

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'hamed BOUGUERRA de Boumerdès

**Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie
Département Génie des Procédés**

T H E S E

présentée par

Boualem MAMOUNI

**Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle INHC (1979)
Pour l'obtention du diplôme de**

MAGISTER en CHIMIE APPLIQUEE

Thème:

***PONTAGE MIXTE DE L'ARGILE MONTMORILLONITIQUE
PAR LES HYDROXYDES D'ALUMINIUM ET DE CUIVRE***

Soutenue le: 16.01.2002

Devant le Jury:

Monsieur M.T. ABADLIA , Professeur , Univ. de Boumerdès,
Monsieur M. GHERBI , Maître de conf., Univ. de Boumerdès,
Monsieur O. HADJADJ-AOUL , Maître de conf. à l'ENP-El-Harrach,
Monsieur A. BENREJDAL , Maître de conf., Univ. de Boumerdès,
Monsieur M. HAMADI , Maître de conf., Univ. de Boumerdès,
Monsieur A. BOUCENNA , Chargé de cours, Univ. de Boumerdès,
Monsieur M. BELKADI , Ingénieur, CRD de Boumerdès,

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Rapporteur
Invité

INTRODUCTION

Le minerai de Bentonite est assez prépondérant sur le territoire algérien. Parmi les gisements les plus intéressants, on peut citer ceux de Maghnia, de Mostaganem et de Saida. Présentement, l'utilisation de la Bentonite algérienne ne se limite qu'aux boues de forage dans le domaine pétrolier et à quelques domaines restreints. Pour ce faire, ce matériau subit nombre de traitements préalables à l'acide et au carbonate.

Les récents travaux de valorisation de ce matériau naturel ayant les propriétés caractéristiques d'argiles gonflantes révèlent la possibilité de lui faire subir des transformations au niveau de sa structure cristalline. Il s'agit de fixation d'éléments chimiques par échange d'ions, d'augmentation de la distance basale par intercalation de cations, d'amélioration de la surface spécifique et de la porosité, etc. Ces produits ont été mis à l'épreuve dans la rétention des éléments chimiques toxiques (organiques et métalliques) [1] et dans le domaine de la catalyse [2]. Les données récentes montrent que le gisement de Maghnia recèle le minerai le plus riche en montmorillonite, minéral essentiel de la Bentonite [1]. Les propriétés de ce minéral ont donc motivé notre choix quant à l'étude de la Bentonite de Maghnia dans ce présent travail.

Aussi, l'analyse bibliographique sur les techniques de pontage des argiles révèle que la majorité des études effectuées se sont axées sur le mélange de suspensions argileuses avec des solutions pontantes de différentes manières.

L'objet de ce travail est d'étudier l'amélioration possible de performances de catalyseurs à base d'argiles pontées par des polycations Al-Cu. L'objectif est la recherche de meilleures conditions d'adsorption de polycations par l'argile. Ainsi, le meilleur gonflement de ce type d'argile est obtenu aux basses températures par application des phases eau-solvants. Ce résultat semble favoriser le processus de pontage.

La première partie de ce travail présente une analyse bibliographique des argiles du type « montmorillonite » et leur pontage par le polymère d'hydroxyde d'aluminium et celui du polymère mixte Al-Cu. Cependant, ces travaux se penchent peu sur la recherche des conditions optimales d'obtention de suspension argileuse et de solution pontante performantes.

Impérativement, il en résulte la nécessité de rechercher l'amélioration de l'affinité de l'argile vis-à-vis du complexe métallique à intercaler. Pour ce faire, les données relatives aux caractéristiques de la Bentonite de Maghnia ont été prises en considération [1].

La deuxième partie retrace les essais expérimentaux ayant porté sur les opérations de pontage par les polycations minéraux avec et sans précurseurs d'adsorption. L'influence de la teneur en argile, les rapports Al/Cu et Argile/Al, les concentrations en alcool éthylique, en acétone, en glycérol et en éthylène-glycol de la suspension argileuse sur la distance basale du matériau produit a été évaluée. Il a été constaté qu'une force ionique importante défavorise le processus de pontage. Par contre, une nette amélioration de la distance basale de l'argile pontée a été constatée lors du gonflement de l'argile à basses températures, des pontages de l'argile en présence de l'alcool éthylique et du glycérol et de l'argile avec apport d'aluminium métallique dans la solution pontante.

Enfin, il ressort que le pontage en présence d'acétone ou d'éthylène-glycol est sans effet sur la distance basale.

PREMIER CHAPITRE

GENERALITES SUR LES ARGILES

1. Définitions:

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins dont la structure a une forme généralement aplatie. Ces minéraux sont des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique la plus stable se présente sous forme d'empilements de feuillets ou d'agrégats fibreux de dimension moyenne de 2 μm environ. Grâce à cette structure, les argiles en présence d'eau ou de cations développent quelques propriétés plastiques et adsorbantes.

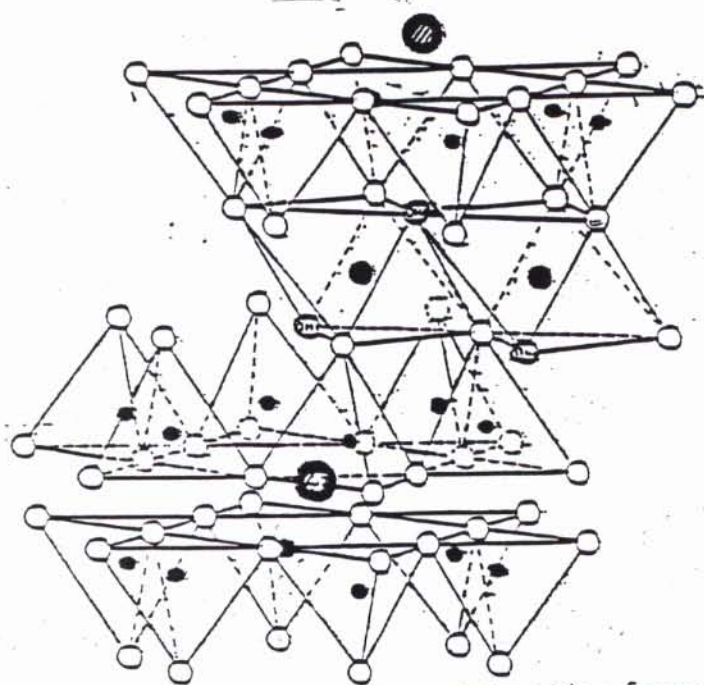
Selon leur type, ces matériaux sont utilisés dans divers domaines. Ainsi on les retrouve dans la synthèse organique, dans les matériaux de construction, dans le forage et comme support dans les techniques de chromatographie et autres. Il faut signaler que les propriétés des argiles sont directement liées aux arrangements des atomes dans la structure cristallographique des feuillets. Enfin et en raison de leur fine granulométrie et de leur propriété d'échange cationique, les argiles sont largement utilisées dans le domaine de l'agriculture.

Géologiquement, les argiles sont définies par leur fine granulométrie ($\phi < 2 \mu\text{m}$). Chimiquement, ce sont des silicates d'aluminium, le plus souvent hydratés, contenant des cations alcalins et alcalino-terreux et de fer.

De par la disposition du nombre de couches tétraédriques et octaédriques et de la distance interfolière, on peut les classer en trois familles d'argiles phylliteuses [3] :

- Les kaolins dont le feuillet élémentaire est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique et dont la distance interfolière est de 7 Å (voir figures 6 et 7).
- les smectites et les micas dont le feuillet élémentaire comprend une couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques et dont la distance interfoliaire est de 10 Å (voir figure 1).
- les chlorites qui comprennent entre leurs feuillets élémentaires une couche de type Brucite en plus de la composition du feuillet de la famille des smectites; la distance interfoliaire est de l'ordre de 14 Å.

Cette classification est donc basée sur des notions strictement structurales (voir figures 1 à 8) [3] .



- Cation échangeable
- Aluminium, Magnésium
- OH
- Silicium
- Oxygène

Fig. 1.- Structure de la Montmorillonite. [3]

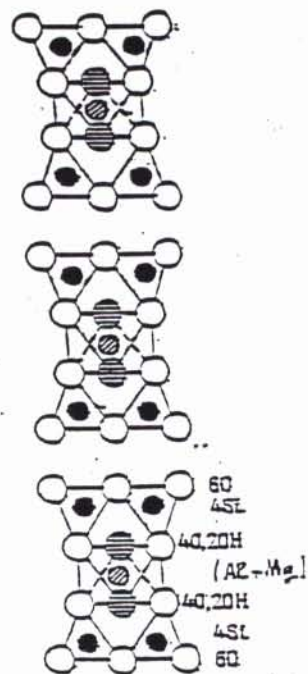


Fig. 2.- Représentation simplifiée de la Montmorillonite. [3]

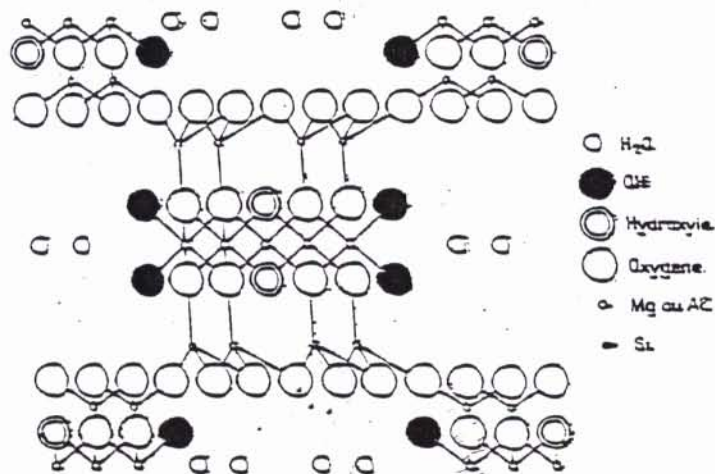


Fig. 3.- Représentation simplifiée de l'Attapulgite et de la Sépiolite. [3]

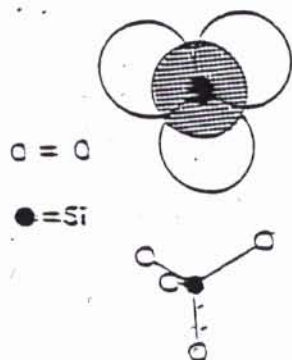


Fig. 4- Constitution d'un tétraèdre. La taille des ions n'est pas respectée sur le dessin inférieur. [3]

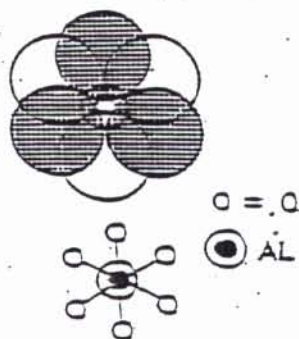


Fig. 5- Constitution d'un octaèdre [3]

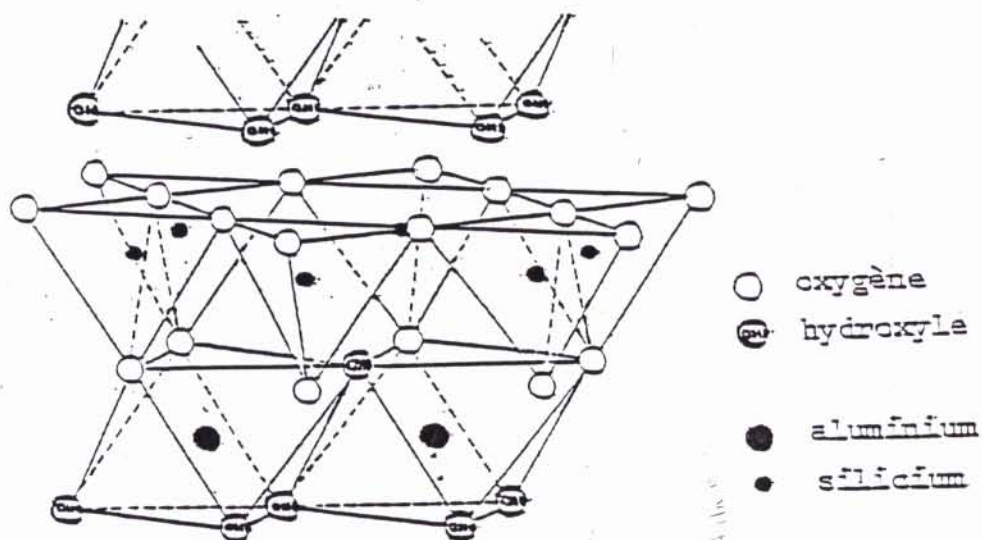


Fig. 6- Structure de la kaolinite. [3]

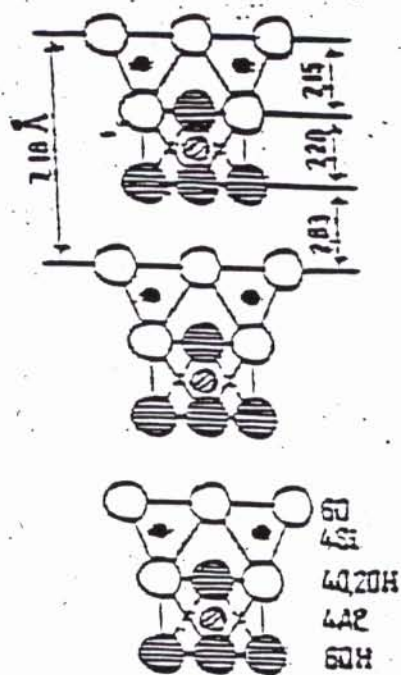


Fig. 7- Représentation simplifiée de la kaolinite. [3].

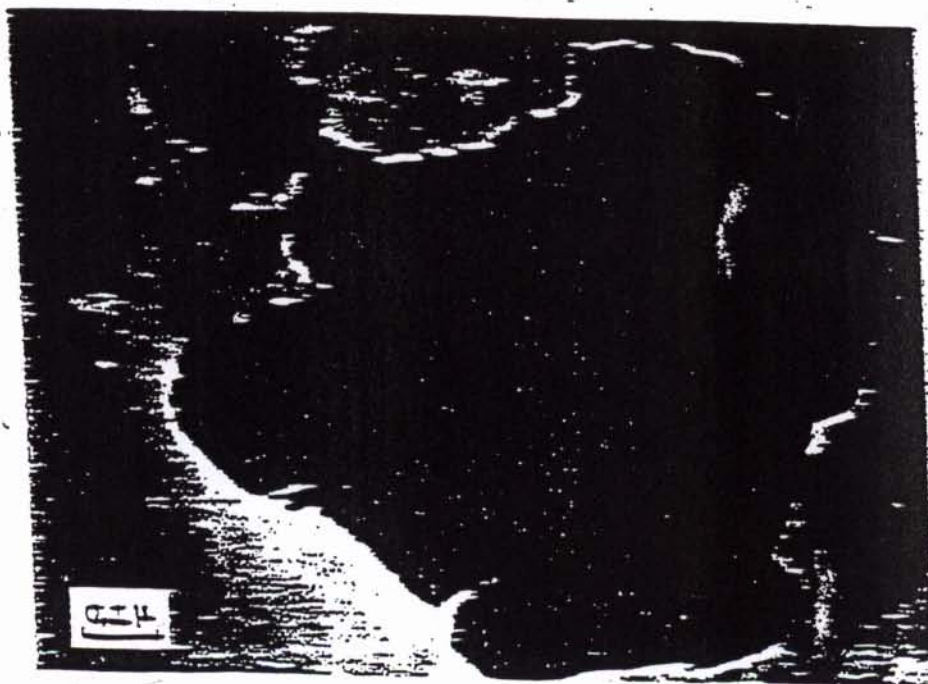


Fig. 8- Cristal d'argile (Montmorillonite). Dimension 1 micron environ. Photographie au microscope électronique [3].

2. Propriétés de la Bentonite de Maghnia:

2.1. Principales propriétés:

Les caractéristiques sont succinctement résumées par le tableau 1.

Le pH basique de cette argile est dû à la charge superficielle négative du minéral qui neutralise partiellement les ions H^+ du milieu. De plus, la disposition de ses feuillets et la charge des particules favorisent l'adsorption d'eau.

Par ailleurs, le matériau développe une surface spécifique moyenne et un pouvoir d'adsorption appréciable pouvant cibler une éventuelle possibilité d'amélioration de quelques propriétés recherchées.

Tableau 1: Propriétés de la Bentonite de Maghnia [1]

<i>Humidité (%)</i>	14,2
<i>Gonflement (indice) en ml de gel</i>	7,3
<i>Pouvoir d'adsorption (mg/g)</i>	220
<i>Contenu colloïdal (%)</i>	10,0
<i>Teneur en sable (%)</i>	1,16
<i>pH</i>	7,2
<i>Poids spécifique (g/cm^3)</i>	2,28
<i>Surface spécifique (m^2/g)</i>	106,7
<i>Volume V_m monomoléculaire ($cm^3/g \cdot 102$)</i>	24,7
<i>Volume global des pores ($cm^3/g \cdot 102$)</i>	18,36

2.2. Préparation de l'échantillon de Bentonite:

Cette opération a été menée au niveau du Laboratoire de l'ENDMC. Un échantillon de 50 Kg a été broyé jusqu'à l'obtention d'une granulométrie inférieure à 1 mm. Après quartage, 12,5 Kg ont été rebroyés et l'échantillon de granulométrie inférieure à 1 μm a été récupéré pour subir les différentes caractérisations et transformations prévues.

2.3. Constitution chimique:

L'analyse chimique de l'échantillon prélevé a été effectuée par fluorescence X, sur un appareil de marque Siemens, type SRS 303. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau 2.

Mode opératoire:

L'échantillon d'argile est préalablement séché dans une étuve à 105° C pendant 2 heures et refroidie dans un dessiccateur. On pèse 0.4 g d'argile à 0,001 g près dans un creuset en platine. On ajoute 4 g de tétraborate de lithium hexahydraté pur et on mélange le contenu du creuset à l'aide d'une spatule. Le creuset est introduit dans un four à moufle où une fusion du mélange s'effectue à 1100° C durant 30 minutes. Au cours de la fusion, le creuset est secoué de temps à autre pour assurer la fusion complète de l'échantillon.

Le produit de fusion est ensuite déversé dans une nacelle en platine de forme circulaire. Après refroidissement du culot, la perle obtenue est retirée de la nacelle et récupérée pour son analyse. Les étalons, ayant une composition chimique similaire à celle de l'échantillon d'argile à analyser, sont préparés de la même manière.

Tableau 2: Constitution chimique de l'argile brute de Maghnia

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	SO_2 %	K_2O %	Na_2O %	P_2O_5 %	TiO_2 %	MnO %	Cr_2O_3 %	P.F %	TOTAL %
61,41	17,93	2,24	0,56	5,32	0,05	1,20	0,53	0,01	0,21	0,06	0,01	10,45	99,96

Discussion des résultats:

L'analyse montre une teneur élevée en silice et alumine et une teneur moyenne en oxyde de fer et en alcalin et alcalino-terreux. C'est ces derniers éléments chimiques qui permettent les échanges cationiques.

DEUXIEME CHAPITRE

LES ARGILES TYPE « Montmorillonite »

1. Description

La montmorillonite est un minéral voisin de la famille des smectites. On la retrouve en grande proportion dans la « bentonite », roche tendre et friable. Elle est généralement un produit d'altération de roches éruptives et parfois de cendres volcaniques.

Si l'on compare la structure cristalline de la kaolinite avec celle de la montmorillonite, cette dernière paraît relativement plus complexe. En effet elle présente une couche supplémentaire de tétraèdres. L'ensemble des faces de feuillets en présence sont toutes des faces oxygène et les liaisons figurant dans le cas de la kaolinite ne sont plus présentes. C'est pourquoi, les molécules d'eau peuvent s'insérer aisément entre les feuillets et l'équidistance peut varier en augmentant de 9,5 à 21 Å.

