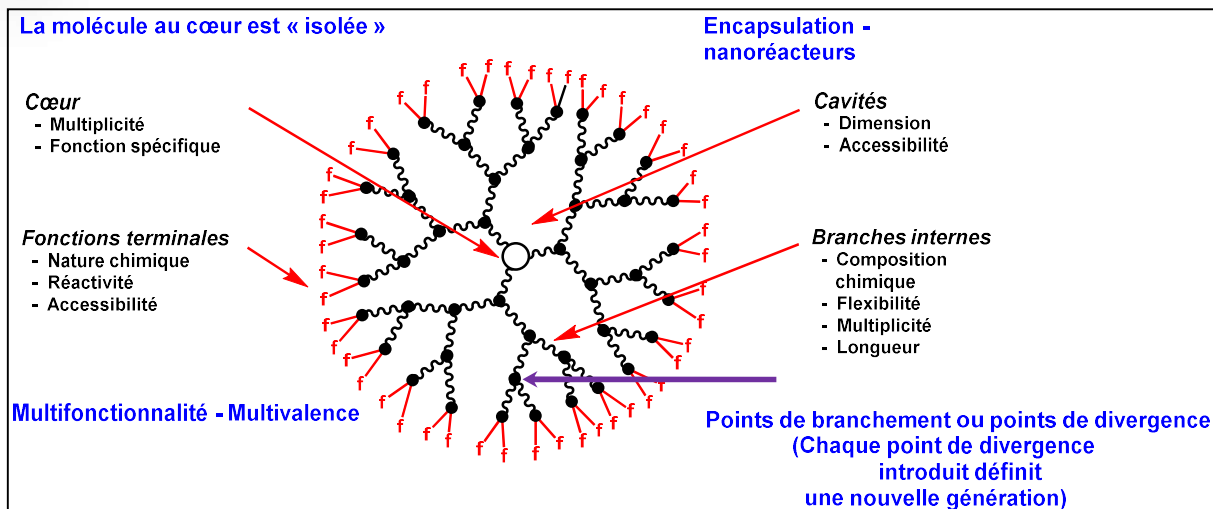


Figure 5 : Représentation de la structure d'un dendrimère.

Il existe deux types de méthodes de synthèse applicables aux dendrimères : les synthèses divergentes et les synthèses convergentes.

La synthèse divergente consiste à construire le dendrimère de façon croissante et progressive du cœur vers la périphérie en greffant de plus en plus de petites molécules sur la surface multifonctionnalisée du dendrimère (Figure 6). Elle permet une augmentation rapide de la taille et du nombre de fonctions terminales du dendrimère pouvant atteindre des générations élevées. C'est la méthode la plus utilisée.

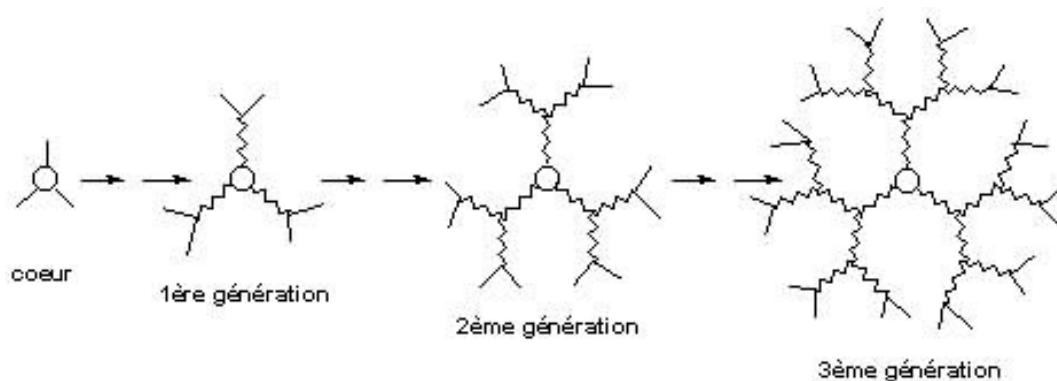


Figure 6 : Différentes étapes de la synthèse divergente d'un dendrimère.

