

INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps. Each original is also photographed in one exposure and is included in reduced form at the back of the book.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

UMI

A Bell & Howell Information Company
300 North Zeeb Road, Ann Arbor MI 48106-1346 USA
313/761-4700 800/521-0600

NOTE TO USERS

The original manuscript received by UMI contains pages with slanted print. Pages were microfilmed as received.

This reproduction is the best copy available

UMI



Université d'Ottawa • University of Ottawa



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-36773-8

A mon très cher Père, Feu El Hadj Amara DRAME,

A mes très chers Oncles Feu El Hadj Bakary DIAKO, Feu El Hadj Ibrahima DIAKO, Feu Hamadou SANGARE, et Ousmane DIAKO,

A ma très chère Mère Fatoumata SANGARE,

A mes autres Mères, Feue Assita SYLLA, feue Mah Sokona et Maïmouna SANOGO,

A mes très chères Tantes, Feue Adja Mariame DIAKO, Feue Ramatoulaye CISSE, Feue Fatoumata KEITA, Feue Adja Mama DIAKO, et Aminata SACKO,

A tous (tes) mes Frères, Soeurs, Cousins, Cousines,

**En vous renouvelant toute ma Pensée, tout mon
Attachement et tout mon Amour.**

***Particulièrement à
mon très cher Père El Hadj Amara DRAME
(Paix à son âme),
et à ma très chère Mère Fatoumata SANGARE,
dont l'Amour maternel, le Courage et l'Exigence
m'ont toujours inspirés.***

REMERCIEMENTS

Je désire témoigner ma profonde reconnaissance à mon directeur de recherche, le Docteur Christian Detellier, pour son dynamisme académique exemplaire, et dont les conseils judicieux, les encouragements et les exigences du bien faire m'ont permis de mener à bonne fin ce travail de recherche. Je ne saurai oublier de remercier mes collègues de travail, James Tunney, Louis Mercier, Laïla Raki, Hongbai Lao, Jinhua Bai, Ravi M. Sarma, Johan Blixt, Andrew Szabo, Marie Josée Binette, Eliane Rutinduka, Kerstin Brandt, Urs Meier et Gianni Caravaggio, de l'environnement sociale agréable qui a prévalu le long de ce travail dans le laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes professeurs de l'Université Nationale de Côte d'Ivoire (Abidjan, Cocody), et en particuliers à Mesdames Rose Eholié, Kra Gabrielle et Houphouët Boigny Denise, de leur encadrement pédagogique exceptionnel en Côte d'Ivoire.

Je remercie également tous les professeurs du département de chimie de l'Université d'Ottawa, particulièrement, Sandro Gambarotta, Darrin Richesson et Susannah Scott (et leur groupe de recherche), de leur discussion et critique très constructives lors de nos séminaires de recherche. Je voudrais aussi souligner la collaboration spéciale du personnel de soutien: Corrine Bensimmon (XRF), John Loop (ICP Dépt. de Géologie, U. d'Ottawa) et Glenn Facey (RMN).

Ma gratitude s'adresse encore à madame Jocelyne Côté, pour son soutien morale et son encouragement lors de mes recherches. Je remercie aussi tous mes amis et toutes mes amies de leur présence et reconfort quotidien.

Je ne saurais oublier, surtout dans mes remerciements, tous mes parents qui depuis toutes ces années d'études, m'ont apporté l'affection, l'encouragement, le soutien, et m'ont permis de devenir ce que je suis aujourd'hui. Je dis un gros merci à ma très chère mère (Sangaré Fatoumata), à mes frères Dramé Mahamoud, Dramé Souleymane, Diako Mamadou et Diako Moussa, à mes soeurs Diako Fatoumata et Dramé Bintou, et à ma nièce Marietou Diakité, de leur présence, conseil et soutien.

Finalement, je remercie le gouvernement de la Côte d'Ivoire, de l'aide financière qu'il m'a apportée au cours de mes études.

ABSTRACT

Herein is reported a comparative study of the behaviour of four types of smectite clay minerals, mainly two poor iron bearing ones, SHCa-1 (hectorite from San Bernadino, California), SWy-1 (montmorillonite from Wyoming) and two ferruginous nontronites NG-1 (from Hohen Hagen, Germany) and SWa-1 (Grant County, Washington). Cation exchange and intercalation were carried out with respectively 1 M freshly prepared iron nitrate aqueous solution, and a partially neutralized previous 1M solution with 2M NaOH, giving a molar ratio of $\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$. The modified clays were characterized by XRD (structural and phase characterization), MES (iron oxyhydroxyde and oxide phases characterization), TGA/DSC (thermal stability study and phase transition temperature), and AAS, XRF and ICP (elemental metal content).

The iron (III) exchange has been found to follow the cation exchange capacity (CEC) of the clays. This exchange has also been found to have no effect on the stability and the structure of the iron poor clay minerals while it has a slight effect on the crystallinity of the ferruginous clays and on their thermal stability. The intercalation has been found to be dependent on the expansibility of the clays, increasing from the nontronites (dioctahedral iron rich clays), to the montmorillonite (dioctahedral iron less rich clay) to hectorite (trioctahedral iron poor clay). This intercalation treatment has been found to have a slight effect on both the structure of the iron poor clays and their thermal stability. In contrast, the ferruginous ones undergo a dramatic change in both their structure and their thermal stability. The transition temperature to hematite occurred at 350 °C as shown by an exotherm on the DSC curve of all the pillared materials. Furthermore the importance of iron oxyhydroxide and oxide phases formed were also found in both procedures to be dependent on the initial structural iron contents of the clays.