Par ailleurs, on peut noter que deux cavités hexagonales peuvent se trouver superposées. Ceci crée alors un vide très important dans la structure où peut prendre place un ion métallique (calcium ou sodium, par exemple). Dans le motif cristallin, Al^{+++} est substitué par Mg^{++} . Le déficit électrique qui en résulte est compensé par la fixation de ces cations, au demeurant échangeables et extérieurs au réseau cristallin [4].

2. Propriétés de la montmorillonite

Les propriétés les plus importantes sont la capacité d'échange cationique, l'indice d'acidité, la surface spécifique, les propriétés colloïdales,...

2.1- Capacité d'échange cationique (CEC)

Les feuillets de la montmorillonite ont une charge électrique superficielle négative. Cette charge électrique est due à la substitution dans le réseau cristallin d'atomes divalents (du magnésium en général) par des atomes d'aluminium trivalent. La neutralité électrique du système est rétablie par l'apport de charges positives des ions de l'atmosphère. Ces ions sont appelés ions compensateurs. Il faut signaler que ces cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations. Cette propriété d'échange, appelée capacité d'échange, est

donc caractéristique pour chaque type d'argile, traitée ou non traitée. Elle s'exprime en milliéquivalents de cations échangeables rapportés à 100 g d'argile.

A titre indicatif, les CEC de quelques argiles sont résumées par le tableau 3:

Tableau 3: Valeur de la CEC de quelques argiles

Type d'argile	CEC en mg/100 g
<i>Kaolinites</i>	3 - 15
<i>Illites</i>	10 - 40
<i>Chlorites</i>	30 - 60
<i>Smectites</i>	80 - 120

Une argile utilisée en tant que résine minérale échangeuse de cations, doit être dotée d'une grande CEC (cas de l'adsorption des éléments toxiques par les argiles). Par contre, lorsqu'elle est utilisée comme catalyseur, celle-ci doit avoir une valeur de CEC minimale; cela permettrait d'éviter le relargage du cation supporté par l'argile et sa récupération (cas de la purification des eaux usées), de maintenir l'élément actif du catalyseur, d'effectuer seulement en milieu hétérogène la réaction catalytique et d'éviter la récupération du cation relargué.

2.2. Acidité de surface:

L'acidité de surface des argiles est un indice révélateur quant à la promotion des réactions catalytiques. L'origine de cette acidité serait du même type que celle présentée par les silices-alumines et les aluminosilicates. En effet, la spectroscopie infrarouge a montré l'existence de sites acides de Brønsted et de Lewis. Il faut préciser que les sites de Brønsted sont particulièrement dûs aux liaisons de l'eau avec les cations (protons de l'espace interlamellaire). Quant aux sites de Lewis, ils sont dûs aux lacunes de coordination de Al qui est susceptible d'accepter une paire d'électrons [5].

2.3. Gonflement:

Le gonflement des argiles est directement lié aux teneurs en eau et aux énergies de l'eau d'hydratation des feuillets [6]. Les particules d'argile sont constituées d'empilements de feuillets élémentaires. Ces feuillets possèdent un espace interfoliaire rempli par deux ou plusieurs couches moléculaires d'eau. La plus grande partie des ions compensateurs se situent dans cet espace. En outre la diminution de la concentration en ions dans le milieu extérieur entraîne le développement de la double couche électrique qui a pour effet d'écarter les feuillets les uns des autres. Ce processus est appelé donc gonflement des argiles. Enfin, l'écartement des feuillets peut être encore provoqué par l'insertion de molécules organiques ou de cations.

L'objectif principal recherché de cette intercalation de cations métalliques est la stabilisation de l'écartement obtenu des feuillets même après expulsion de l'eau par chauffage.

2.4. Propriétés colloïdales:

2.4.1. Origine des particules argileuses chargées:

L'état colloïdale des argiles est une propriété très importante dans les processus d'adsorption des polycations. Cette propriété est liée aux charges électriques négatives développées à leur surface dans le cas d'une suspension aqueuse. En outre, les argiles sont réputées par la finesse de leur granulométrie. En effet, elles présentent des propriétés colloïdales intéressantes, dans le cas où leur état demeure favorable pour subir certaines transformations au niveau structural.

En fait, les particules argileuses hydratées et chargées (micelles) sont assimilées à de macro-anions solvatés. Elles sont soumises à deux forces antagonistes: des forces d'attraction (Van Der Waals) et de répulsion. De plus, la constante diélectrique du milieu et la charge des particules conditionnent la stabilité de la suspension.

Par ailleurs, les particules argileuses électrodialysées retiennent à la fois des ions H^+ et OH^- . Ces ions confèrent leur signe à la micelle. En pratique, la solvation de la montmorillonite peut être décrite par la réaction suivante:



Il est généralement admis que la substance argileuse est constituée d'un réseau moléculaire ionisable grâce aux molécules d'eau des couches intercalées entre les feuillets de la

montmorillonite. La micelle d'argile est constituée d'un granule négatif, sorte de macro-anion argileux entouré d'ions OH⁻ fortement liés et autour duquel gravite un nuage d'ions H⁺ positif. C'est le nuage d'ions qui assure la neutralité. En effet, la charge des particules argileuses peut être aisément expliquée par la théorie de l'adsorption. Dans une argile, les plans de clivage parallèles aux feuillets structuraux de montmorillonite constituent des surfaces analogues à celles d'un cristal ordinaire. Ce qui résulte sur un faible déséquilibre électrique entraînant la présence de valences résiduelles peu importantes. Il n'en est pas de même pour les faces cristallines latérales qui tranchent des liaisons hétéropolaires et créent de ce fait des valences non satisfaites à la surface de rupture des feuillets. C'est donc sur ces brisures que l'adsorption est la plus active. Les ions du liquide intermicellaire sont attirés par les charges opposées se trouvant libres sur ces faces latérales. Mais tout ion de charge opposée ne pourra pas s'y fixer indifféremment. En effet, l'adsorption est sélective et seuls les ions convenant au caractère structural du réseau et pouvant en quelque sorte le prolonger, sont susceptibles de s'y fixer. Comme dans le cas de la kaolinite, l'adsorption pour les minéraux du groupe montmorillonite-beidellite se fait également en surface. Les ions adsorbés superficiellement sont capables, dans certains cas, de pénétrer à l'intérieur du réseau cristallin de chaque particule sans altérer la structure. L'adsorption se complique d'une absorption de sorte qu'elle conduit à un échange de base plus important et explique le fait que le broyage influe beaucoup moins sur la capacité d'échange de ces minéraux.

Aussi, les charges des particules minérales peuvent être attribuées aux défauts cristallins de la structure des argiles. On suppose l'existence de liaisons de valence non saturées, tout au moins localement, dans les structures cristallines des minéraux substitués. Ainsi, cette hypothèse suggère l'existence de plages négatives provenant d'une répartition irrégulière des ions Si⁴⁺ remplacés par des ions Al³⁺. Alors que la répartition des cations situés entre feuillets, nécessaire à la neutralisation de l'ensemble, serait régulière.

2.4.2 Nature colloïdale de la matière argileuse:

La dissociation de la micelle argileuse en macro-anion (argile-OH⁻) et un ion H⁺ abouti à la constitution de micelles tapissées d'ion OH⁻ autour desquelles gravitent les ions H⁺ comme le montre la figure 9. L'existence de ces charges électriques entraîne une orientation des molécules

d'eau polaire au voisinage de la micelle. Il en résulte que le liquide intermicellaire est de moins en moins mobile au fur et à mesure qu'on se rapproche de la particule. Ainsi, il existe une couche d'eau liée rigidement à la surface des micelles, qui s'ajoute à l'eau fixée par épitaxie, et ce n'est qu'au-delà qu'on retrouve l'eau libre de toute attraction avec son coefficient de viscosité normal. Les ions OH^- et H^+ ainsi répartis autour de la micelle constituent la double couche diffuse caractéristique de l'état colloïdale. C'est de ce mode de répartition et d'équilibre que dépend la stabilité ou l'instabilité du système. Les charges négatives sont réparties à la surface des cristaux et de celles positives des cations répandus dans la lyosphère constituée par l'eau liée dans laquelle est dispersé le nuage des cations qui constituent l'atmosphère ionique. La différence de potentiel entre la surface négative de la micelle et l'espace qui l'entoure peut être calculée selon la théorie électrostatique. Ce système est assimilé à un condensateur électrique régi par la loi de Helmholtz :

$$\zeta = 4\pi ed / D$$

où: ζ - potentiel électrique pris à une distance d de la particule, appelé potentiel zéta (J/s).

e - charge électrique de la particule (C).

D - constante diélectrique du liquide.

Au voisinage immédiat de la surface de la particule, la charge est fortement négative. En raison de la présence des ions H^+ , cette charge s'atténue au fur et à mesure qu'on s'éloigne. Elle devient sensiblement constante à une distance « d » pour un volume qu'on peut considérer comme définissant l'atmosphère ionique de la particule. Le gradient de potentiel autour de chaque particule argileuse dépend de la répartition des charges de l'atmosphère ionique.

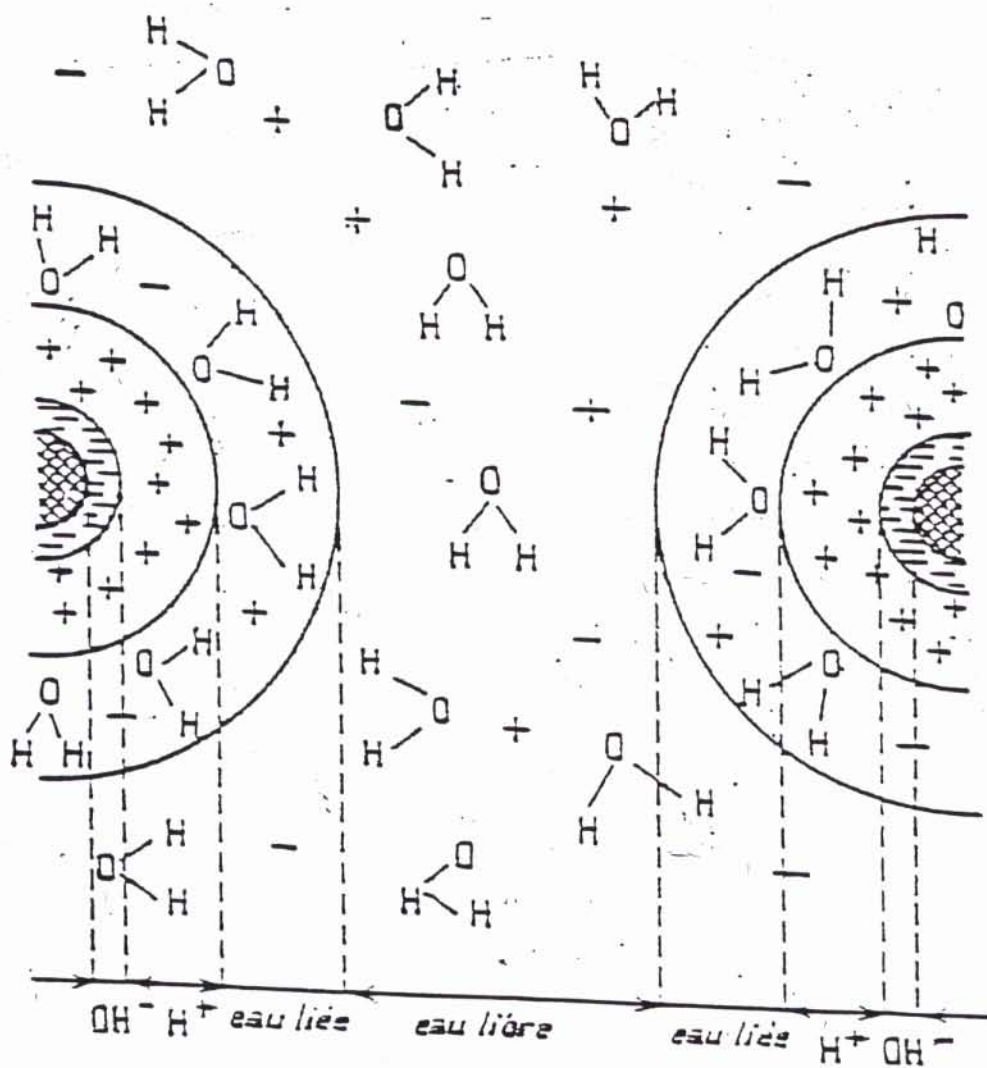


Figure 9: Illustration théorique de particules colloïdales d'une argile.

2.4.3. Stabilité des suspensions argileuses:

Une suspension argileuse est constituée de particules entourées par leur lyosphère. Ces particules se déplacent dans le volume libre du milieu aqueux. Chacune de ces particules est alors sollicitée par deux forces antagonistes: les forces de répulsion dues à leurs charges négatives et celles d'attraction de Van Der Waals qui se développent lorsqu'elles sont à proximité immédiate sous l'effet du mouvement Brownien.

Si lors du rapprochement des particules, les gradients de potentiel sont tels que les forces de répulsion l'emportent sur les forces d'attraction, les particules se repoussent et la suspension est stable. L'argile est défloculée ou peptisée. Dans le cas contraire, les particules s'attirent, en formant des agrégats et il y a floculation. Enfin, toute modification de l'atmosphère ionique de la charge des particules ou de la constante diélectrique est susceptible de modifier les conditions de stabilité de la suspension.

Dans le cas d'une argile H-argile-OH, parfaitement purifiée et ne contenant donc que des ions H^+ et OH^- , l'ajout d'un acide (ou diminution du pH), établit un nouvel équilibre entre la micelle et le liquide. Si on admet la théorie électrochimique pour la charge des particules, l'augmentation des ions H^+ a pour effet de retarder la dissociation. En effet, selon la loi d'action de masse, on a $[H^+][OH^-] = \text{Constante de la lyosphère}$.

En fait, la théorie basée sur l'adsorption implique un rapport d'équilibre entre les OH^- adsorbés et les ions OH^- du milieu aqueux, ainsi que la diminution de ces derniers ions. La particule se retrouve ainsi faiblement chargée. Par conséquent, l'atmosphère ionique qui établit l'équilibre, riche en ions positifs, aura un diamètre plus faible, ce qui conduit à un plus rapide accroissement du potentiel zéta.

Il faut rappeler que sous l'influence du mouvement brownien, deux ou plusieurs particules pourront se rapprocher à faible distance sans que les forces d'attraction moléculaires soient contrebalancées par l'effet répulsif. En effet, il y a floculation et sa vitesse dépendra de la concentration en acide et de sa force.

Ainsi, l'ajout d'une base accroît la concentration des ions OH^- et diminue celle des ions H^+ , comme le montre les réactions suivantes:

de certains tétraèdres aluminiques du feuillet. Le rôle des piliers permet le maintien de la porosité après activation thermique.

M.N. Hassoun (1989) [8] a défini les critères d'un pontage comme suit:

- la possibilité d'intercalation,
- l'irréversibilité de l'opération d'intercalation,
- la stabilité thermique du catalyseur préparé et sa porosité.

Dans les pontages, les cations étudiés jusqu'à présent sont Al, Ni, Fe, Zr, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti et Cu. Parmi ces cations, l'aluminium demeure bien défini. Johansson (1960) a défini son polymère comme étant $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Quant aux autres cations, les formules de piliers demeurent encore à l'état d'hypothèses. Le polymère Al_{13} possède un diamètre de 9 Å. Vaughan et al. (1979) [8] ont schématisé l'opération d'intercalation selon la figure 10 suivante:

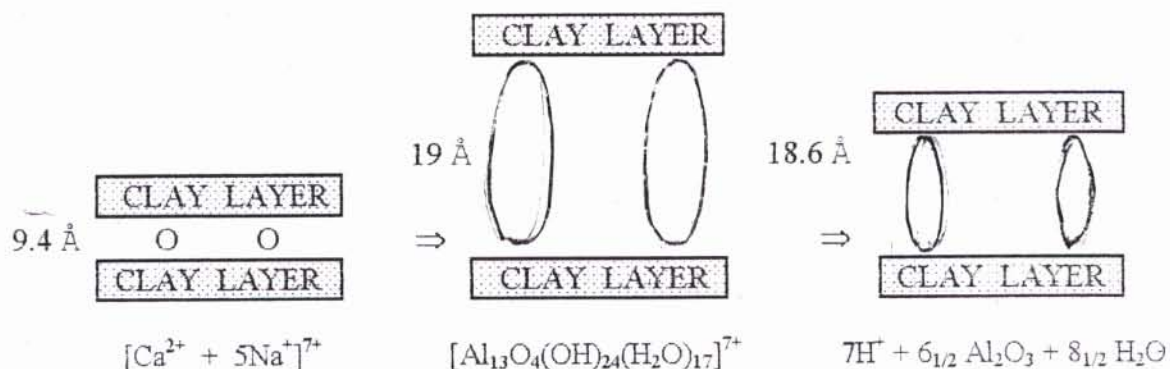


Figure 10: Schéma de formation d'une smectite pontée (Vaughan et al., 1979) [8].

Le pontage des argiles avec des polymères mixtes ont été étudié dans le but de rechercher la stabilité des piliers formés. A cet effet, plusieurs polymères mixtes ont été utilisés, à savoir Al-Fe et Al-Cr (Carrado et al., 1986-a), Kostapapas et al. 1986 et Skoularikis et al., 1988), Al-Zr (Ocelli et Finseth, 1986), Al-Zr et Al-Si (Ocelli et Rennard, 1984; Ocelli, 1986 et 1987), Al-Cr (Carrado et al., 1986-b), Al-Mg et Al-Si (Vaughan et al. 1979, 1981-b), Al-Métaux de transition (Vaughan, 1987), Al-Si dans le mica-montmorillonite Nickel synthétique (Gaaf et al.,

K. Suzuki et al. [16] ont intercalé des oligomères hydroxy-aluminiques en présence d'alcool polyvinylique. Ils constatent que la quantité d'alcool et d'oligomères ajoutée aux montmorillonites augmentent sensiblement leur porosité.

Par ailleurs, N.N. Krouglitsky et coll. [17] ont déterminé le coefficient de gonflement de la montmorillonite dans différents solvants (voir tableau 4). L'action des différents solvants sur le gonflement de l'argile ne s'arrête pas seulement à ce stade, mais influe également sur la viscosité de la suspension argileuse. L'interaction particules-particules dépend de la densité du solvant et de sa polarité.

Tableau 4: Coefficient de gonflement de la montmorillonite dans différents solvants [17]

SOLVANT	COEFFICIENT DE GONFLEMENT (cm ³ /g)	TEMPS (min)
<i>Alcool méthylique</i>	0.47	5
<i>Butanol</i>	0.56	40
<i>Heptanol</i>	0.70	120
<i>Décanol</i>	0.94	79
<i>Eau</i>	0.80	20
<i>Glycérine</i>	0.42	960
<i>Ethylène-glycol</i>	0.60	40
<i>Cyclo-hexane</i>	0.10	10
<i>Heptane</i>	0.09	20
<i>Butyl-acétate</i>	0.44	10
<i>Acide caprilique</i>	0.13	20

T. Permien et G. Lagaly [18] ont étudié les propriétés colloïdales d'une suspension de bentonite sodique dans un milieu eau-alcools (méthanol, éthanol et n-propanol). Ces auteurs ont montré que dans ces conditions la dispersion est maximale pour une concentration optimale d'alcool. En outre, ils ont relevé qu'au-delà de cette concentration, les forces d'attraction augmentent et les particules se coalisent. Ainsi, la présence de NaCl contribue à une meilleure dispersion de la suspension argileuse.

Loretta Storaro et col. [19] ont effectué des pontages avec Al et Al/Fe à partir de bentonite calcique en suspension dans l'eau et dans l'acétone (50% w/w) par la méthode CAP (chlorures à part). Les distances basales se situent autour de 18,5 Å pour toutes les préparations. Les propriétés des produits obtenus se distinguent par des différences notamment dans la surface spécifique, les dimensions des pores, l'acidité Lewis et la quantité d'Al fixée. Il a été constaté que l'utilisation d'un milieu cétonique de la suspension argileuse n'a aucune influence sur la distance basale obtenue en milieu aqueux.