La synthèse convergente consiste à construire le dendrimère de la périphérie vers le cœur à l'aide de fragments dendritiques appelés dendrons qui sont rattachés lors d'une étape finale à un cœur plurifonctionnel.

Propriétés et domaines d'applications

Les dendrimères possèdent des propriétés intéressantes en termes de solubilité (facilement adaptable), structure parfaitement définie, taille nanométrique, viscosité et stabilité thermique qui leur offrent une large palette d'applications allant de la chimie moléculaire et supramoléculaire à la biochimie en passant par



la biologie, les nanosciences, les matériaux, etc. Ces applications découlent des propriétés intrinsèques et des caractéristiques des dendrimères : multifonctionnalisation, fonctions aisément accessibles en surface, porosité de ces nanomolécules, flexibilité des branches internes, présence de cavités fonctionnalisables, accessibilité du cœur, etc. [7,9].

Applications des dendrimères dans le domaine des matériaux

Les dendrimères ont pu être utilisés directement comme nanomatériaux pour des applications données, ils ont été mis en jeu dans la modification de surface avec la création de systèmes monocouches ou multicouches, et ont permis l'élaboration de différents types de nanoarchitectures fonctionnelles complexes via leur incorporation dans un matériau. En raison de leur structure et de la présence de groupes fonctionnels spécifiques à leur surface ou dans leurs cavités internes, ils ont été utilisés pour contrôler la nanostructuration et la fonctionnalisation du matériau [7-9].

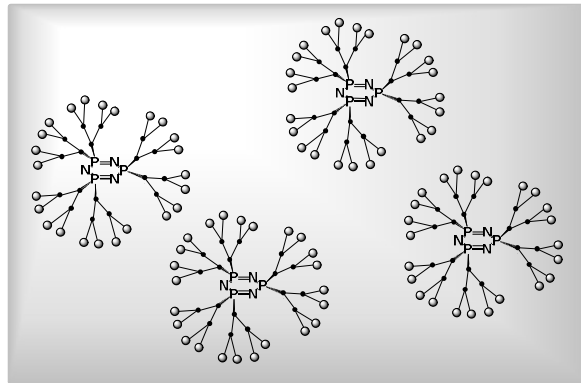


Figure 7: Dendrimères à l'intérieur d'un matériau.

Nanocomposites Dendrimères/Montmorillonite

Définition générale d'un nanocomposite

Un nanocomposite peut être décrit comme la combinaison de deux phases non miscibles, dont la phase divisée présente au moins une dimension inférieure à la centaine de nanomètres. On trouve aussi bien des nanocomposites totalement organiques que des nanocomposites combinant des composantes organiques et inorganiques.

La révolution du passage aux échelles de tailles nanométriques résulte principalement de deux paramètres : l'accroissement considérable de la surface d'interfaces et la réduction, à fraction volumique de renfort identique, des distances entre particules jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice.



Historique

L'étude de l'intercalation des argiles débute dans les années 1930, pour la fabrication de papier couché hydrophile [21]. L'utilisation d'argiles modifiées organiquement dans une matrice polymère a été proposée pour la première fois par Carter [22] pour augmenter la rigidité d'élastomères. En 1961, Blumstein est le premier à rapporter l'élaboration d'un nanocomposite par intercalation du monomère vinyle dans la montmorillonite ; deux ans plus tard, Greenland utilise le polyvinylalcool pour mettre en évidence la possibilité d'intercaler un polymère directement dans l'argile en passant par une solution aqueuse. En 1976, Fujiwara et Sakamoto [23] décrivent l'utilisation d'argiles modifiées par des sels d'ammonium dans des matrices polymères hydrophobes. Dans les années suivantes les travaux se focalisent sur l'optimisation de la dispersion de très faibles quantités d'argiles dans la matrice du type polyamide 6 [24]. En 1992 les résultats obtenus par Toyota Research sur la dispersion à l'échelle nanoscopique de l'argile montmorillonite dans le polyamide 6 par polymérisation in situ ont déclenché l'effort de recherche sur cette thématique avec une croissance exponentielle le nombre de brevets et des publications.

Structure des nanocomposites Polymères / Argile

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration des nanocomposites, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes [4].

Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (microcomposite), dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (figure 8a) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile.

La première structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée (figure 8b).

Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile. Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée (figure 8c). L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucune organisation à l'échelle locale.

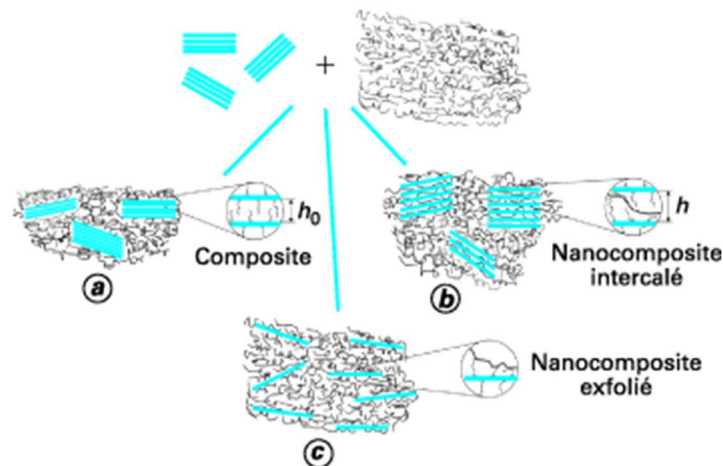


Figure 8 : Structures possibles de nanocomposites à matrice polymère.

La mesure de l'espace interfoliaire au niveau de l'argile est donc un élément essentiel pour déterminer le type de structure obtenue et en particulier pour conclure quant à une intercalation du polymère.

Nanocomposites Dendrimères / Argiles

Les propriétés particulières des dendrimères tels que leur forme sphérique, le nombre de branches et de fonctions terminales, leur structure tridimensionnelle parfaitement définie sont à l'origine des études menées pour la préparation de nanocomposites associant dendrimères et argiles et plus particulièrement la montmorillonite [25]. Celles-ci ont réalisées soit en travaillant en milieux aqueux, soit avec des mélanges eau / solvant organique (THF, ethanol, DMF). Des dendrimères neutres ont été mis en jeu, mais également des dendrimères chargés polycationiques. L'intercalation des dendrimères a conduit à une augmentation de l'espace interfoliaire de l'argile. En particulier le piégeage du dioxyde de carbone a été envisagé par Roy et coll. à partir de nanocomposite associant montmorillonite et des dendrimères du type polyalcool [26].

Nanocomposites Dendrimères polycationiques /Montmorillonite

Le processus d'interaction entre les dendrimères polycationiques et la surface de la montmorillonite se fait par échange cationique, les feuillettes de l'argile possédant des charges négatives sur la surface et les dendrimères polycationiques des charges positives. Outre l'augmentation de l'espace interfoliaire de l'argile, des capacités d'échange cationique plus élevées ont été observées pour ces nanocomposites.

C'est avec cette stratégie que l'intercalation de dendrimères phosphorés au sein d'argiles de type montmorillonite a été envisagée [10].

Les dendrimères phosphorés « classiques » préparés dans le groupe présentent en périphérie soit des fonctions aldéhyde, soit des groupes $P(S)Cl_2$. Les méthodes de choix pour fonctionnaliser ces dendrimères utilisent des réactions de



condensation d'amines primaires sur les fonctions aldéhyde, des réactions de substitution des atomes de chlore des groupe $P(S)Cl_2$ par des amines primaires, des amines secondaires, des phénols fonctionnalisés.

Dans une première approche les dendrimères phosphorés polycationiques utilisés présentaient des groupements ammonium en surface : ils ont été obtenus à partir des dendrimères présentant des groupes terminaux $P(S)Cl_2$ par substitution des atomes de chlore des liaisons phosphore-phlore (P-Cl) par une diamine du type N,N-diéthylethylènediamine.