F. Annabi et coll. [20] ont étudié la rétention de trois alcools par la montmorillonite, à savoir le méthanol, l'éthanol et l'éthylène-glycol. L'étude a montré que la quantité d'alcool retenue est proportionnelle au nombre de cations Ca résiduels échangeables et que, de par sa polarité, l'éthylène-glycol est mieux fixé. Il faut noter que la liaison hydrogène joue un rôle déterminant dans la fixation des alcools.

TROISIEME CHAPITRE

LES ARGILES PONTEES PAR Al et Al/Cu

Pontage mixte

1. But du pontage:

Le but de l'intercalation des argiles par des polymères inorganiques est l'obtention des structures microporeuses. Cette texture poreuse doit être caractérisée par une stabilité thermique, une surface spécifique développée, une acidité de surface élevée et une C_{E.C} minimale. Ces caractéristiques confèrent à l'argile ainsi pontée des propriétés catalytiques.

2. Pontage avec l'hydroxyde d'Al :

O. Bouras [21] a effectué une analyse bibliographique sur le pontage par l'hydroxy-aluminique, l'hydrolyse et les différentes espèces de l'aluminium.

De même, Slaughter et Milne [22], Muju Sheng et Rich [23] ont expansé la montmorillonite à l'aide de l'hydroxyde d'aluminium. Ils ont préparé un mélange argile-Al³⁺ puis ils ont ajouté dans la suspension argileuse ainsi préparée la soude par agitation vigoureuse. Le rapport OH/Al utilisé est de 0 à 1,35. Il en est résulté un abaissement de la CEC en fonction de la quantité d'aluminium fixée.

Par ailleurs, Shawney [24] a obtenu un résultat similaire, bien que la méthode de préparation utilisée était différente. Les suspensions d'hydroxyde d'aluminium et d'argile ont été préparées séparément.

D. Plee [9] a effectué une étude assez approfondie sur le pontage d'une montmorillonite en provenance du Wyoming (USA) par Al₁₃. Sa méthode de préparation consiste à faire varier quelques paramètres liés aux conditions de préparation de la solution pontante et de celle du pontage. L'auteur obtient une suspension claire d'hydroxyde d'aluminium au bout d'une heure par chauffage à 50° C. C'est la méthode de Lahav et Shani [25]. Les conditions optimales retenues dans cette étude ont abouti à l'obtention d'une équidistance d₀₀₁ de l'argile pontée et calcinée à 500° C de 17,5 Å. Ce résultat a été obtenu dans les conditions opératoires suivantes:

- Rapport Al/Argile = 30 méq/g
- Rapport OH/Al = 1,2
- Température de pontage = 50° C
- Temps de vieillissement de la solution d'hydroxyde d'aluminium : 1 Heure à 50° C
- Nombre de dialyse = 4

C. I. Rich [23] a constaté qu'après quelque temps l'argile pontée non calcinée libère une quantité d'aluminium. La calcination consolide donc la liaison Argile-Al par la réaction de déshydroxylation.

L'étude de A.K. Helmy et col. [26] de l'influence de la quantité d'aluminium sur la CEC de la montmorillonite pontée montre que cette dernière diminue linéairement avec la quantité d'aluminium fixée.

D'autres part, l'étude de Pa Ho Hsu [27] montre que lors de la réaction des polymères Al-OH avec les smectites, ces derniers sont préférentiellement adsorbés par rapport aux monomères. Par contre ceux entrant dans l'espace interlamellaire de l'argile ressemblent à ceux des solutions mères. Dans cette même étude, il a été postulé que les polymères Al-OH sont brisés en ions monomériques d'aluminium avant d'entrer entre les feuillets de l'argile. Les ions monomériques qui pénètrent entre les lamelles de l'argile s'hydrolysent, se polymérisent « *in situ* » et se fixent.

Par ailleurs, F. Figueras et col. [28] constatent que lors de l'intercalation de la montmorillonite par les espèces d'hydroxyde d'aluminium, le volume microporeux de l'argile pontée diminue avec l'augmentation de la quantité de fer et augmente faiblement avec l'ajout de l'ammoniaque ($\text{NH}_4^+ / \text{Al} = 10$). En outre, cet auteur a montré que la quantité d'aluminium échangée diminue avec la taille des particules argileuses et avec l'élévation de la teneur en ammoniaque.

S.A. Zubkov et col. [29] ont effectué un pontage d'une montmorillonite du Wyoming (USA) avec l'hydroxyde d'aluminium. L'adsorption de l'ammoniac a montré un nombre de sites acides égal à 0,35 méq/g, soit une force comparable aux zéolites HY.

En 1988, Kodama et al. [30] intercalent des polymères hydroxyaluminiques préparés dans une montmorillonite en saturant l'argile par des traitements répétés. Ils obtiennent une équidistance de 28 Å.

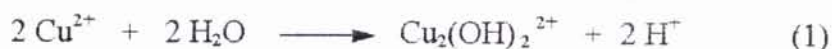
Enfin, En 1990, Bellaoui, Plee et Meriandeau [31] intercalent du gallium dans la montmorillonite du Wyoming et obtiennent, après lyophilisation, une équidistance de 19 Å à la température ambiante et de 17,8 Å à 500° C . En outre, ils ont constaté une augmentation de la surface spécifique en fonction du chauffage à l'air, qu'ils attribuent à la lyophilisation. Ils appliquent ces complexes pontés ainsi obtenus comme catalyseurs dans la réaction de déshydrogénation du propane en propène.

3. Propriétés du Cuivre :

3.1. Le cuivre en solution:

L'état d'oxydation du cuivre le plus stable est +2. Il faut rappeler que Cu^{+2} forme avec les sulfures un précipité insoluble CuS . Quant à l'ion hydraté $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, il présente une structure octaédrique déformée donnant une faible absorption dans le visible (Catton et Wilkinson, 1972). Aux concentrations ordinaires, l'ion Cu^{+2} s'hydrolyse au dessus de pH 4 et précipite rapidement. Les complexes du cuivre avec NH_3 et carbonate sont très stables. Au contraire, les complexes formés en présence d'halogènes sont faiblement stables [32]. Le cation principal du produit d'hydrolyse de l'ion Cu^{+2} a été identifié comme $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ par Pedersen (1943), Berecki-Biedermann (1956), Ohtaki (1968) et Kakihana et al. (1970).

Par ailleurs, les espèces suivantes peuvent être envisagées selon les réactions suivantes:



Ces complexes de cuivre chargés positivement auraient une affinité quant à leur adsorption sur la surface argileuse chargée négativement.

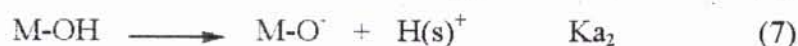
Mc Dowell et Johnston (1936) ont mis en évidence l'accroissement de la solubilité de CuO dans les solutions de KOH de concentrations 0,04 à 8 M. Cette donnée est interprétée en termes de formation de $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$:





3.2. Adsorption du cuivre sur quelques matériaux et argiles:

L'adsorption des ions métalliques à la surface de matériau (un oxyde, par exemple) est une étape cruciale dans la préparation des catalyseurs métalliques supportés [33]. La dispersion des espèces actives à la surface du support est en général plus importante que celle obtenue par imprégnation. Il faut signaler que dans ce mode de préparation, le sel précurseur précipite sur le support lors de l'évaporation du solvant. Au cas où un oxyde minéral est en suspension en milieu aqueux, Brunelle J.P. (1978) a prévu les équilibres suivants:



M-OH_2^+ , M-O^- , M-OH représentent des groupes de surfaces respectivement chargés positivement, négativement ou neutre, H(s)^+ et H^+ étant l'ion hydronium adsorbé à la surface du support (s) ou en solution aqueuse. On peut donc constater que le déplacement de l'équilibre de chaque réaction dépend de la valeur du pH et de celle de la constante d'équilibre. Selon le modèle développé par Brunelle J.P. [33], les groupes de surface de l'oxyde métallique (silice ou alumine) chargés positivement et négativement sont des sites qui adsorbent exclusivement les espèces ioniques de charge opposée. Cet Auteur a montré que les aluminés peuvent adsorber des anions en milieu acide et des cations en milieu basique.

Par contre, la silice ne peut fixer que des cations en milieu basique. De plus, au point isoélectrique, il existe un domaine de pH où le support ne peut pas fixer d'ions. Ce domaine correspond à un pH = 5,5 à 8,0 pour l'alumine et $\text{pH} < 5$ pour la silice.

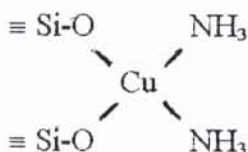
Un solide minéral en suspension d'une solution aqueuse est électriquement chargé. Dans le cas de l'alumine qui est un solide amphotère, la nature et l'importance de cette charge dépendent du pH de la solution. Ainsi, en milieu acide, la particule d'alumine est polarisée positivement et s'entoure donc d'anions suivant la réaction:



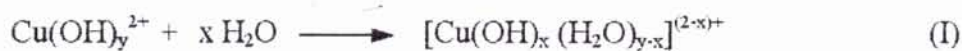
Alors qu'en milieu basique, la réaction de polarisation conduirait à:

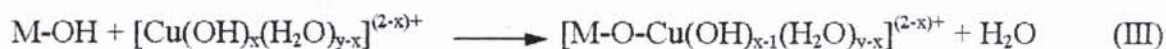
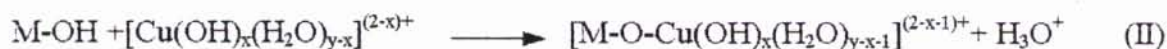


A cet effet, le solide chargé négativement, s'entoure de cations. En milieu basique des cations peuvent donc s'adsorber. Ceci est confirmé dans le cas du cuivre qui, à l'état de complexes aminés, peut être déposé aussi bien sur l'alumine que sur la silice. Selon Kozawa [34], les entités anioniques de surface pourraient jouer le rôle de ligand avec le cation $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ pour former l'espèce suivante:



De même, Shimokawabe et coll. [35] ont montré qu'une paire de protons des groupes hydroxyles de la surface de la silice est échangée par un ion tétraaminecuivre(II) et un complexe diamine cuivre (II) se forme sur la surface. La quantité de cuivre ainsi déposée est proportionnelle à l'aire BET du support. En outre, elle est plus importante sur la surface de la silice que sur celle de l'alumine dans des conditions de $\text{pH} = 9,2$ [36]. Dans ce cas, la densité des groupements OH d'un tel support est généralement de l'ordre de 4.10^{-3} moles/g [37,38]. Ceci montre qu'un groupement OH sur trois peut être touché par l'échange à $\text{pH} = 9,2$ illustré par le schéma réactionnel donné ci-dessus. Par contre, en milieu acide et conformément à l'évolution du potentiel zéta en fonction du pH, aucun échange ne se fait à la surface de la silice. Par ailleurs, ces groupements peuvent se fixer sur l'alumine en quantités non négligeables de cuivre correspondant à 5.10^{-5} g de métal par mètre carré de support [36]. Or, la polarisation positive de la surface dans un tel milieu, qui devrait s'accompagner d'une fixation des anions, ne permet pas de prévoir une adsorption d'ions Cu^{2+} .





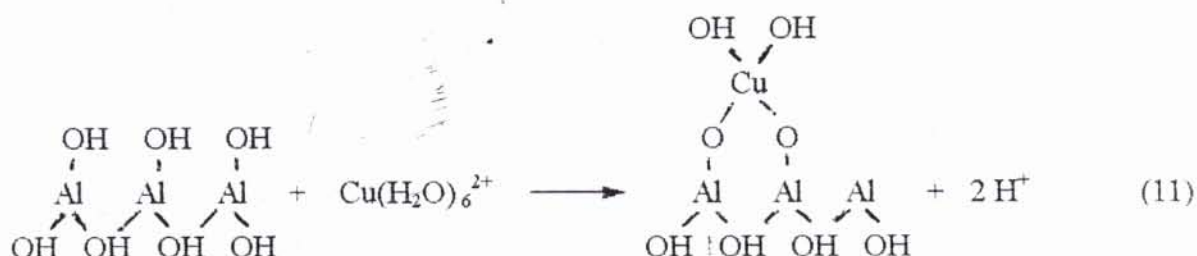
La formation de liaisons chimiques entre support et cation métallique s'accompagne généralement par une adsorption hydrolytique liée à la précipitation du cation métallique à la surface du solide [39]. Ainsi, le cation $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_y^{2+}$ peut être partiellement hydrolysé (réaction I) et sa charge réduite pour devenir négative pour $x > 2$. L'espèce ainsi produite peut se fixer aussi bien sur une surface neutre M-OH que sur une surface chargée positivement M-OH^{2+} . Ce type de mécanisme a été proposé dans le cas de la fixation du chlorure de cuivre sur l'alumine par Michel M. et Brunelle J.P. [40]. Selon Davis J.A. et coll. [41], les cations métalliques sont plus facilement hydrolysés à la surface des oxydes qu'en solution aqueuse.

Le mécanisme d'adsorption proposé est alors schématisé par la relation suivante [39,41-43]:



C'est suivant le modèle de la réaction (IV) que Hachiya et Coll. [43] interprètent l'adsorption des ions Cu^{2+} sur l'alumine.

Les investigations de M.B. Mc Bride [44] sur l'adsorption du cuivre par l'hydroxyde d'aluminium ont montré que le cuivre est rapidement immobilisé par chimisorption sur les sites Al-OH. D'où il découle une probable insertion de nombreux OH⁻ ou d'ions oxygène de surface dans les positions de coordination de l'ion hydraté de Cu^{2+} . Ainsi, le processus de chimisorption provoque la formation de complexe de surface avec les atomes d'oxygène adjacent comme le montre le schéma ci-dessous:



Il y a donc libération de deux ions H^+ pour chaque ion de Cu^{2+} adsorbé. Enfin, l'Auteur met en évidence la formation du pilier Cu-O-Al.

4. Pontage mixte Al/Cu:

Les travaux de D. Plee [9] relatifs au pontage de la montmorillonite par les hydroxydes d'aluminium et de cuivre en variant le rapport $Cu/(Al+Cu)$ montrent l'effet défavorable du cuivre sur le processus de pontage. En effet, la distance basale de la montmorillonite pontée avec des proportions de 95% Al et de 5% Cu et calcinée à $500^\circ C$, a donné, selon cet auteur, $16,7 \text{ \AA}$. On constate une légère diminution de la distance basale due à la présence du cuivre, mais, par contre, il a noté que la CEC diminue sensiblement avec l'augmentation du rapport OH/Al (rapport =1 à 2). Par conséquent, la quantité de cuivre retenue par la montmorillonite pontée par $Al-Cu(OH)_n$ diminue sensiblement avec l'augmentation du rapport OH/Al. Cela est dû probablement à l'accroissement du volume de la molécule du complexe de cuivre par suite de l'augmentation du pH. Ceci peut expliquer la faible quantité de cuivre susceptible d'être ancrée au pilier.

Cela laisse supposer que le cuivre en teneur faible consolide le pilier d'aluminium et y est probablement incorporé. La quantité excédentaire peut être seulement échangée sur la surface de l'argile. Dans ce contexte, les travaux de Skoularikis et al. (1988) rapportés par M. N. Hassoun [8] ont montré que l'activité globale dans la réaction du craquage de n-décane augmente lorsque le fer est incorporé dans le pilier (voir figure 11).

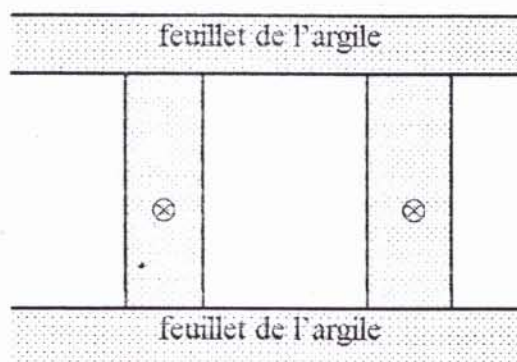


Figure 11 : Représentation schématique d'un pilier mixte [8].

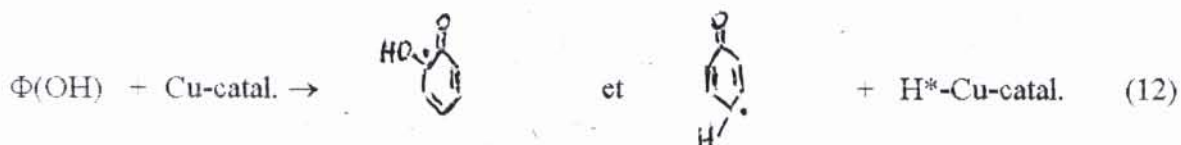
En 1997, N. Frini et col. [45] ont effectué des essais de pontage sur trois argiles montmorillonitiques de provenances différentes (Algérie, Tunisie et USA), avec une solution pontante mixte Al-Cu. Les meilleures distances basales obtenues sont respectivement 18,00 , 18,50 et 14,50 Å. Il en ressort que le mode de pontage n'influe pas sur la distance basale mais modifie légèrement la surface spécifique et le volume des pores du matériau produit.

QUATRIEME CHAPITRE

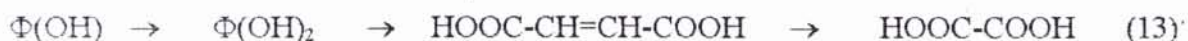
LES ARGILES EN CATALYSE

L'oxydation catalytique des substances organiques en présence de H_2O_2 en milieux homogène et hétérogène a fait l'objet de nombre de travaux de recherche.

N. El Hayek [2] a étudié des catalyseurs Fer/Alumine et Fer-Cuivre/Alumine dans l'oxydation des phénols et des acides aliphatiques. En citant le mécanisme d'oxydation du phénol par l'oxygène en présence d'oxyde de cuivre proposé par Sadana et Katzer qui admettent un mécanisme radicalaire à la surface du catalyseur selon la réaction suivante:



Par ailleurs, l'auteur signale quelques produits intermédiaires de l'oxydation du phénol par l'oxygène sur oxyde de cuivre supporté sur alumine. L'analyse de ces produits par Teshima et col. ont donné l'hydroquinone, le pyrocatechol, l'acide maléique et l'acide oxalique. Ils ont proposé le schéma de réaction suivant:

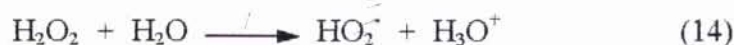


Système: O_2 -catalyseur $CuO/Alumine$

1. Réactivité directe du peroxyde d'hydrogène:

Le comportement du peroxyde d'hydrogène dans l'eau découle d'une part de son caractère acide faible et d'autre part, de son pouvoir oxydant et réducteur.

a) H_2O_2 est un acide faible:



avec une constante d'activité:

$$K_a = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 2,4 \cdot 10^{-12} \quad \text{à } 25^\circ \text{C} \quad (15)$$

Les concentrations respectives en peroxyde d'hydrogène et en anion hydropéroxyde varient donc avec le pH:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HO}_2^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \quad (16)$$

$$\text{soit } \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HO}_2^-]} = \text{p}K_a - \text{pH} \quad (17)$$

Cette dernière équation montre que, lorsque le pH augmente, la concentration en H_2O_2 diminue et a pour $\text{pH} = \text{p}K_a = 11,6$:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{HO}_2^-] \quad (18)$$

Dans le cas particulier des eaux naturelles, l'entité majoritaire sera donc la molécule de peroxyde d'hydrogène, ce qui n'empêche pas l'anion hydropéroxyde de jouer un rôle important dans la production d'entités radicalaires même à pH neutre.

b) H_2O_2 est un emphotère d'oxydo-réduction:

Il se comporte :

- comme un oxydant:

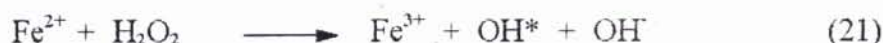


- comme un réducteur:



L'initiation du mécanisme radicalaire peut être le fait de deux types de réactions:

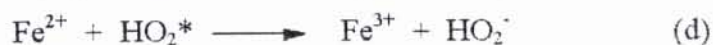
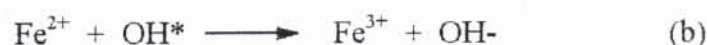
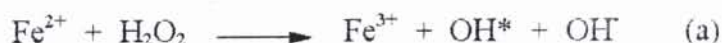
- une action du peroxyde d'hydrogène sur la forme réduite du cation:



- une action de l'anion hydropéroxyde agissant comme réducteur sur la forme oxydée du cation:

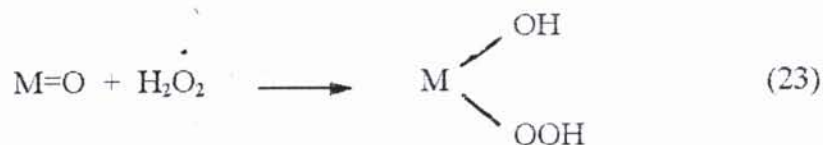


La chaîne de réaction conduisant à la libération d'oxygène a fait l'objet de nombreux travaux et les principales réactions mises en jeu seraient les suivantes:

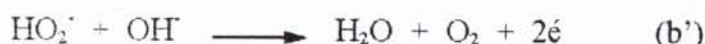


Pour une valeur initiale faible du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, seules les réactions (a) et (b) ont lieu sans dégagement d'oxygène. Si le rapport initial $(\text{H}_2\text{O}_2)/[\text{Fe}^{2+}]$ augmente, l'oxygène est dégagé et, pour de grande valeurs de ce rapport, la compétition de HO_2^* sur les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} [réaction (d) et (e)] devient prédominante.