L'intercalation des dendrimères ainsi préparés au sein d'argiles du type montmorillonite a été réalisée ; la stratégie consiste en l'utilisation de montmorillonites saturées par le sodium, Na-montmorillonite, et en l'échange des cations sodium par les dendrimères polycationiques comme présenté sur la (Figure 9). L'intercalation des dendrimères phosphorés s'est traduite par l'augmentation de l'espace interfoliaire de la montmorillonite ; cette intercalation a été étudiée par différentes techniques de caractérisation telles la diffraction de RX sur poudres, la microscopie électronique, la RMN du sodium et du phosphore à l'état solide, la spectroscopie infra-rouge, l'analyse thermogravimétrique.

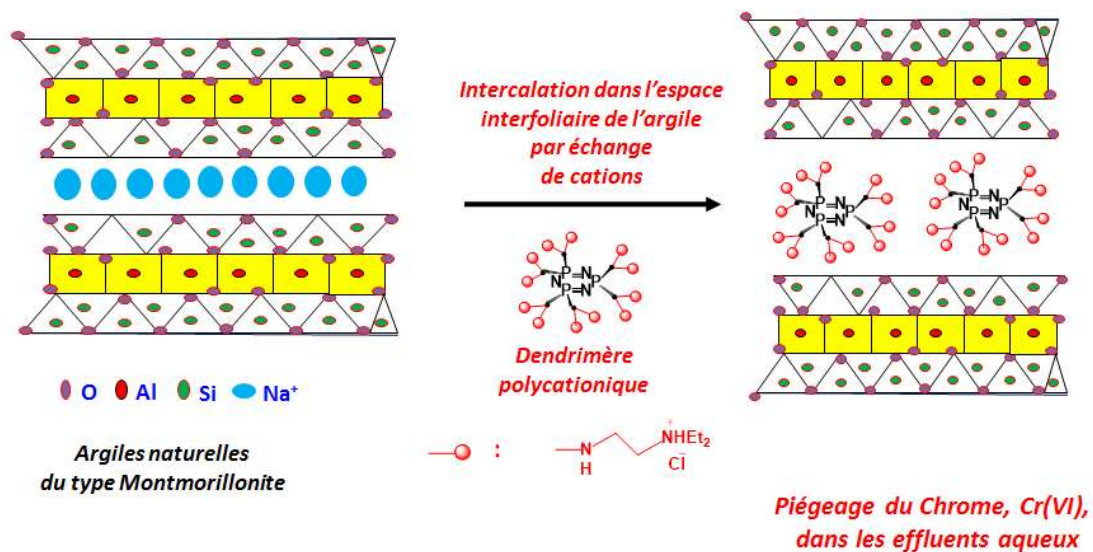


Figure 9 : Intercalation des dendrimères phosphorés polycationiques au sein de montmorillonite saturée au sodium.

Les nanocomposites ainsi obtenus ont été utilisés pour le piégeage du chrome (ions chromates, Cr VI) dans des effluents aqueux. Les nanocomposites dendrimères phosphorés polycationiques / montmorillonite ont montré une meilleure activité que les montmorillonites saturées au sodium correspondantes traduisant une augmentation de la capacité d'échange cationique du nanocomposite.



Pour essayer d'améliorer les capacités de piégeage de chromates dans des effluants aqueux, la préparation de dendrimères phosphorés polycationiques incorporant des unités 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane ou PTA en périphérie a été envisagée.

Le 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) phosphine (non chargée) soluble dans l'eau a reçu un intérêt grandissant ces dernières années pour la préparation de complexes de métaux de transition et leur utilisation en catalyse en milieu aqueux [11].

Le PTA est une phosphine hydrosoluble, stable vis-à-vis de l'oxydation. D'autre part, l'action d'un agent alkylant conduit exclusivement à la quaternisation d'un seul des atomes d'azote.

Cette réaction d'alkylation a déjà été utilisée dans le groupe pour introduire le PTA en périphérie de dendrimères via le processus réactionnel décrit dans la (Figure 10) [27].

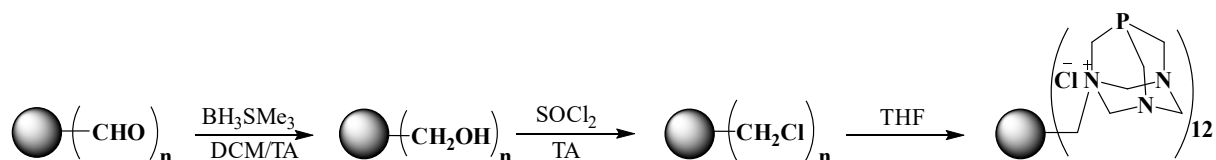


Figure 10: Préparation de dendrimères phosphorés polycationiques incorporant des unités 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA)

Le greffage des ammoniums de type phosphaadamantane (PTA) à la surface des dendrimères apporte des meilleures propriétés mécaniques de part la structure rigide du PTA, une bonne solubilité dans l'eau permettant d'éviter l'utilisation des solvants organiques et la présence du doublet libre du phosphore pourrait permettre une meilleure complexation des métaux lourds.

Il est à noter également que l'élaboration d'un nonocomposite complexe PTA du ruthénium / montmorillonite a été développé par Rodriguez et al [28] pour des applications en catalyse hétérogène.



Conclusion

L'évaluation et la gestion du risque dû à la présence des contaminants chimiques dans les écosystèmes est une approche qui nécessite l'intégration de différentes compétences dans le domaine de l'environnement. Les substances issues de toute activité humaine (urbaine, industrielle, agricole...) sont susceptibles de contaminer à court ou moyen terme l'environnement, et sont responsables de différentes altérations du milieu. L'eau en particulier est un vecteur majeur des contaminants anthropiques et par conséquent les écosystèmes aquatiques sont particulièrement vulnérables. Le problème de la pollution des eaux par les substances organiques et inorganiques est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents, surtout pour certaines espèces toxiques non biodégradables comme les métaux lourds tels que le chrome, le plomb et le zinc. Ces éléments sont continuellement rajoutés dans les eaux par diverses activités humaines : en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquence sur le fonctionnement de l'écosystème.



Bibliographie

- [1] J Yacaman, L Rendon, J Arenas, M-C Serra Puche, *Maya Blue Paint: An ancient nanostructured Material*, **Science**. 273 (1996) 223-225.
- [2] S Padovani, I Borgia, B Brunetti, *Copper in glazes of Renaissance luster pottery : nanoparticules, ions, and local environment*, **Phys. Appl. J.** 93 (2003) 10058-10063.
- [3] H D Wagner, *Nanocomposites: Paving the way to stronger materials*, **Nature Nanotechnology**. 2 (2007) 742-744.
- [4] S Sinha Ray, M Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, **Prog. Polym. Sci.** 28 (2003) 1539–1641 ; B. Chen, J. R. G. Evans, H. C Greenwell, P Boulet, P. V. Coveney, A. A. Bowden and A Whitin, *A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites* **Chem. Soc. Rev.** 37 (2008), 568–594
- [5] C.H Zhou, *Emerging trends and challenges in synthetic clay-based materials and layered double hydroxides*, **Appl. Clay Sci.** 48 (2010) 1-4.
- [6] J. Q Jiang, S.M Ashekuzzaman, *Development of nouvel inorganic adsorbent for water treatment*, **Curr. Opin. Chem. Eng.** 1 (2012) 1-9.
- [7] D Astruc, E Boisselier, C Ornelas, *Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, Photonics and Nanomedicine*. **Chem. Rev.** 110 (2010), 1857–1959
- [8] S Caillere, S Henin, *Minéralogie des argiles*, **Edition Masson et Cie chap. I**, 15-26.
- [9] A.A Damour, D Salvetat, **Ann. Chim. Phys.Ser.** 21 (1847) 376-383.
- [10] W.C Knight, **Eng.Min.J.** 66 (1986) 491.
- [11] L Bouna, *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux*, **Thèse de Doctorat de l'Institut national polytechnique de Toulouse**. (2012) 36-38.
- [12] I.A Voinovich, *L'analyse minéralogique des sols argileux*, Edition Eyrolles, Chap. I, (1971) 15-37.
- [13] S Caillere, S Henin, M Rautureau, *Nouveau traité de chimie*, **Edition Masson et Cie, Tome VIII**. (1982) 190.
- [14] J.P Flory, **Am. Chem. Soc. J.** 58 (1936) 1877.
- [15] E Buhleier, F Wehner, F Vogtle F, **Synthesis**. 78 (1978) 155.