L'action du peroxyde d'hydrogène sur certains oxydes de métaux de transition peut conduire à la formation de percomposés du type:



Ces percomposés peuvent être de véritables agents oxydants dans les oxydations sélectives de certains composés organiques. En milieu alcalin, les équilibres correspondant à (a) et (b) seront donc:



L'application de la relation de Nernst au premier équilibre (a), pour une température de 21° C, donne:

$$E = E^\circ + 0,06/2. \log [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2 \quad (24)$$

$$\text{Soit:} \quad E = E^\circ + 0,06 \text{ pH} + 0,06/2. \log[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (25)$$

$$\text{On a donc:} \quad E = E^{\circ\text{a}} + 0,03 \log[\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{avec} \quad E^{\circ\text{a}} = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

Cela montre que $E^{\circ\text{a}}$ augmente quand le pH diminue. Par conséquent, cette relation traduit le fait que le pouvoir oxydant croît avec l'activité de la substance oxydante.

2. Réactivité radicalaire:

Le peroxyde d'hydrogène peut initier des réactions radicalaires par la production de radicaux hydroxyles OH^* . Ces entités radicalaires produites peuvent être obtenues par des catalyseurs métalliques.

De nombreux travaux de recherche ont porté sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène. Ces travaux montrent que beaucoup d'éléments peuvent catalyser cette décomposition et en particulier on peut citer Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Pt, etc. Il faut signaler que le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ est le plus utilisé et a une importance toute particulière. Il porte le nom de réactif de Fenton.

3. Oxydation catalytique du phénol:

Il existe nombre de substances ayant des propriétés oxydantes parmi lesquelles on peut citer le peroxyde d'hydrogène qui est intéressant à plus d'un titre. Son potentiel chimique est assez

important et le produit de réaction est l'eau. Cela ne présente donc aucun danger ou complication dans le cas du traitement des eaux.

Les potentiels d'oxydation de certains oxydants sont reportés sur le tableau 5 suivant:

Tableau 5: Potentiels d'oxydation de certains oxydants [46]

OXYDANTS	POTENTIEL CHIMIQUE
Radical O^*	3,06
Radical Hydroxyl : OH^*	2,80
Oxygène atomique : O	2,42
Ozone : O_3	2,08
Péroxyde d'hydrogène : H_2O_2	1,78
Permanganate : MnO_4^-	1,67
Acide hypochloreux : $HOCl$	1,49
Chlore : Cl_2	1,36
Dioxyde de chlore : ClO_2	1,27
Oxygène : O_2	1,23

B. Boissier et col. [46] ont présenté une étude sur l'évolution de la DCO (demande chimique en oxygène) et l'abattement du COT (carbone organique total) dans les eaux de rejets en fonction de la charge de H_2O_2 par le couple H_2O_2/UV .

Par ailleurs, on constate une nette diminution de la DCO en fonction de l'augmentation de la dose de H_2O_2 appliquée. De même, l'abattement est sensiblement diminué avec l'augmentation de la charge en H_2O_2 .

CINQUIEME CHAPITRE

PREPARATION DE L'ARGILE SODIQUE

L'argile a été échangée au sodium en la transformant en argile sodique, afin de faciliter l'échange avec le complexe hydroxy-alumino-cuivrique Al-Cu .

1. Protocole opératoire:

40 g d'argile pesés à 0,1 g près sur une balance technique sont introduits dans un bêcher contenant un litre de solution de NaCl pur à 1N. La suspension est ensuite agitée à l'aide d'un barreau magnétique pendant 12 heures à température ambiante. Après décantation de la suspension, la partie limpide du contenu du bêcher est siphonnée. La suspension est complétée à 1 litre avec de l'eau distillée et est agitée pendant 2 heures. Cette opération est répétée jusqu'à élimination des chlorures par le contrôle avec le test au nitrate d'argent. Les chlorures éliminés, la suspension obtenue après la décantation est centrifugée à 5000-6000 tr./min. pendant 20 min. Le résidu séparé est enveloppé dans un papier de Cellophane lequel est plongé dans 500 ml d'eau distillée sous agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique. C'est l'opération de dialyse qui doit être répétée jusqu'à l'élimination totale des chlorures. Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve à 105° C pendant 2 heures et est broyé. L'argile échangée au sodium ainsi obtenue est conservée dans un pilulier bien fermé.

Le protocole ainsi décrit est représenté par la figure 12.

2. Constitution chimique de l'argile sodique:

L'analyse de l'argile sodique a été effectuée par fluorescence X. L'appareil utilisé est de marque Siemens, modèle SRS 300. L'échantillon à analyser est préparé, comme précédemment, sous forme de perle en utilisant le tétraborate de lithium comme fondant . Les résultats sont reportés sur le tableau 6. D'après les résultats obtenus, on note qu'avec l'augmentation de la teneur en sodium de l'argile échangée, les teneurs en Ca, Mg diminuent. En outre, il est relevé une augmentation de celles de Si et Al. Par contre le fer probablement

bien ancré dans la structure argileuse , sa concentration demeure constante. Le rapport de concentration de sodium contenu dans l'argile échangée et dans l'argile brute est égal à 3,46 .

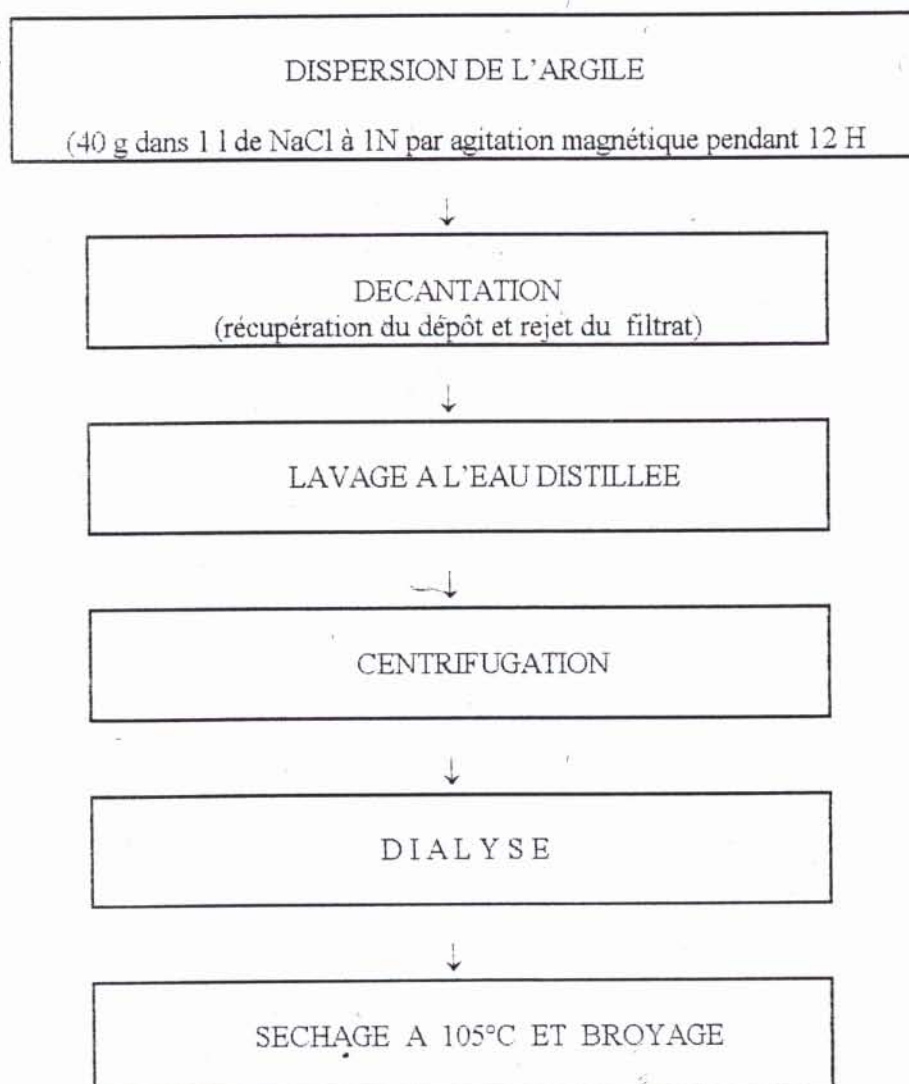


Figure 12 : Schéma du procédé de préparation de l'argile sodique

Cette fixation de sodium supplémentaire par l'argile ne peut que favoriser l'échange du polymère et, donc, le pontage.

Tableau 6: Constitution chimique de l'argile sodique élaborée.

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	SO_3 %	K_2O %	Na_2O %	P_2O_5 %	TiO_2 %	MnO %	Cr_2O_7 %	$P.F$ %	$TOTAL$ %
64,26	18,86	2,21	0,26	3,39	0,49	1,13	1,94	0,10	0,19	0,03	0,01	6,95	99,83

SIXIEME CHAPITRE

PONTAGE DE L'ARGILE

La méthode de préparation suivie est celle utilisée par M. Nawras Hassoun [46] avec quelques modifications. Les paramètres repris sont :

- le rapport OH/Me = 1,2
- le rapport Me/Argile = 30 meq.
- la température de la suspension argileuse = 80° C.

Le reste des paramètres a été changé dans le but d'étudier leurs influences sur la qualité du pontage.

1. Préparation des solutions de pontage et choix des paramètres de pontage:

Les réactifs chimiques utilisés sont des produits purs de qualité analytique.

a) Préparation des solutions de pontage:

Les différentes solutions utilisées sont obtenues selon les protocoles suivants:

Solution $[Al^{+3}] = 0,2M$

Préparation:

48,270 g de sel de chlorure d'aluminium hexahydraté pesé au millième près sont introduits dans un bêcher de 500 ml et dissous dans 200 à 300 ml d'eau distillée. La solution obtenue est transvasée dans une fiole jaugée de 1000 ml. La fiole est complétée à l'eau distillée jusqu'à 1 litre et la solution est homogénéisée.

Solution $[Cu^{+2}] = 0,1M$

Préparation:

17,044 g de sel de chlorure de cuivre dihydraté pesé au millième près sont introduits dans un bêcher de 500 ml et dissous dans 200 à 300 ml d'eau distillée. La solution obtenue est transvasée dans une fiole jaugée de 1000 ml. La fiole est complétée à l'eau distillée jusqu'à 1 litre et la solution est homogénéisée.

Solution [OH] = 0,4M

Préparation:

16.0 g de sel d'hydroxyde de sodium en pastilles pesés au dixième près sont introduits dans un bêcher de 500 ml et dissous dans 200 à 300 ml d'eau distillée. La solution obtenue est transvasée dans une fiole jaugée de 1000 ml. La fiole est complétée à l'eau distillée jusqu'à 1 litre et la solution est homogénéisée.

b) Choix des paramètres de pontage:

Les paramètres de pontage sont les quantités relatives des réactifs chimiques utilisés et celle de l'argile lors des opérations de pontage. Ce sont les suivants:

- * Le rapport [OH] / Me utilisé lors des opérations de pontage est 1,2 .
- * Me/Arg. = 30 méq/g (10 g pour 300 méq. de métal)
- * 10 g d'argile dans 500 ml d'eau
- * $n \text{ méq. Al} + n \text{ méq. Cu} = 300 \text{ méq.}$

Les quantités d'aluminium et de cuivre appliquées simultanément sont complémentaires:

Al_xCu_y : $x = 100 \text{ à } 0\%$, $y = 0 \text{ à } 100\%$, $x + y = 100\%$

Les volumes des solutions utilisés sont déterminés par calcul et sont reportés sur le tableau 7.

Les rapports Cu/Al supérieurs à 20/80 n'ont pas été pris en considération étant donné que le cuivre ne se trouve dans le pilier Cu-O-Al qu'en petite quantité (D. Plee, 1984). [9]

Tableau 7: Volumes des solutions utilisées pour les différents rapports Al:Cu

Al_xCu_y	$n_{\text{Al}} = \frac{300 \cdot 10^{-3} \cdot x}{3 \cdot 100}$	$n_{\text{Cu}} = \frac{300 \cdot 10^{-3} \cdot y}{2 \cdot 100}$	$V_{\text{Al}} = \frac{n_{\text{Al}}}{[\text{Al}]}$	$V_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Cu}}}{[\text{Cu}]}$	$V_{\text{OH}} = \frac{n_{\text{Cu}} + n_{\text{Al}}}{[\text{OH}]}$
$\text{Al}_{100}\text{Cu}_0$	0,1 mole	/	500 ml	/	300 ml
$\text{Al}_{95}\text{Cu}_5$	0,095 mole	0,0075 mole	475 ml	75 ml	307,5 ml
$\text{Al}_{90}\text{Cu}_{10}$	0,090 mole	0,015 mole	450 ml	150 ml	315 ml
$\text{Al}_{80}\text{Cu}_{20}$	0,080 mole	0,030 mole	400 ml	300 ml	330 ml

2. Opération de pontage de l'argile montmorillonitique:

L'opération de pontage s'effectue en trois étapes décrites dans le protocole opératoire suivant:

a) Préparation de la suspension argileuse:

Une prise d'essai d'argile de 10 g pesée à 0,01 g près est introduite dans une capsule en porcelaine à fond rond de contenance 250 ml. L'argile est imbibée d'eau distillée et triturée à l'aide d'un mortier. Le contenu de la capsule est transvasé dans un bêcher d'un litre et complété à 500 ml avec de l'eau distillée. La suspension obtenue est chauffée à 80° C pendant deux heures et agitée à 2000 tr/min durant 24 heures à l'aide d'un barreau magnétique.

b) Préparation de la solution pontante: $Al_{90}Cu_{10}$

Un volume de 315 ml de solution de NaOH à 0,4 N est chauffé à 50° C à l'étuve dans une ampoule à décanter. Dans une fiole d'un litre, on introduit un volume de 450 ml d'une solution de $AlCl_3$ à 0,2 M et 150 ml d'une solution de $CuCl_2$ à 0,1 M. Le contenu de la fiole est chauffée à 50° C. La solution de NaOH est déversée goutte à goutte dans la solution mixte de chlorure d'aluminium et de cuivre. La solution ainsi obtenue doit être claire.

c) Opération de pontage:

Après un temps de vieillissement d'une heure de la solution pontante, celle-ci est introduite dans une ampoule à décanter de contenance d'un litre et chauffée à 40° C. La solution pontante est déversée goutte à goutte dans la suspension argileuse chauffée à 40° C, sous agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique. La suspension obtenue est ensuite centrifugée à 5000-6000 tr./min pendant 20 min. Le résidu est récupéré et est enveloppé dans un papier en Cellophane. L'échantillon d'argile pontée est conservé dans le papier en Cellophane et immergé dans 500 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique modérée. Ainsi, le procédé de dialyse est mis en oeuvre. Cette opération de dialyse est renouvelée jusqu'à élimination des chlorures qui est contrôlée par un test au nitrate d'argent. Les chlorures éliminés, le résidu est séché à l'étuve à 105° C pendant deux heures et est broyé à l'aide d'un mortier. La poudre est calcinée dans un four à moufle à 300° C pendant 1 heure. Enfin, les différentes étapes du pontage de l'argile sodique ont été conduites selon le schéma mentionné sur la figure 13.

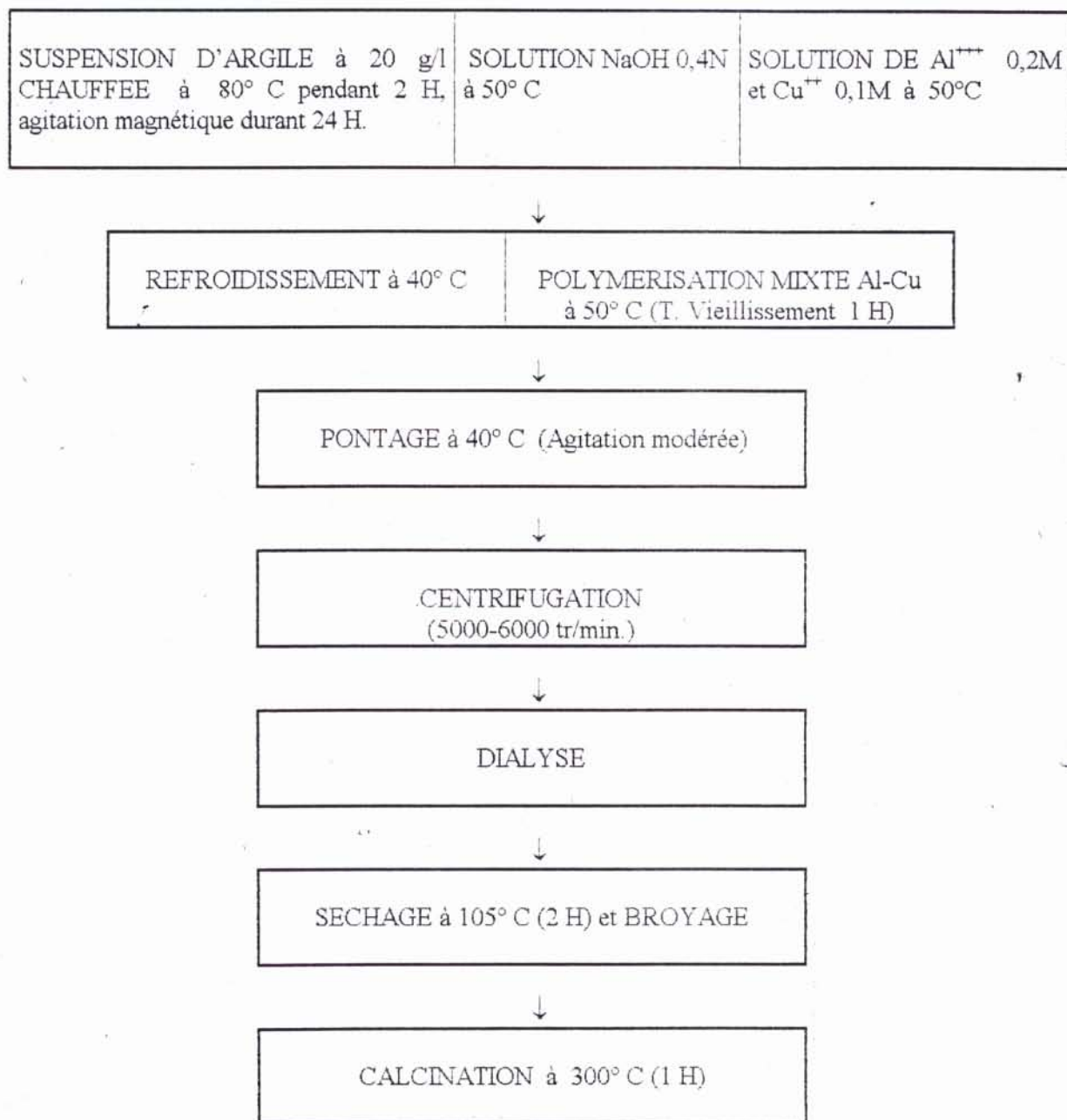


Figure 13 : Schéma de procédé de pontage de l'argile

3. Influence de certains paramètres sur le pontage:

A titre préliminaire, quelques paramètres relatifs aux conditions de pontage ont été étudiés, à savoir, le rapport Al/Cu, la concentration de la suspension argileuse et la force ionique du milieu de pontage.