[16] D.A Tomalia, H Baker, J Dewald, M Hall, G Kallos, S Martin, J Roeck, J Ryder, P Smith, **Polymer J.** 17 (1985) 117.

[17] W.T Maloney, *Clay product and process of preparing some*, **US pat.** 158 (1939) 987.

[18] L.W Carter, J.G Hendrics, D.S Billey, *Elastomer reinforced with a modified clay*, **US Pat.** 2 (1947) 396,531.

[19] S Fujiwara, T Sakamoto, **Jpn.Pat.** (1965) 51-68.

[20] S.V Kamigaito, Y Fukushima, H Doi, *Composite material composed of clay mineral and organic high polymer and method for producing the same*. **US Pat.** (1984) 472,538.

[11] J Wang, K Sun, W Hao, Y Du, C Pan, *Structure and properties research on montmorillonite modified by flame-retardant dendrimer*, **Appl. Clay. Sci.** 90 (2014) 109-121 ; A. U. Liyanage, E. U. Ikhuoria, A. A. Adenuga, V. T. Remcho, and M. M. Lerner, *Synthesis and Characterization of Low-Generation Polyamidoamine (PAMAM) Dendrimer–Sodium Montmorillonite (Na-MMT) Clay Nanocomposites*, **Inorg. Chem.** 52 (2013), 4603–4610 ; C.-C. Tsai, T.Y. Juang, S. A. Dai, T.M. Wu, W. C. Su, Y. L. Liuc, R. J. Jeng, *Synthesis and montmorillonite-intercalated behavior of dendritic surfactants*, **J. Mater. Chem.**, 16 (2006), 2056–2063 ; A. Amin, R. Sarkar, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Preparation of Different Dendritic-Layered Silicate Nanocomposites*, **Polym. Eng. and Sci.** (2013), 2166.

[22] A. Azzouz, S. Nousir, N. Platon, K. Ghomari, G.Hersant, J.Y. Bergeron, T. C. Shiao, R. Rej, R.Roy, *Preparation and characterization of hydrophilic organo-montmorillonites through incorporation of non-ionic polyglycerol dendrimers derived from soybean oil*, **Mat. Research Bull.** 48 (2013) 3466–3473 ; A. Azzouz, N. Platon, S. Nousir, K. Ghomari, D. Nistor, T. C. Shiao, R. Roy, *OH-enriched organo-montmorillonites for potential applications in carbon dioxide separation and concentration*, **Separation and Purification Technology** 108 (2013) 181–188

[23] P. Servin, R. Laurent, L. Gonsalvi, M. Tristany, M. Peruzzini, J.P. Majoral, A.M. Caminade, *Grafting of water-soluble phosphines to dendrimers and their use in catalysis: positive dendritic effects in aqueous media* **Dalton Trans.** (2009), 4432-4434 ; P. Servin, *Dendrimères phosphorés et catalyse en milieu aqueux*, **Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.** (2007).

[24] L.M Rodriguez, P Crochet, V Cadierno, *Catalytic isomerization of allylic alcohols promoted by complexes $[RuCl_2(\eta^6\text{-arene})(PTA\text{-Me})]$ under homogeneous conditions and supported on Montmorillonite K-10*, **J. Mol. Catal. A: Chem.** 366 (2013) 390-399.