La mesure des distances basales a été effectuée par diffraction aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre automatique de marque Philips, type PW 1710 utilisant la raie du cuivre $K\alpha$. La préparation de l'échantillon consiste au remplissage des porte-échantillons avec 1 à 2 g d'argile ayant une granulométrie inférieure à 125 μm . L'utilisation de la diffraction R-X aux petits angles est plus que nécessaire pour suivre l'évolution des distances basales supérieures à 20 $\text{\AA}$.

3.1. Influence du rapport Al/Cu de la solution pontante:

a) Préparation des échantillons:

Les rapports des quantités Al/Cu dans la solution pontante ont été variés dans le sens de l'augmentation de la proportion du cuivre: 100/0, 95/5, 90/10 et 80/20. Les volumes des solutions d'aluminium et de cuivre sont mentionnés sur le tableau 7 pour chaque rapport utilisé. Le protocole opératoire suivi lors de l'opération de pontage a été décrit dans le chapitre précédent.

b) Résultats et discussion:

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 8.

On constate que la distance basale augmente avec la diminution de la quantité de cuivre mise en jeu dans le pontage. Cela semble montrer l'effet néfaste du cuivre quant à l'éventuel développement du pilier entre les feuillets de l'argile. En outre, il est constaté une diminution sensible de la distance basale après calcination de l'échantillon préparé. Cet affaissement des feuillets de l'argile serait dû à l'élimination de l'eau interlamellaire sous l'effet de la température.

Tableau 8: Influence du rapport Al/Cu sur la distance basale.

Rapport Al _x /Cu _y	Al ₁₀₀	Al ₉₅ Cu ₅	Al ₉₀ Cu ₁₀	Al ₈₀ Cu ₂₀
Distance basale séchage à 105° C (Å)	18,40	17,60	17,41	16,97
Distance basale calcination à 300° C (Å)	14,64	14,26	13,08	13,74

3.2. Influence de la concentration de la suspension argileuse (rapport Al/Cu = 90:10):

a) Préparation des échantillons:

Le protocole opératoire suivi lors de l'opération de pontage a été décrit dans le chapitre précédent. Les concentrations d'argile utilisées sont de 1, 20, 30 et 50 g/l. Le rapport Al/Cu choisi est 90/10. Ce dernier rapport est utilisé dans toutes les préparations qui suivent dans ce travail.

b) Résultats et discussion:

On relève une augmentation de la distance basale avec la diminution de la concentration de l'argile. Cela semble indiquer qu'une meilleure dispersion est obtenue lorsqu'on opère à faible concentration en argile. Dans ces conditions, le pontage est favorisé. Le même phénomène est observé quant à la diminution de la distance basale après calcination de l'échantillon préparé. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 9.

Tableau 9: Influence de la concentration de la suspension argileuse sur la distance basale.

Teneur en argile (en g/l)	1	20	30	50
Distance basale Séchage à 105° C (Å)	19,05	17,41	17,13	14,71
Distance basale Séchage à 300° C (Å)	17,30	13,08	13,54	12,30

3.3. Influence de la force ionique du milieu de pontage:

a) Préparation des échantillons:

Le protocole opératoire suivi lors de l'opération de pontage a été décrit dans le chapitre précédent. La force ionique de la solution est due à l'ajout d'une solution de NaCl. Les concentrations en NaCl des suspensions argileuses préparées sont de l'ordre de 0,02 , 0,10 et 1,00 N.

b) Résultats et discussion:

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 10. on relève que la force ionique agit négativement sur la distance basale. L'élimination des chlorure ne peut qu'améliorer ce paramètre d'où la nécessité d'effectuer la dialyse.

Tableau 10: Influence de la force ionique sur la distance basale

Teneur en NaCl (N)	0,02	0,10	1,00
<i>Distance basale (Å) Séchage à 300° C</i>	13,89	13,62	13,12

4. Détermination de la capacité d'échange cationique:

La méthode utilisée pour la mesure de la CEC est celle de la spectrophotométrie d'absorption atomique avec une flamme air-acétylène. L'appareil utilisé est spectrophotomètre AAS de marque ATI-UNICAM, modèle 59.

4.1 Protocole opératoire:

On pèse 0,5 g d'échantillon à 0,001 g près dans un bêcher de 100 ml et on y ajoute 10 ml de solution de $\text{Cu(EDA)}_2\text{Cl}_2$ à 0,01N. Le contenu du bêcher est agité pendant 30 minutes. La suspension obtenue est centrifugée à 5000-6000 tr/min. pendant 30 minutes. Le filtrât est récupéré pour déterminer la teneur en cuivre restant en solution.

Les résultats sont donnés en milli-équivalent de cuivre échangé par 100 g d'échantillon.

4.2 Résultats et discussion:

La CEC est nulle pour tous les échantillons préparés. Celle de l'argile brute a une valeur de 75 méq/100 g. Cette faible valeur de la CEC constitue une opportunité pour l'utilisation de ces matériaux comme catalyseurs. En effet, les éléments catalyseurs Al, Cu ne sont pas relargués dans le milieu réactionnel et sont donc bien ancrés dans la structure du matériau.

SEPTIEME CHAPITRE

PONTAGE EN MILIEU EAU-SOLVANTS ORGANIQUES

Le choix de l'utilisation des solvants organiques dans le milieu de pontage est envisagé pour étudier leur impact sur le pontage. Pour ce faire, on a eu recours à l'éthanol, au glycérol, à l'éthylène glycol et à l'acétone. Ces corps, de par leur polarité et leur différence en chaîne carbonée, pourraient avoir une influence sur le processus d'intercalation du polymère mixte Al-Cu entre les feuillets de l'argile.

Le protocole opératoire suivi est identique à celui utilisé lors des pontages précédents. Les substances organiques sont rajoutée au cours de la préparation de la suspension argileuse de concentration 2 g/l.

1. Pontage en présence de l'alcool éthylique:

Les échantillons dénommés ETH0, ETH10, ETH20, ETH50, ETH100, ETH200 et ETH400 correspondent respectivement aux échantillons d'argile pontée en présence des volumes d'éthanol de 0, 10, 20, 50, 100, 200 et 400 ml. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 11.

De l'examen de ces résultats, on peut noter une nette amélioration de la cristallinité de l'échantillon d'argile pontée en présence de 10 ml d'alcool avec obtention de deux distances basales supplémentaires intéressantes de 37.56 et 43.85 Å. Ces résultats semblent être en accord avec ceux rapportés par la bibliographie et en particulier les travaux de T. Permien et coll. [18]. Cet auteur a, en effet, déterminé la concentration optimale pour laquelle une dispersion maximale de la suspension argileuse est obtenue.

Tableau 11: Influence de la quantité d'alcool sur la distance basale.

ECHANTILLONS	ETH0	ETH10	ETH20	ETH50	ETH100	ETH200	ETH400
VOLUME CH ₃ CH ₂ OH (ml)	0	10	20	50	100	200	400
Distance basale (Å) Séchage à 105 ° C	17,41	16,57	15,93	16,72	17,36	17,13	16,24
Distance basale (Å) Séchage à 300° C	13,08	12,57 37,56 42,85	14,57	12,03	13,00	13,64	13,70

2. Pontage en présence de l'acétone:

Les échantillons dénommés ACT10, ACT15, ACT20, ACT30 et ACT40 correspondent respectivement aux échantillons d'argile pontée en présence des volumes d'acétone de 10, 15, 20, 30 et 40 ml. Le protocole opératoire suivi est identique à celui utilisé lors du pontage en présence de l'éthanol. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 12.

Les résultats obtenus révèlent que l'ancrage du polymère mixte Al-Cu sur l'argile est probablement peu consolidé par l'ajout d'acétone. En effet, la distance basale semble ne pas subir d'amélioration notable.

Tableau 12: Influence de la quantité d'acétone sur la distance basale.

ECHANTILLONS	ACT10	ACT15	ACT20	ACT30	ACT40
VOLUME ACETONE (ml)	10	15	20	30	40
Distance basale (Å) Séchage à 105° C	17,41	15,06	16,52	16,09	14,20
Distance basale (Å) Séchage à 300° C	13,08	13,90	14,09	14,09	13,48

3. Pontage en présence du glycérol:

Les échantillons dénommés G20, G40, G100 et G150 correspondent respectivement aux échantillons d'argile pontée en présence des volumes d'acétone de 20, 40, 100 et 150 ml. Le

protocole opératoire suivi est identique à celui utilisé lors du pontage en présence de l'éthanol. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 13.

On note une nette amélioration du gonflement et de la distance basale de l'argile après ajout de glycérine. Le meilleur résultat relevé est celui obtenu avec un volume de 40 ml de glycérine. On constate un dépôt de matière noirâtre. Cela ne pourrait être dû qu'à une probable réduction du carbone de la glycérine lors du chauffage. D'autres conclusions restent à tirer de l'étude de la structure.

Tableau 13: Influence de la quantité du glycérol sur la distance basale.

ECHANTILLONS	G20	G40	G100	G150
VOLUME GLYCEROL (ml)	20	40	100	150
Distance basale (Å) Séchage à 300° C	17,44	18,57	18,07	17,09

4. Pontage en présence de l'éthylène-glycol:

Les échantillons dénommés ETG10, ETG50, ETG100 et ETG150 correspondent respectivement aux échantillons d'argile pontée en présence des volumes d'acétone de 10, 50, 100 et 150 ml. Le protocole opératoire suivi est identique à celui utilisé lors du pontage en présence de l'éthanol. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 14.

L'examen de ces résultats montre que la présence d'éthylène-glycol n'a pas d'influence notable sur la distance basale.

Tableau 14 : Influence de la quantité d'éthylène-glycol sur la distance basale

ECHANTILLONS	ETG10	ETG50	ETG100	ETG150
VOLUME ETG (ml)	10	50	100	150
Distance basale (Å) Séchage à 300° C	9,82	12,02	12,52	12,92

5. Caractérisation des échantillons d'argile préparés:

Parmi les paramètres ayant un impact direct sur la qualité d'un catalyseur, on peut citer la CEC, l'acidité de surface et la surface spécifique. Les résultats sont reportés sur le tableau 16.

5.1. CEC :

La méthode de mesure suivie est celle décrite précédemment. Les échantillons préparés ont une CEC nulle. On ne remarque aucun échange du complexe éthylène-diamine chlorure de cuivre avec les échantillons préparés.

5.2. Acidité de surface:

La surface de l'argile présente une certaine acidité qui est due en grande partie aux sites de Brønsted et de Lewis. Le principe de la détermination de cette acidité est basée sur la mise en contact de l'échantillon d'argile préparée avec une solution de butylamine pris en excès qui est dosé en retour par une solution titrée de HClO_4 . Les résultats sont reportés sur le tableau 16.

Mode opératoire:

On pèse 0,1 g d'échantillon à 0,001 g près dans un tube à essai fileté. On y ajoute 5 ml de butylamine à 0,1 N préparé dans le benzène. Le tube est fermé hermétiquement et est agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 heures pour permettre d'atteindre l'équilibre d'absorption de la base. Ensuite, la solution est transvasée dans un bêcher de 50 ml contenant une baguette pour une agitation magnétique. On y rajoute 5 ml de méthanol et la solution sous agitation magnétique modérée est titrée avec une solution de HClO_4 à 0,1N préparée dans le méthanol. Le pont équivalent est déterminé à l'aide d'un potentiomètre munie d'une électrode de verre combinée.

Remarque:

Le titre de la solution de HClO_4 est déterminé à l'aide d'une solution de NaOH à 0,1N.

5.3. Surface spécifique:

Les matériaux poreux développent en général une importante surface spécifique. C'est un paramètre important dans la mesure où la surface de contact augmente en prévision d'une plus

importante adsorption de substances sur la surface du matériau. La surface spécifique est généralement déterminée par la méthode B.E.T.

Dans notre cas, la méthode utilisée pour la détermination de ce paramètre est basée sur l'absorption sélective d'un mélange de 40% de toluène et 60% d'iso-octane. La mesure de l'indice de réfraction du mélange permet de déterminer les variations des concentrations des constituants du mélange. La quantité de toluène absorbée est obtenue à partir de la formule suivante:

$$a_m = \frac{V(\eta_D^{20} \text{ initiale} - \eta_D^{20} \text{ finale}) \rho_T}{g \cdot 100k (1-C)M} \quad (26)$$

Où:

a_m : Quantité de toluène absorbée (mole/g).

V : Volume de la solution initiale.

η_D^{20} : Indice de réfraction à 20° C.

ρ_T : Densité du toluène à 20° C.

g : Masse d'absorbant.

k : Coefficient de réfraction lors de la variation de 1% de la concentration du toluène (0,001054).

C : Fraction volumique du toluène (0,4).

M : Masse moléculaire du toluène.

La surface développée S est formulée comme suit:

$$S = a_m N_A W_m \cdot 10^{-20} \quad (27)$$

ou, plus explicitement:

$$S = 47400 (V/g) (\eta_D^{20} \text{ initiale} - \eta_D^{20} \text{ finale}) \quad (28)$$

Avec:

$$W_m = 53 \text{ A}^2 \quad (29)$$

Mode opératoire:

Une prise d'essai d'échantillon de 1 g à 0.001 g près est introduite dans une ampoule dans laquelle est rajouté 2 ml du mélange de toluène et d'iso-octane dont l'indice de réfraction est mesuré au préalable (η_D^{20} initiale). La solution reste en contact avec l'échantillon pendant 3 heures pour permettre d'atteindre l'équilibre d'absorption. Ensuite, la mesure de l'indice de réfraction de la solution est effectuée (η_D^{20} finale). Après calcul de la quantité de toluène absorbée à l'aide de la formule (26), on détermine la surface spécifique. La mesure de l'indice de réfraction est effectuée à l'aide d'un réfractomètre de marque EUROMEX, Hollande.

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 15 suivant.

Tableau 15: Surface spécifique et acidité de surface des échantillons préparés en présence de substances organiques.

SOLVANTS	ECHANTILLON	ACIDITE (méq./g)	SURFACE SPECIFIQUE (m ² /g)
EAU-GLYCEROL	G20	2.20	189
	G40	1.80	199
	G100	1.69	250
	G150	1.50	379
EAU-ETHYLENE-GLYCOL	ETG10	1.80	262
	ETG50	2.00	240
	ETG100	2.10	230
	ETG150	2.40	213
EAU-ETHANOL	ETH10	3.80	160
	ETH20	3.70	166
	ETH30	3.50	180
	ETH40	3.10	220
EAU-ACETONE	ACT10	3.00	300
	ACT15	3.20	260
	ACT20	3.30	220
	ACT30	3.50	194
	ACT40	4.50	180

Les courbes représentant les variations de la surface spécifique et de l'acidité de surface sont reportées sur les figures 14 à 21.

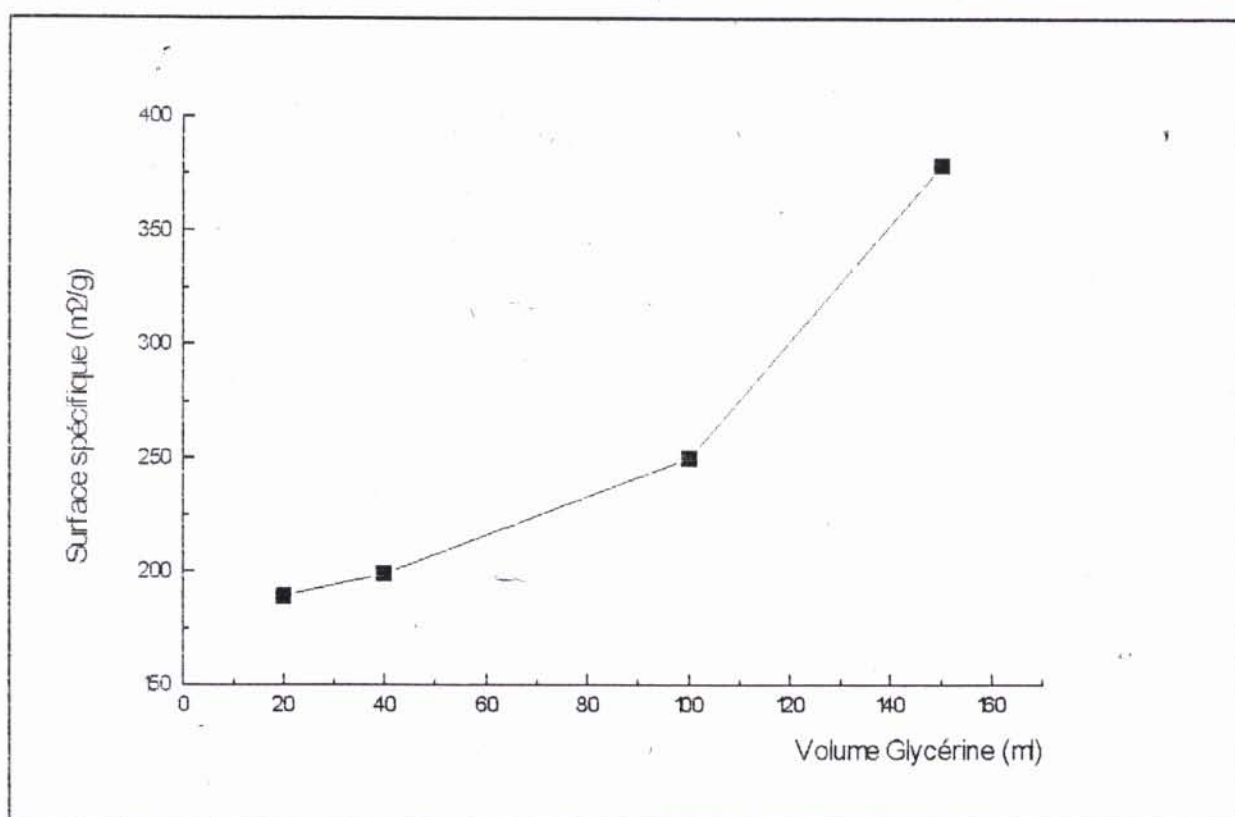


Figure 14 : Influence du volume de glycérine ajouté sur la surface spécifique de l'argile pontée.

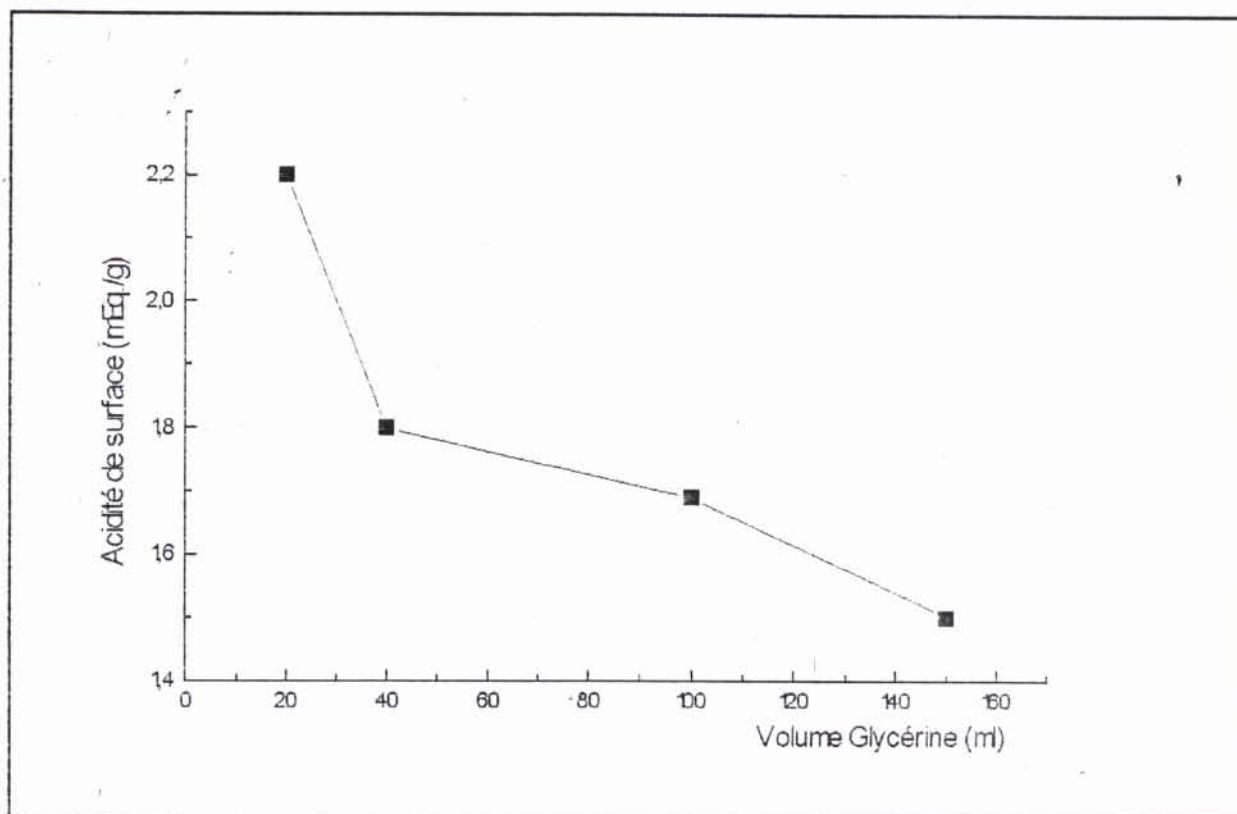


Figure 15 : Influence du volume de glycérine ajouté sur l'acidité de surface de l'argile pontée.

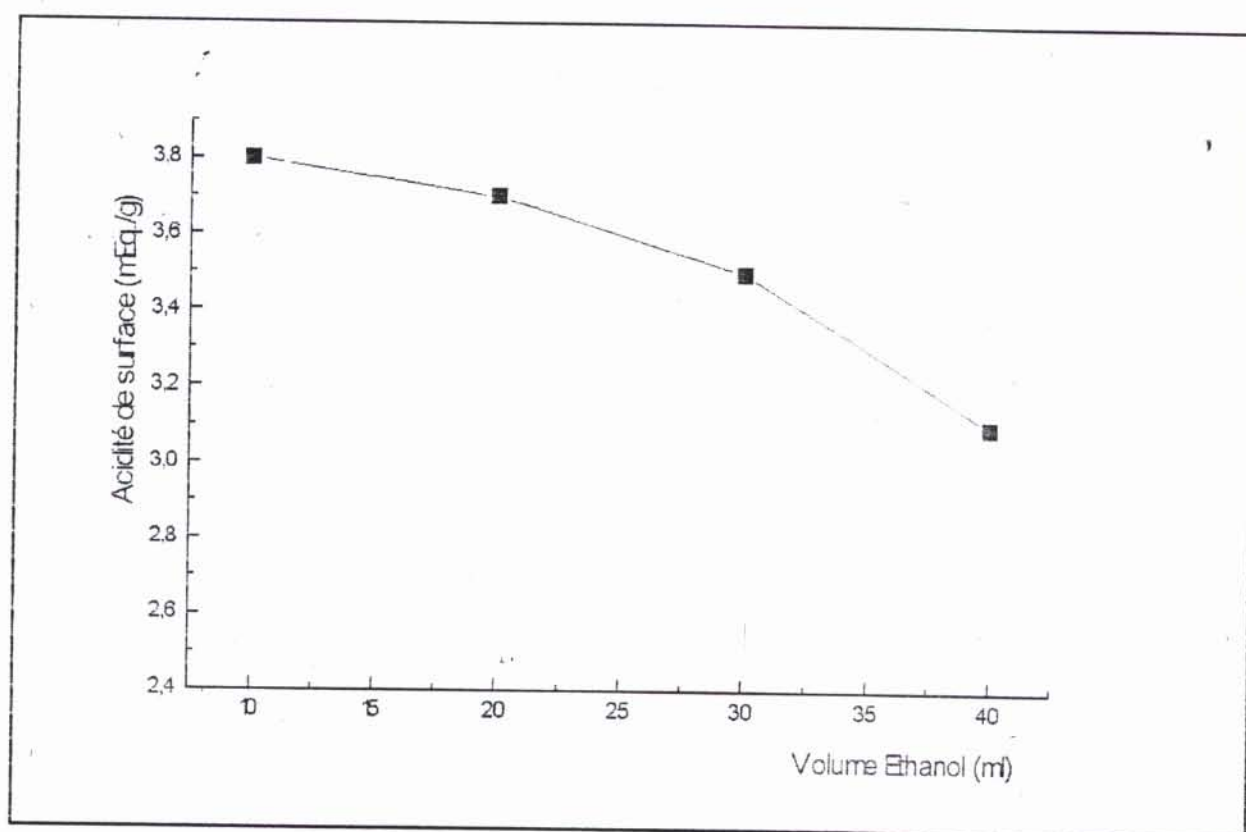


Figure 16 : Influence du volume d'éthanol ajouté sur l'acidité de surface de l'argile pontée

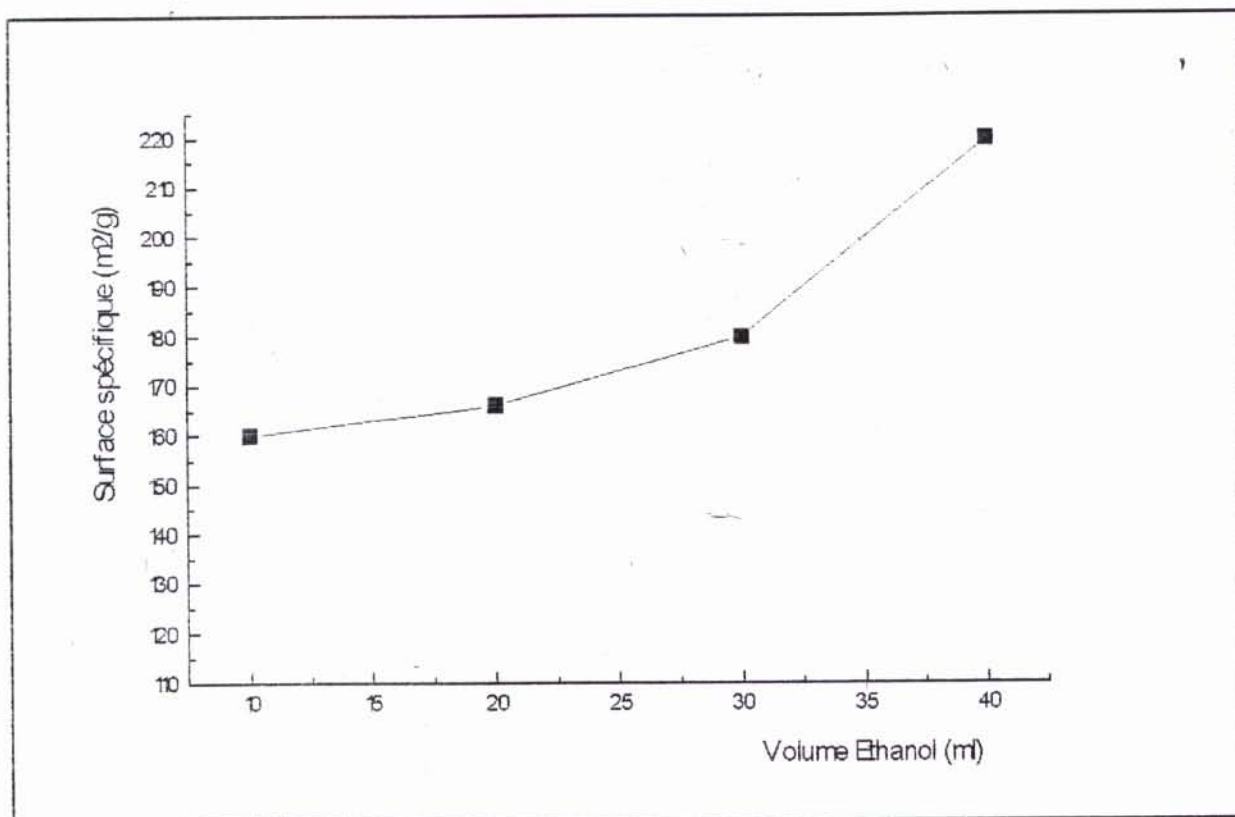


Figure 17 : Influence du volume d'éthanol ajouté sur la surface spécifique de l'argile pontée

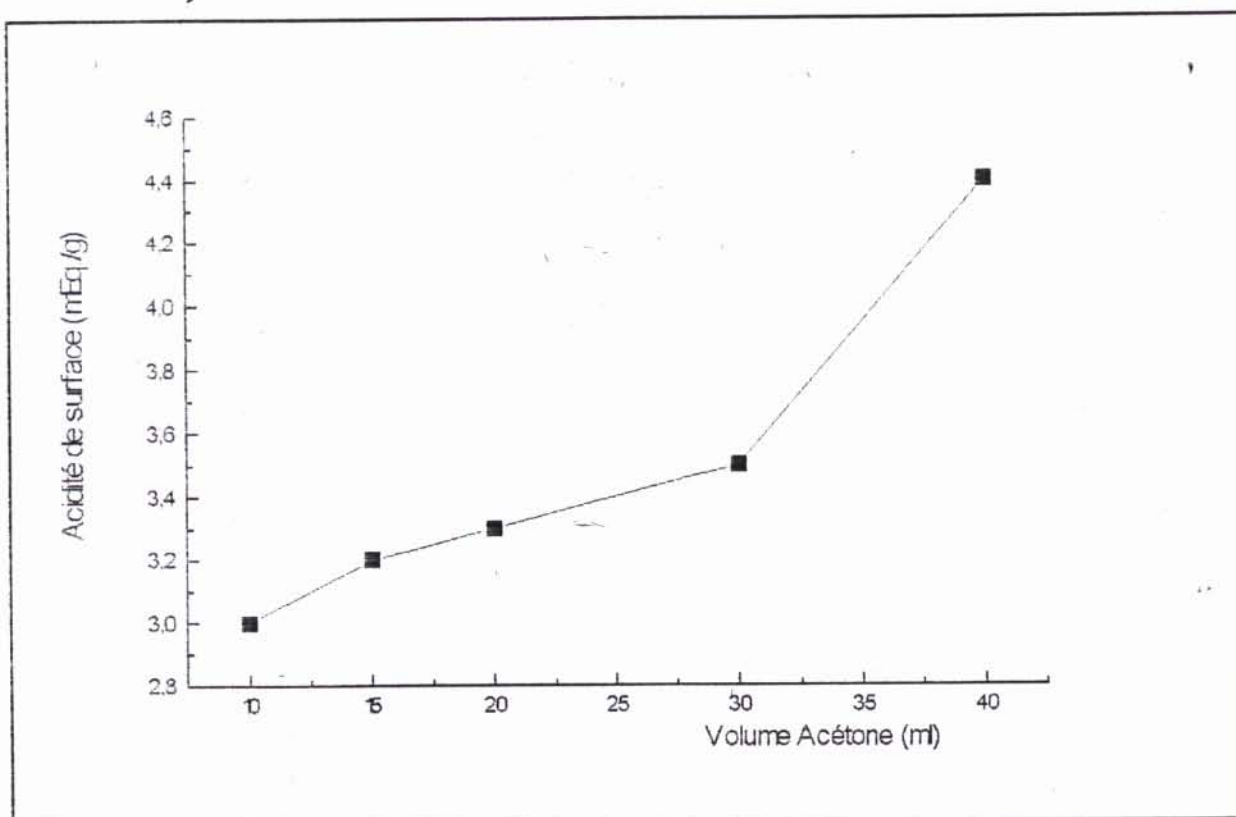


Figure 18 : Influence du volume d'acétone ajouté sur l'acidité de surface de l'argile pontée.

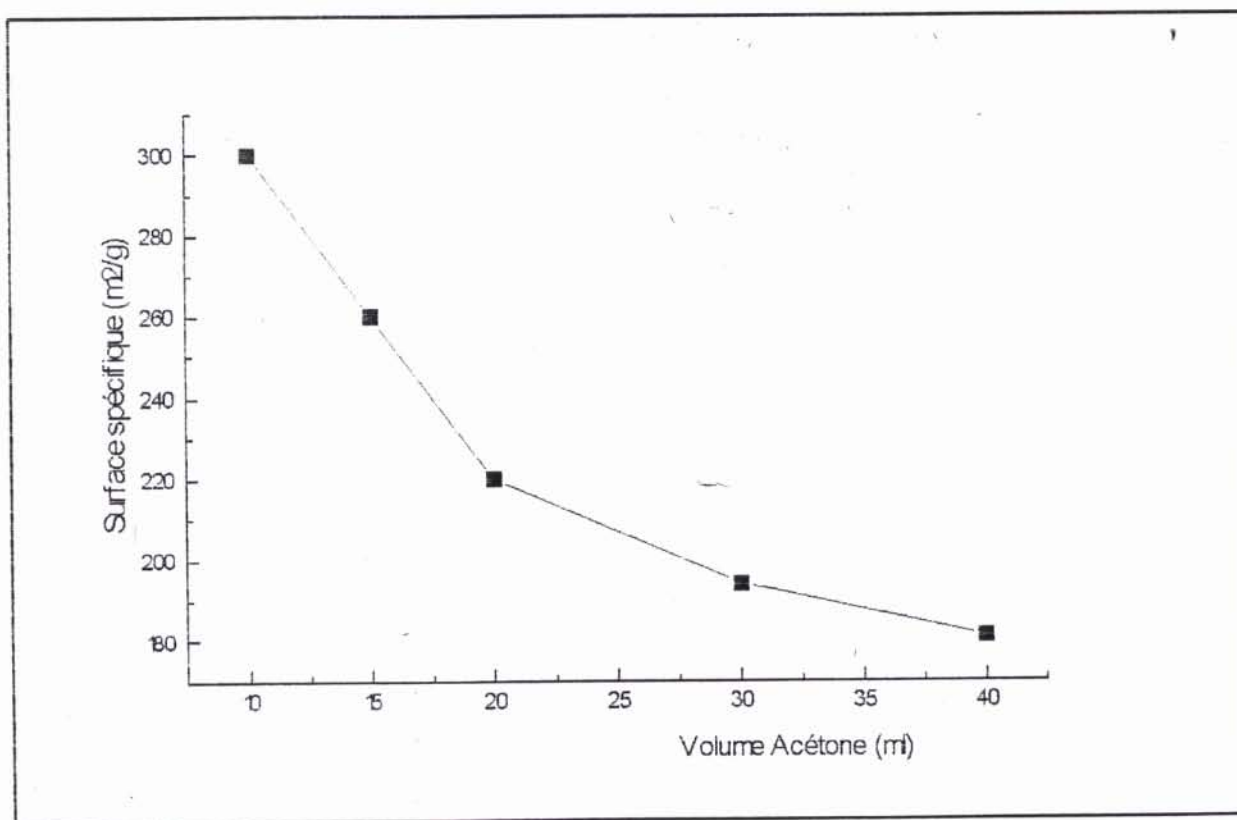


Figure 19 : Influence du volume d'acétone ajouté sur la surface spécifique de l'argile pontée.

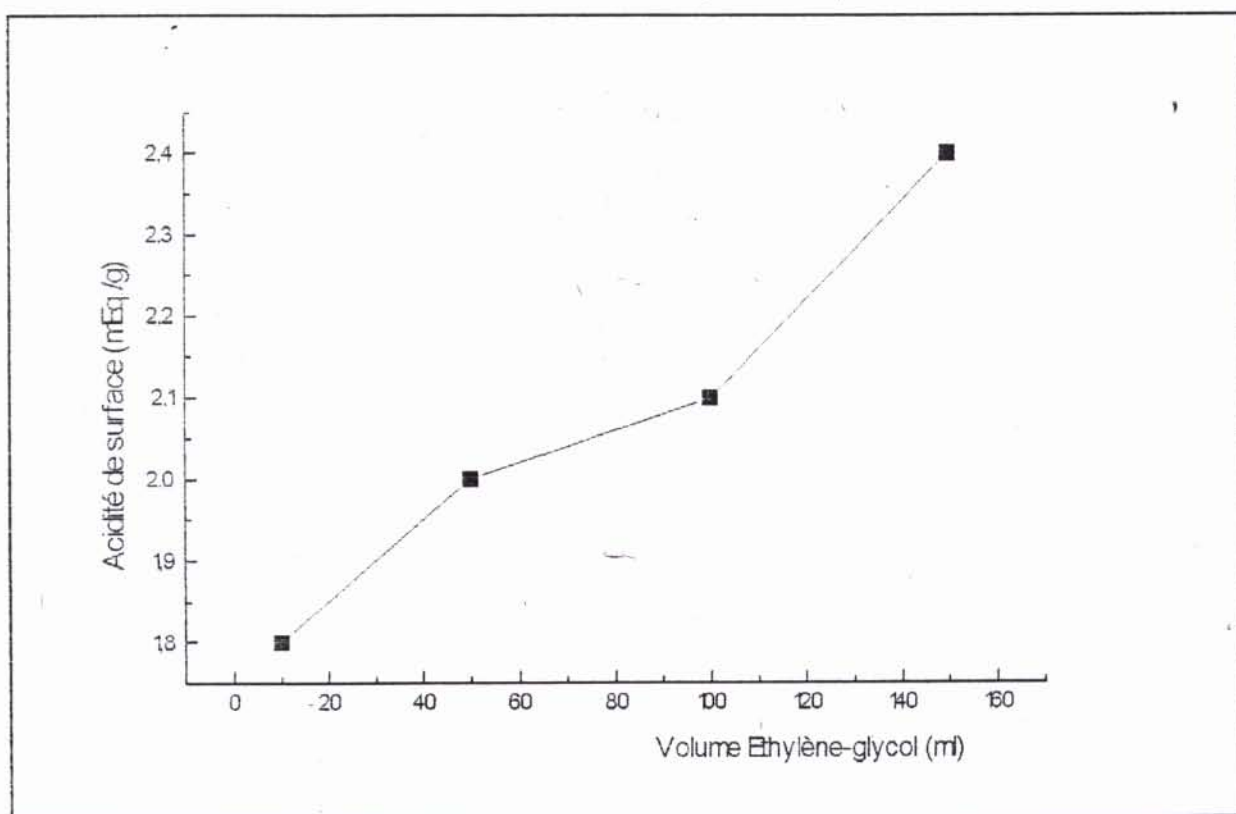


Figure 20: Influence du volume d'éthylène-glycol ajouté sur l'acidité de surface de l'argile pontée.

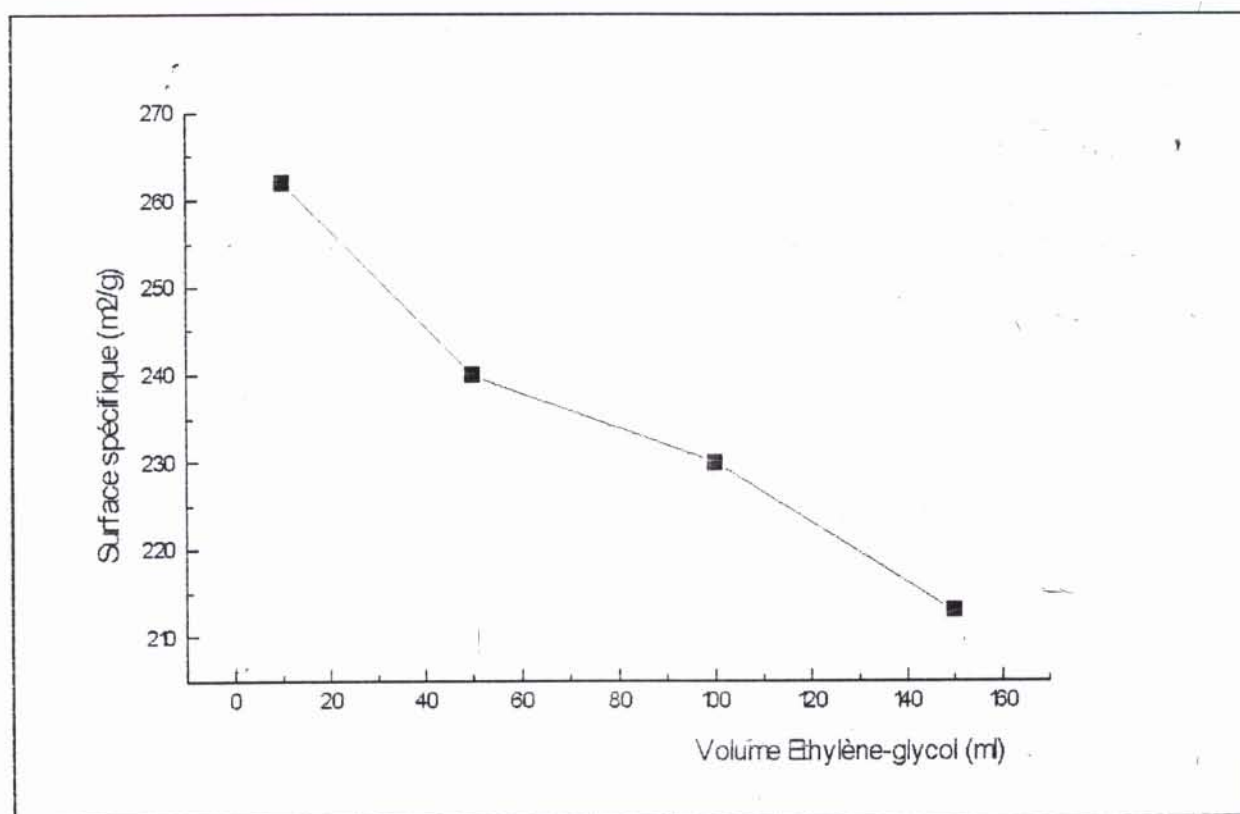


Figure 21: Influence du volume d'éthylène-glycol ajouté sur la surface spécifique de l'argile pontée.

6. Conclusion:

On remarque que la surface spécifique de l'argile pontée augmente avec la quantité de glycérine tandis que l'acidité de surface diminue. Cela pourrait être expliqué par l'élimination des sites acides de Brønsted par la glycérine lors du chauffage de l'argile pontée à 300° C. On remarque que l'acidité de surface de l'argile pontée diminue avec l'augmentation du volume d'alcool alors que la surface spécifique augmente. De même, on constate que l'acidité de surface du matériau augmente sensiblement avec la quantité d'acétone ajoutée alors que la surface spécifique diminue. L'acidité de surface de l'argile pontée augmente avec l'ajout d'éthylène-glycol, or la surface spécifique diminue.

Ces résultats semblent montrer que la formation de sites acides passe par des mécanismes différents en rapport avec la nature de la substance organique utilisée lors du pontage. La plus importante acidité obtenue est celle de l'échantillon d'argile préparée en présence d'acétone. Cette augmentation de l'acidité est probablement due à l'association de sites vacants de l'aluminium de la structure de l'argile et à la densité électronique de l'oxygène de l'acétone. L'échantillon préparé en présence de la glycérine semble présenter une meilleure surface spécifique (379m²/g).

HUITIEME CHAPITRE

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA TENEUR EN ALUMINIUM SUR LE PONTAGE

1. Particularités de l'eau:

L'étude de ce paramètre est liée aux propriétés d'adsorption argile-eau en fonction de la température du milieu. Le volume molaire de l'eau diminue avec la diminution de la température et augmente subitement à la température de solidification 0°C . Aux températures inférieures à zéro, l'eau devient solide et sa masse volumique diminue (voir figure 22). Selon Tammam et Bridgman, Il existe au moins cinq variétés cristallines de la glace, et chaque variété dépend de la pression et de la température (pression jusqu'à 20.000 atmosphères et la température jusqu'à 350°K).

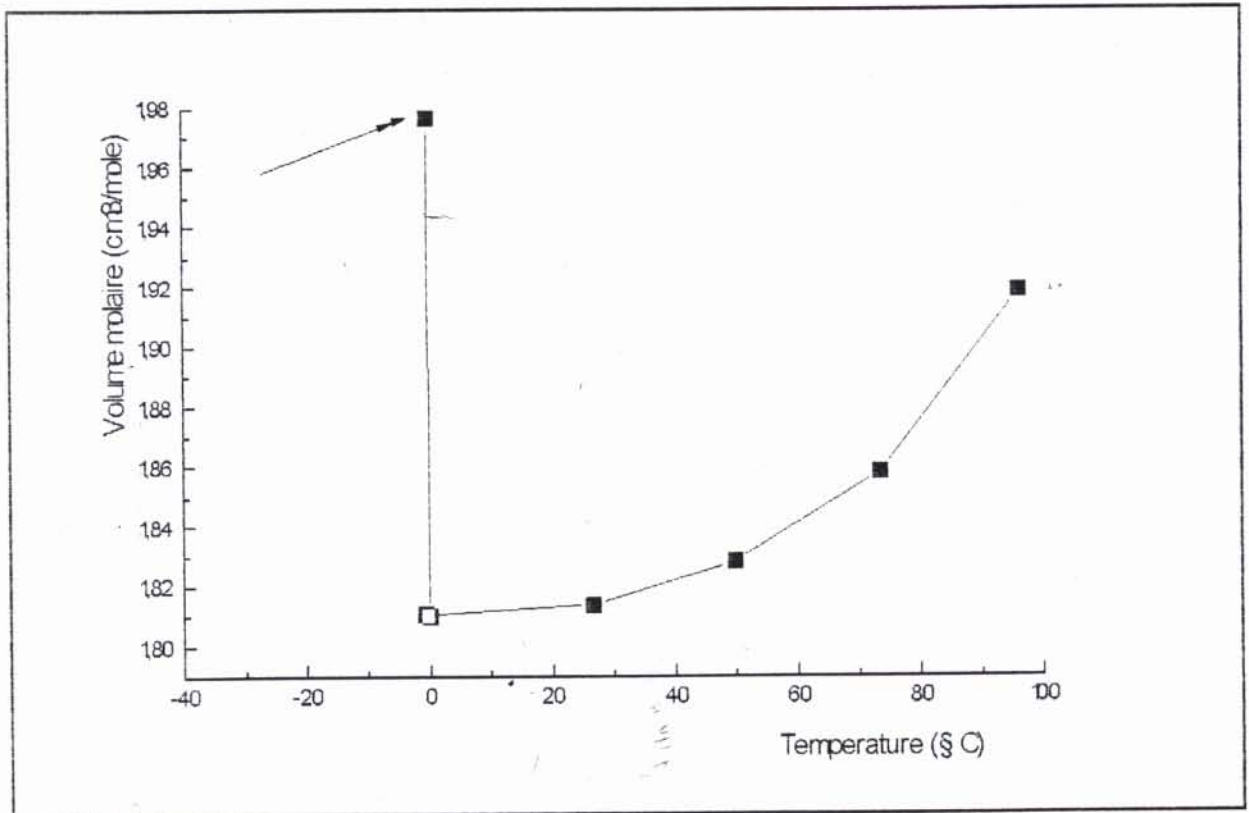


Figure 22: Masse volumique en fonction de la température d'après BRASSY et SOUIL (1977) [47].

En milieu liquide, la température du maximum de la masse volumique de l'eau a été déterminée avec précision à $3,982^{\circ}\text{C}$. Au voisinage de ce maximum, la masse volumique en fonction de la température est représentée par la courbe ci-dessous (voir figure 23).

La diminution du volume molaire de l'eau semble améliorer l'adsorption et l'introduction d'un plus grand nombre de molécules d'eau entre les feuillets de l'argile. Tandis que le changement d'état liquide-solide de l'eau améliore l'espace interlamellaire des feuillets de la montmorillonite.

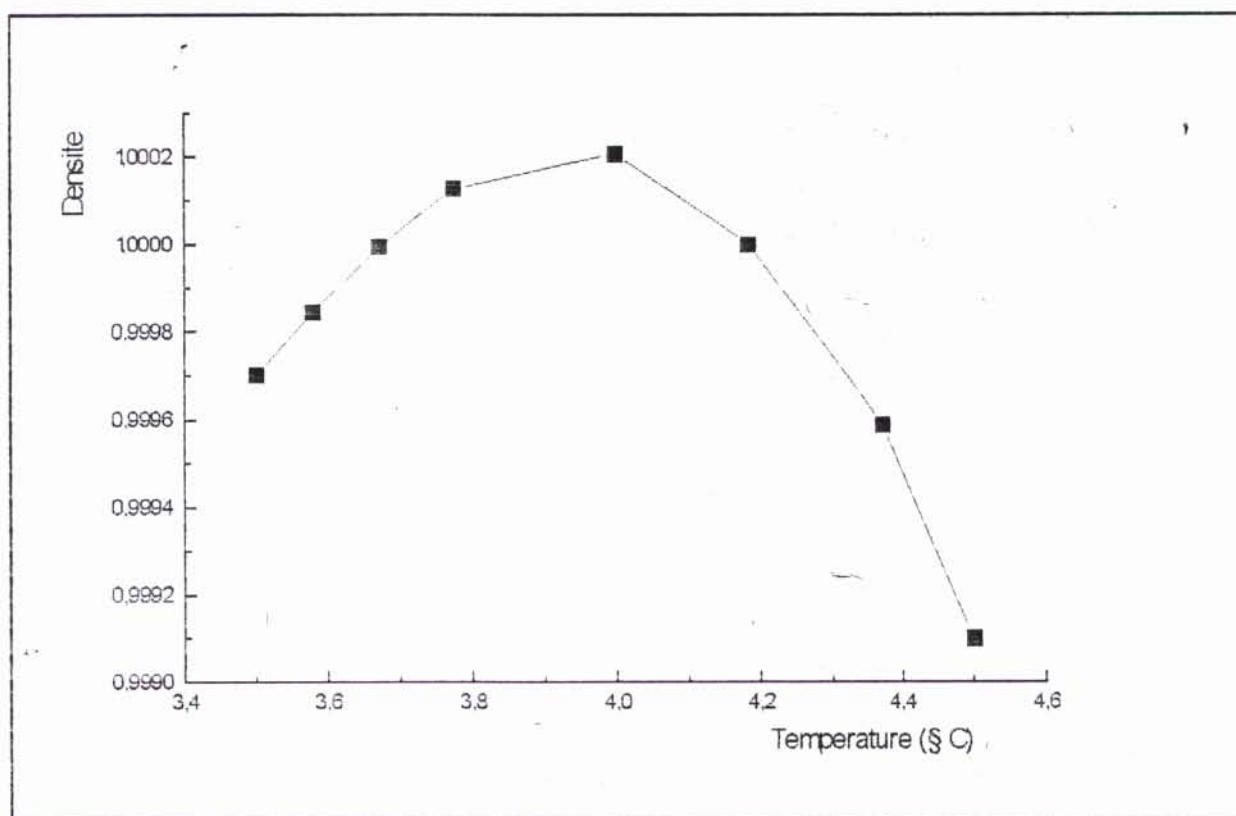


Figure 23: Volume molaire en fonction de la température d'après Brassy et Souil (1977) [47].

2. Température de gonflement:

Le gonflement de l'argile s'effectuant sur la base d'un processus purement physique, le choix du paramètre température est primordial. A cet effet, des essais de pontage aux basses températures ont été prévus.

a) Préparation des échantillons:

Le protocole opératoire est le même que celui suivi dans l'opération de pontage en présence de substances organiques, excepté le refroidissement de la suspension argileuse à +2, +4 et +15° C. Ces températures ont été obtenues à l'aide d'un réfrigérateur ordinaire ne contenant pas d'eau congelée et entreposé dans une enceinte à température contrôlée.

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau 15.

b) Résultats et discussion:

Le deuxième pic du diffractogramme, représentant une distance réticulaire de 43,16 Å à une température de gonflement de +2° C, diminue avec l'augmentation de la température argileuse jusqu'à disparaître à 15° C. Ceci pourrait être expliqué par les lois de l'adsorption physique.

Tableau 15: Distance réticulaire en fonction de la température de gonflement.

TEMPERATURE (° C)	+2	+4	+15
<i>Distance basale (Å)</i>	12,75	14,53	14,31
<i>Séchage à 300° C</i>	43,16	37,14	Absence

3. Apport de la congélation de la suspension argileuse:

En plus des conditions de pontage précisées ci-dessus, la suspension argileuse a été refroidie pendant 24 H à -2° C. Le pontage a été effectué avec et sans ajout de glycérine.

3.1 Caractérisation de l'argile pontée sans ajout de glycérol:

3.1.1 Distance basale:

Les valeurs des distances basales obtenues sont reportées sur le tableau 16.

On constate que l'échantillon ayant subi la congélation à -2° C présente une nette amélioration de la distance basale par rapport à celui non congelé. Cela peut être expliqué par l'augmentation du volume molaire de l'eau piégée entre les feuillets de l'argile lors du refroidissement. En effet, les feuillets subissent un écartement forcé.

Tableau 16: Distances basales des échantillons avec et sans congélation

	Echantillon sans congélation	Echantillon avec congélation
TEMPERATURE (° C)	+2	+2 et -2
<i>Distance basale (Å)</i>	12,75	12,41
<i>Séchage à 300° C</i>	43,16	46,39

3.1.2 Analyse chimique:

Les éléments Al et Cu formant le polymère mixte ayant servi au pontage de l'argile ont été déterminés dans l'argile pontée afin d'estimer la quantité retenue par le matériau préparé. L'aluminium a été dosé par la méthode complexométrique à l'EDTA après une fusion alcaline et une dissolution du culot par l'acide chlorhydrique. Tandis que le cuivre a été déterminé par la technique d'absorption atomique après mise en solution du métal par l'eau régale. Les teneurs en aluminium et en cuivre du matériau préparé sont reportées sur le tableau 17.

On constate un excès de l'ordre de 12% d'oxydes d'aluminium et de cuivre a été fixé par l'argile.

Tableau 17: Résultats d'analyse chimique

Al ₂ O ₃ %	CuO %
29,36	1,58

3.2 Caractérisation de l'argile pontée avec ajout de glycérol:

3.2.1 Distance basale:

Les valeurs des distances basales obtenues sont reportées sur le tableau 18. Ces résultats montrent une amélioration de la distance basale par la congélation de la suspension argileuse pontée due à la présence du glycérol et au craquage des feuillets de l'argile par l'augmentation du volume molaire de l'eau lors de sa congélation.

Tableau 18: Distances basales des échantillons avec et sans congélation

	Echantillon sans congélation	Echantillon avec congélation
TEMPERATURE (° C)	+2	+2 et -2
Distance basale (Å)	14,09	14,20
Séchage à 300° C	45,26	50,14

3.2.2 Constitution chimique:

Les résultats d'analyse chimique sont reportés sur le tableau 21. L'analyse a été effectuée par fluorescence X dont le protocole opératoire a été décrit précédemment.

La fixation du polymère mixte Al-Cu (12,40 % exprimés en oxydes) dans le matériau argileux s'est effectuée avec une diminution sensible du sodium. Le cation Na^+ , de par sa mobilité, a facilité l'échange cationique avec le polymère Al-Cu. Enfin, la quantité de polymère retenue par l'argile semble être comparable à celle trouvée dans le cas du pontage sans glycérol.

Tableau 19: Constitution chimique de l'argile sodique (A) et pontée (B)

Ech.	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	SO_3 %	K_2O %	Na_2O %	P_2O_5 %	TiO_2 %	MnO %	CuO %	P.F %	Total %
A	64,26	18,86	2,21	0,26	3,39	0,49	1,13	1,94	0,10	0,19	0,03	-	6,95	99,82
B	47,60	29,76	1,78	0,02	2,47	0,06	0,84	0,38	0,01	0,17	0,02	1,50	15,31	99,92

4. Influence de la concentration d'aluminium dans la solution pontante:

4.1. Procédure:

Le protocole opératoire suivi est identique à celui du pontage de l'argile en présence de substances organiques à basse température, avec enrichissement au préalable à l'aluminium. L'objectif de ce procédé est de consolider la stabilité du complexe Al-Cu au sein de la structure du minéral montmorillonitique en vue d'observer l'opportunité et le comportement du pontage.

Mode opératoire:

a) Préparation de la suspension argileuse:

La suspension argileuse de 500 ml à 2 g/l contenant 40 ml de glycérine est chauffée à 80° C et est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 heures. Ensuite, elle est refroidie à 2° C pendant 24 heures et congelée à -2° C pendant 24 heures. La suspension est ensuite réchauffée à 50° C juste avant l'opération de pontage.

b) Préparation de la solution pontante:

A la solution de 450 ml de AlCl_3 à 0,2M, il est ajouté 3,5 g d'Al métallique. Après une heure d'agitation magnétique modérée, l'aluminium mis en jeu est dissout et la solution est prête à être mélangée avec 150 ml de CuCl_2 à 0,1M. Comme décrit ci-dessus, la solution de 315 ml de NaOH 0,4M est donc utilisée pour la préparation de la solution pontante.

Les deux solutions ainsi élaborées sont donc prêtes à l'opération de pontage.

4.2. Caractérisation de l'échantillon préparé:

La mesure des distances basales a été effectuée par diffraction aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre automatique de marque Philips, type PW 1710 utilisant la raie du cuivre $\text{K}\alpha$. Les distances basales sont de 18.60 et 43.16 Å. Il est constaté une nette amélioration du premier pic du diffratogramme et une meilleure cristallisation des deux pics. La surface spécifique de ce matériau est de 564 m^2/g ; celle de l'argile échangée avec Na^+ est de 758,4 m^2/g . Les teneurs en aluminium et en cuivre du matériau préparé sont déterminées respectivement par complexométrie et par absorption atomique. Les résultats trouvés sont reportés sur le tableau 20. L'examen de ces résultats montre qu'un taux de 17,64% d'oxydes d'Al, Cu a été fixé par l'argile préparée par rapport à l'argile sodique.

Tableau 20: Constitution chimique en Al_2O_3 et CuO de l'argile pontée.

Al_2O_3 %	CuO %
34,96	1,54

5. Influence de la dialyse de la solution pontante:

Etant donné l'effet néfaste de la présence des ions chlorures sur le pontage, il serait impératif d'éliminer les sels de la solution pontante en vue de suivre l'évolution du complexe Al-Cu et son comportement vis-à-vis de la structure de l'argile. Pour ce faire, nous avons opté pour le procédé d'élimination des sels par dialyse.

5.1. Préparation de l'échantillon:

La solution pontante préparée comme précédemment est dialysée à l'aide du papier de cellophane jouant le rôle de membrane jusqu'à l'élimination des chlorures. La suspension argileuse à 2 g/l en solution aqueuse est refroidie à 2° C pendant 24 heures. On procède à l'opération de pontage à 50° C. Le produit obtenu est récupéré par centrifugation et est lavé par dialyse. Le résidu est séché à 105° C et est broyé à l'aide d'un mortier. L'échantillon est calciné à 300° C pendant 1 heure dans un four à moufle.

5.2. Résultats et discussion:

Les distances basales trouvées sont de 18,60 et 37,14 Å. On remarque une nette amélioration du premier pic du diffractogramme mais le deuxième pic est peu cristallisé. La surface spécifique de ce matériau est de 284,4 m²/g. Les teneurs en aluminium et en cuivre du matériau préparé sont reportées sur le tableau 21. Les teneurs en Al₂O₃ et CuO, principalement celle du cuivre ont baissé. Probablement, l'élimination des ions chlorures de la solution pontante auraient provoqué la déstabilisation partielle du polymère mixte Al-Cu.

Tableau 21: Constitution chimique en Al₂O₃ et CuO de l'argile pontée.

Al ₂ O ₃ %	CuO %
24,82	0,11

CONCLUSION GENERALE

Les phénomènes de gonflement et les transformations hydriques au sein des macropores et des mésopores se traduisent souvent par une variation de la distance basale d_{001} des feuillets de l'argile. Ces propriétés sont directement liées aux conditions opératoires et de la nature du milieu réactionnel.

Dans ce modeste travail, nous avons étudié les relations entre le comportement et les caractéristiques de l'argile pontée par le complexe de Al/Cu dans différents milieux. Des hypothèses des causes du gonflement et de l'écartement des feuillets révélées par la bibliographie, nous avons étudié les paramètres tels que l'influence du rapport Al/Cu, de la concentration de Al de la solution pontante, de la concentration et de la nature du milieu réactionnel. Enfin, nous n'avons pas omis l'étude de l'influence de l'état agrégatif de l'eau lors du gonflement de l'argile.

Dans ce dernier cas, nous avons étudié les milieux constitués d'eau-alcool éthylique, d'eau-acétone, d'eau-glycérol et d'eau-éthylène-glycol.

Les techniques d'analyse et de caractérisation auxquelles nous avons eu recours dans cette étude sont la spectrophotométrie d'absorption atomique, la diffraction R-X, la potentiométrie et la méthode BET pour l'analyse de surface. L'orientation de notre travail a été rendu possible grâce aux résultats obtenus à l'aide de la diffraction R-X aux petits angles. En effet, cette dernière méthode permet aisément la détermination des distances réticulaires de nos matériaux d'argiles pontées préparés et l'évaluation du degré de cristallinité du minéral.

Nous avons enregistré une importante augmentation de la distance basale des échantillons d'argiles pontées pour une faible concentration de la suspension argileuse, une basse température, et en présence de certaines substances organiques comme le glycérol et l'alcool éthylique.

La faible concentration de la solution argileuse a permis donc une meilleure dispersion. En effet, le phénomène de l'écartement des feuillets est basé essentiellement sur les propriétés du

système argile-eau. Le passage de l'état colloïdal dilué à un solide sec par effet d'adsorption en utilisant un milieu plus concentré semble permettre un meilleur gonflement.

A basse température, l'eau a un diamètre cinétique et dynamique des plus restreints. Par conséquent, la présence d'un nombre de molécules d'eau plus important dans l'espace interlamellaire est plus probable. Cela provoque un écartement relativement plus important, ce qui facilite l'intercalation du complexe polycationique d'aluminium/cuivre entre les feuillets.

L'impact des milieux eau-glycérol et eau-alcool éthylique est l'obtention de matériaux de distance basale allant de 37 à 50 Å.

L'augmentation de la concentration en aluminium dans la solution pontante a permis la fixation d'une quantité plus importante du polymère mixte Al/Cu par l'argile soumise au pontage. Cette affinité du complexe métallique vis-à-vis de l'argile pourrait s'expliquer par l'augmentation de la concentration du polymère Al/Cu dans la solution pontante, ce qui favorise le déplacement de l'équilibre lors de la réaction d'échange dans le sens direct, comme suit:



Aussi, cette affinité du complexe peut être due à l'amélioration de la structure cristallographique du polymère Al_{13} . Probablement, il en est résulté une augmentation de la charge du polycation alumino-cuivrique.

Les produits d'argiles pontées obtenus ayant de grandes distances basales pourraient trouver une utilisation tant que catalyseurs, tamis moléculaires, support de catalyseur utilisant des éléments autres que le cuivre, support en chromatographie, support dans la synthèse de substances auxiliaires pharmaceutiques,...

Enfin, ces performances cristallographiques seraient comparables à celles des zéolites et pourraient être d'un usage réservé à la chimie fine.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. ABDELWAHAB , Adsorption de Zn et Cd par les Bentonites , Thèse de Doctorat , 1987 .
- [2] NACER EL HAYEK, Oxydation catalytique en milieu aqueux de composés aromatiques et d'acides organiques par H_2O_2 , thèse d'Etat, 65-66, 1985 .
- [3] D. MESSAD, Thèse de Doctorat ès Sciences, Orléans (1980).
- [4] G. LANDRIOT, L'ARGILE: Constituant principal des boudins et des formations. Publications de l'Institut français de pétrole ; Collection , colloques et séminaires, 3-14 , 1968 .
- [5] J. BEAUDIERA, C. NACCACHE, Bulletin de la Société Chimique de France, N°8, 2637- 2640, 1969.
- [6] Y. TARDY, P. LESNIAK, J. DUPLAY et R. PROST, Bull. Mineral., 103, 217, 1980 .
- [7] LAURIER L. SCHRAM AND JAN C. T. KWAK, Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particules in dilute suspension, Clays and Clay Minerals, Vol. 30, N°1, 40-48, 1982.
- [8] M. NAWRAS HASOUN, Silicates lamellaires pontés, synthèse, caractérisation et applications catalytiques, Thèse de doctorat, Orleans, 1989.
- [9] D. PLEE, Thèse de Doctorat, Synthèse et Caractérisation des Composés d'Insertion de Smectites, P.15-60, 1984 .
- [10] RAVI K. KUKKADAPU AND STEPHEN A. BOYD, Tetramethyl-phosphonium and tetramethyl-ammonium-smectites as adsorbants of aromatic and chlorinated hydrocarbons: effect of water on adsorption efficiency, Clays and Clay Minerals, Vol.43, No.3, 318-323, 1995.
- [11] JEFFREY J. STEVENS, SHARON J. ANDERSON, AND A. BOYD, FTIR study of competitive water-arene sorption on tetramethylammonium and trimethylphenylammonium-montmorillonites, Clays and Clay Minerals, Vol.44, No.1, 88-95, 1996.
- [12] Z. CHEMAT, Etude de l'adsorption des tensioactifs cationiques et non ioniques par la bentonite algérienne, P.F.E, Blida, 1991 .
- [13] J.P. STERNE et J.E. OTTESTEDT , Aluminium-oxyde-pillared montmorillonite: Effect hydrothermal treatment of pillaring solution on the product structure , Preparation of Catalysts, iv , 631-646 , 1987.
- [14] J. SINGH, P.M. HUANG, U.T. HAMMER AND W.K. LIAW, Influence of citric acid and glycine on the adsorption of Hg (II) by Kaolinite under various pH conditions, Clays and Clay Minerals, Vol.44, No.1, 41-48, 1996 .
- [15] P. CAMBIER et G. SPOSITO, Interaction of citric acid and synthetic hydroxy-aluminium montmorillonite, Clays and Clay Minerals, Vol.39, No.2, 158-166, 1991 .

- [16] KENZU SUZUKI, M. TOSHIKI, K. KAWASE, HIROSHI and I. SHOZO, Preparation of delaminated clay having a narrow micropore alcohol, *Clays and Clay Minerals* 36, 147-152, 1988.
- [17] N.N. KROUGLISKY et V.Y. KROUGLITSKAYA, La structure des systèmes dispersés dans les milieux organo-silicatés, Edition NAOUKOUMA DOUMKA, KIEV, 31, 1981.
- [18] T. PERMIEN et G. LAGALY, The rheological and colloidal properties of Bentonite dispersions in the presence of organic compounds: Flow behaviour of sodium-bentonite in water-alcohol, *Clays Minerals*, 29, 751-760, 1994.
- [19] Loretta STORARO, Maurizio LENARDA, Renzo GANZERLA, Athos RINALDI, Preparation of hydroxy-Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions, *Microporous Materials* 6, 55-63, 1996.
- [20] F. ANNABI R. GLAESER et J. MERING, Retention des alcools par lamontmorillonite, *Bull. Groupe Franç. Argiles*, t.XXV, p.129-133, 1973.
- [21] O. BOURAS, Thèse de Magister, Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, 32-42, 1991.
- [22] SLAUGHTER et MILNE, The formation of vhlomite-like structure from montmorillonite, *Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals*, Washington, 1958.
- [23] C. I. RICH, Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates, *Clays and Clay Minerals*, 15, 15-30, 1968.
- [24] SHAWNEY, Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates, *Clays and Clay Minerals*, 15, 5-20, 1968.
- [25] N. LAHAV et U. SHANI, Cross-linked smectites: flocculation and microfabric characteristics of hydroxy-aluminium montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, Vol.26, No.2, P. 116-124, 1978.
- [26] A.K. HELMI, E.A. FERRERO, AND S.G. DE BUSSETTI, Cation exchange capacity and conditions of zero charge of hydroxy-Al montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, Vol.42, No.4, 444-450, 1994.
- [27] PA HO HSU, Reaction of Al-OH polymers with smectites and vermiculites, *Clays and Clay Minerals*, Vol.40, No.3, 300-305, 1992.
- [28] F. FIGUERAS, Z. KLAPYTA, P. MASSIANI, Z. MOUNTASSIR, D. TICHIT, AND F. FAJULA, Use of competitive exchange for intercalation with hydroxy-aluminium species, *Clays and clay Minerals*, Vol.38, No.3, 257-264, 1990.
- [29] S.A. ZUBKOV, L.M. KUSTOV, V.B. KAZANSKY, G. FETTER, D. TICHIT, AND F. FIGUERAS, Study of the nature of acid sites of montmorillonites pillared with aluminium and oligosilsesquioxane complexe cations. I. Brønsted acidity, *Clays and Clay Minerals*, Vol.42, No.4, 421-427, 1994.

- [30] S. SHAH and KODAMA, Reaction of polynuclear hydroxy-aluminium cations with montmorillonite and the formation of 28 a pillared complex, *Clays and Clay Minerals*, 36, 397-402, 1988 .
- [31] A. BELLAOUI, D. PLEE, MERIANDEAU, Gallium containing pillared interlayered catalytic properties, *Applied Catalysis*, 63, L7-L10, 1990 .
- [32] CHARLES F. BAES, Jr. ROBERT E. MESMER, *The Hydrolysis of Cations*, 267, 1986 .
- [33] BRUNELLE J.P., *Pure Appl. Chem.*, **50**, 1211, 1978.
- [34] KOSAWA A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 315, 1961.
- [35] SHIMOKAWABE M., TAKEZAWAN N. et KOBAYASHI H., *Appl. Catal.* **2**, 379, 1982.
- [36] JEAN-MAX DUMAS, A. KRIBIL, J.C. MENEZO et J. BARBIER, *Bulletin de la Sté Chim. de France*, N°6, 937, 1988.
- [37] HENDRIKSEN B.A., PEARCE D.R. et RUDHAM R., *J. Catal.* **24**, 82, 1972.
- [38] VIT Z., VALA J. et MALEK J., *Appl. Catal.* **7**, 159, 1983.
- [39] James R.O., STIGLICH P.J. et HEALY T.W., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **59**, 142, 1975.
- [40] MICHEL M. et BRUNELLE J.P., « Théorie des métaux et catalyse ». Préparation des Catalyseurs Métalliques, école d'été, CNRS, LYON-Villeurbanne, Fascicule I, II-133, Juillet 1975.
- [41] DAVIS J.A. et LECKIE J.O., *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 90, 1978.
- [42] DAVIS J.A., JAMES R.O. et LECKIE J.O., *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480, 1978.
- [43] HACHIYA K., ASHIDA M., SASAKI M., INOUE T. et YASUNAGA T., *J. Phys. Chem.*, **83**, 1866, 1979.
- [44] M.B. Mc BRIDE, Cu+2-Adsorption characteristics of aluminium hydroxydes, *Clays and clay Minerals*, Vol.30.No.1, 21-28, 1982 .
- [45] N. FRINI, M. CRESPI, M. TRABELSI, D. MESSAD, H. VAN DAMME, F. BERGAYA, Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions, *Applied Clay Science* 12 , 281-292, 1997.
- [46] B. BOISSIER , H. LEDON, JF. PETRIGNANI et G. RABERGEAU, *Revue Information Chimie*, No.352, 80-84, Octobre 1993 .
- [47] BRASSY et SOUIL , *Problème de chimie avec solutions et commentaires*, 27, 1977.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>PREMIER CHAPITRE : GENERALITES SUR LES ARGILES</u>	
1 Définitions.....	3
2 Propriétés de la Bentonite de Maghnia	7
2.1 Principales propriétés.....	7
2.2 Préparation de l'échantillon de Bentonite	7
2.3 Constitution chimique	7
<u>DEUXIEME CHAPITRE : LES ARGILES TYPE « Montmorillonite »</u>	
1..... Description.....	9
2..... Propriétés de la montmorillonite.....	9
2.1 Capacité d'échange cationique (CEC)	9
2.2 Acidité de surface	10
2.3 Gonflement	11
2.4 Propriétés colloïdales	11
2.4.1 Origine des particules argileuses chargées	11
2.4.2 Nature colloïdale de la matière argileuse	12
2.4.3 Stabilité des suspensions argileuses	15
3 Pontage des argiles	17
4..... Pontage en présence de substances organiques	20
<u>TROISIEME CHAPITRE: LES ARGILES PONTEES PAR Al et Al/Cu</u>	
1 But du pontage	23
2 Pontage avec l'hydroxyde d'Al.....	23
3 Propriétés du Cuivre.....	25
3.1 Le cuivre en solution	25
3.2 Adsorption du cuivre sur quelques matériaux et argiles	26
4 Pontage mixte Al/Cu	29
<u>QUATRIEME CHAPITRE: LES ARGILES EN CATALYSE</u>	
1 Réactivité directe du peroxyde d'hydrogène	31
2 Réactivité radicalaire	34
3 Oxydation catalytique du phénol	34
<u>CINQUIEME CHAPITRE: PREPARATION DE L'ARGILE SODIQUE</u>	
1 Protocole opératoire.....	36
2 Constitution chimique de l'argile sodique	36

SIXIEME CHAPITRE: PONTAGE DE L'ARGILE

1	Préparation des solutions de pontage et choix des paramètres de pontage.....	39
2	Opération de pontage de l'argile montmorillonitique	41
3	Influence de certains paramètres sur le pontage.....	43
3.1.....	Influence du rapport Al/Cu de la solution pontante.....	43
3.2	Influence de la concentration de la suspension argileuse	44
3.3.....	Influence de la force ionique du milieu de pontage.....	45
4	Détermination de la capacité d'échange	45
4.1	Protocole opératoire.....	45
4.2	Résultats et discussion	46

SEPTIEME CHAPITRE: PONTAGE EN MILIEU EAU-SOLVANTS ORGANIQUES

1	Pontage en présence de l'alcool éthylique	47
2	Pontage en présence de l'acétone	48
3	Pontage en présence du glycérol	48
4	Pontage en présence de l'éthylène glycol	49
5	Caractérisation des échantillons préparés	50
5.1	C.E.C	50
5.2	Acidité de surface	50
5.3	Surface spécifique	50
6	Conclusion	61

HUITIEME CHAPITRE: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA TENEUR EN ALUMINIUM SUR LE PONTAGE

1	Particularités de l'eau	62
2	Température de gonflement	63
3	Apport de la congélation de la suspension argileuse.....	64
3.1.....	Caractérisation de l'argile pontée sans ajout de glycérine.....	64
3.2.....	Caractérisation de l'argile pontée avec ajout de glycérine.....	65
4	Influence de la concentration de l'aluminium dans la solution pontante	66
4.1.....	Procédure	66
4.2.....	Caractérisation de l'échantillon préparé	67
5	Influence de la dialyse de la solution pontante.....	68
5.1.....	Préparation de l'échantillon	68
5.2.....	Résultats et discussion	68

CONCLUSION GENERALE.....	70
--------------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	72
-----------------------------------	----

ANNEXES.....	75
--------------	----

SYMBOLES ET ABREVIATIONS UTILISES

ζ : potentiel électrique (J/s).

e : charge électrique de la particule (C.).

D : constante diélectrique du liquide.

a_m : Quantité de toluène absorbée (mole/g).

V : Volume de la solution initiale (ml).

η_D^{20} : Indice de réfraction à 20° C.

ρ_T : Densité du toluène à 20° C (g/cm^3).

g : Masse d'absorbant (g).

k : Coefficient de réfraction lors de la variation de 1% de la concentration du toluène (0,001054).

C : Fraction volumique du toluène (0,4).

M : Masse moléculaire du toluène (g).

S : Surface (m^2).

N_A : Nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$).

W_m : Surface spécifique (m^2/g).

$\text{\AA}$: Angström (10^{-10} m)

M, Me : Métal

$Arg.$: Argile

$meq.$: Milliéquivalent

n : Nombre de moles

تمثل ملحوظات المسافة القاعدية لصلصال (طين) "مونتوريونيت" بحضرة بوليمر كاساندرا - Cu في شروط عديدة الانتاج الطين من ترميم قاعدة حواريه لتحسين الطين ووجود الكحول الايثيلي و الغليسرول و توفر كثيف للتحليل التحسين الفني فاناليسيوم . نلاحظ ان التحليل لهذه المواد المحضرة انطلاقا من الطين المستخرج من مغنية (بنتونيت) يوضح المسافة القاعدية المتصورة ب حوالي 50 انغستروم . يستنتج ان التمدد يرجع وجود الاسيدون او الانتاج غليكول لم يغفل نتيجة للمسافة القاعدية . فضلا عن ذلك قد ندر نسبة التبدلات الشوارد الموجبة هذه المواد معدومة . حموضة السطح عالية و المسافة الخاصة متناقصة . نتائج للعينات الخاصة من خلال اضافة الازيتال غليكول و الاسيتون . الظاهرة المذكورة تلاحظ خلال اضافة الكحول الايثيلي و الغليسرول .

Résumé:

Une nette amélioration de la distance basale de l'argile montmorillonitique pontée par le polymère mixte AL - Cu hydroxyde a été constatée dans les conditions de gonflement de l'argile à basses températures, de pontage de l'argile en présence de l'alcool éthylique et du glycérol et avec enrichissement de la solution pontante en aluminium. On remarque que les analyses des matériaux préparés à partir de la Bentonite de Maghnia (Algérie) ont montré une distance basale de l'ordre de 50 Å. Par contre, on remarque que le pontage en présence d'acétone ou d'éthylène-glycol n'a pas eu d'effet sur la distance basale.

Par ailleurs, la capacité d'échange cationique de ces matériaux est nulle. L'acidité de surface augmente et la surface spécifique diminue pour les échantillons obtenus après ajout d'éthylène-glycol et d'acétone. Le phénomène inverse est constaté dans les cas de l'alcool éthylique et le glycérol.

Mots clés:

Argiles, Montmorillonite, Pontage.

Abstract:

A net improvement of the basal spacing of pillared montmorillonite clay by the mixed polymere AL - Cu Hydroxyde, has been noted in the conditions of inflation of the clay at low temperatures, of pillaring of the clay in presence of the ethylic alcohol, acetone, ethylene glycol and glycerol and with a increasing of aluminium concentration in the pillaring solution. We notice that the analyses of prepared materials with Bentonite of Maghnia (Algeria) show a basal spacing in the order of 50 Å. On the other hand, the pillaring operation don't have effect on the basal spacing in presence of acetone and ethylene glycol.

In otherwise, the cationic exchange capacity of these materials is null. The acidity increases and the specific area decreases for samples obtained after adding ethylene glycol and acetone. The inverse phenomenon is observed in the case of ethylic alcohol and glycerol.

Key words:

Clays, Montmorillonite, pillaring.