The iron exchanged, the intercalated and the pillared clays obtained were used as catalysts for the hydration of styrene derivatives. Fe₁SWy-1E and Fe₁NG-1E were found to be active catalysts for this reaction. The hydration of styrene derivatives is sensitive to the reaction conditions, with good efficiency obtained using THF as the solvent at 120 °C using an approximately 900/1 ratio of substrate to catalyst. The yields obtained were 7 %, 4%, the selectivities 95%, 92% and the TON (turnover number) 7, 10, respectively for FeSWy-1E and FeNG-1E. Whereas, the air dried exchanged, intercalated and pillared clays were found inactive.

The reduction of NO_x at 400°C/6h over the iron (III) exchanged and intercalated nontronite (NG-1), shows a relatively good activity for the intercalated clay, with 19.6% (first cycle experiment) and 25.4% (recycling experiment) in NO conversion. The exchanged nontronite gave, 14.3 % in the first cycle experiment and 0 % in the recycling experiment, while the parent sodic clay (Na-NG-1) did not show any activity at all. Hence we were able to infer that, the activity is independent of the structural iron, but was dependant on the exchanged and intercalated iron, due the presence of bronstöd acidity in these two catalysts.

In another study of smectite clay minerals, hectorite (SHCa-1/SCa-3), a montmorillonite (SWy-1) and two ferruginous nontronites (NG-1/SWa-1), on their purified original Na-forms, were converted to their H-forms by HCl treatment, and were modified by covalently grafting their interlamellar hydroxyl groups to (3-chloropropyl)trimethoxysilane before functionalization by appropriate metal chelating sulfhydryl ligands (-SH). The observed modifications were followed by XRD, TGA/DTA and NMR. The elemental composition was determined by AAS, ICP-AES, XRF and combustion analysis.

The grafted modified clays were used to remove divalent heavy metal ions (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) from aqueous solution. We found that SH- modified SCa-3 and in

SWa-1 have higher affinity for the metal ions than the SH- modified SWy-1 and in SHCa-1, because the pH of their solution is less acidic than those of SH-SWy-1 and SH-SHCa-1. All the adsorption isotherms followed the Langmuir model and the adsorbents could be easily regenerated by leaching out the metal with 0.1N HCl. Moreover, the adsorption study has shown a considerably higher affinity of the SH-clays towards Cd^{2+} , Zn^{2+} , than the iron modified clays (intercalated and pillared at 350°C and 600°C), the Na-clays, and the pure hematite. The competitive adsorption of the divalent metal cations showed a strong affinity of all the SH-clays for Cu^{2+} than for the Zn^{2+} and Cd^{2+} , due to the low pH of the mixture solution which is equal to that of the Cu solution.

Key words- Smectites clays minerals, ion exchange, intercalation, pillaring, grafting, goethite, hematite, adsorption, heavy metals, hydration, olefins, thermal stability, Mössbauer spectroscopy.

RESUME

Les argiles de type smectite, la SWy-1 (montmorillonite de Wyoming, USA), la SHCa-1 (hectorite de San Bernardino, Californie, USA), SCa-3 (hectorite de Otay, Californie), la NG-1 (nontronite de Hohen Hagen, Allemagne) et la SWa-1 (nontronite de Grant County, Washington), ont été modifiées par échange cationique et par intercalation suivie de l'étañonnage, à l'aide de solutions aqueuse ferrique (III) 1M et partiellement neutralisée par NaOH, de rapport molaire $\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$. D'autre part, les argiles purifiées sous leur forme sodique (Na-argiles), après avoir été mises sous leur forme protonée (H-argiles) par traitement à l'HCl, ont été greffées de manière covalente par un alkoxysilane, suivie de la fonctionnalisation du greffon en chélate sulfhydrile (-SH), de métaux lourds. Les différents matériaux obtenus selon les processus de modifications ont été caractérisés par DRX, FRX, SAA, ICP-AES, EA, SM, ATG/ATD, et RMN ^{29}Si et ^{13}C .

L'échange cationique au fer (III) dans tous les cas suit la capacité d'échange cationique (CEC) des différentes argiles, et est sans effet sur la structure et la stabilité thermique des argiles pauvres en fer (SWy-1, SHCa-1). Cependant il a un léger effet sur la structure et la stabilité thermique des argiles riches en fer (NG-1, SWa-1). L'intercalation a été trouvée dépendante de la capacité d'expansibilité des structures des argiles, qui augmente des nontronites (argiles dioctaédriques riches en fer), à la montmorillonite SWy-1 (argile dioctaédrique moins riche en fer), et à l'hectorite SHCa-1 (argile trioctaédrique pauvre en fer). La procédure de l'intercalation a été trouvée très drastique, surtout, à la fois sur la structure et la stabilité des nontronites. La température de transition de phase à l'hématite, preuve de la formation des piliers d'oxydes de fer interlamellaires, a été déterminée par ATG/ATD égale à $350\text{ }^\circ\text{C}$, pour toutes les argiles modifiées. D'autre part, l'ampleur de la formation des phases d'oxyhydroxyde et d'oxyde de fer dans les deux processus de modifications est fonction de la teneur en fer structural initial des argiles.

Les argiles modifiées par le fer (III) ont été utilisées comme catalyseurs dans l'hydratation des dérivés de styrène, et dans la réduction de l'oxyde d'azote (NO_x). Seuls les argiles échangées au fer, FeSWy-1E et FeNG-1E, ont été actives dans l'hydratation des oléfines. La réaction d'hydratation est sensible aux conditions expérimentales, et le rendement optimal a été obtenu en utilisant THF comme solvant à 120°C avec un rapport substrat/catalyseur = 900/1. Les rendements obtenus ont été de 7%, 4%, les sélectivités de 92%, 95%, et le TON ("turnover number") de 7, 10, respectivement pour le FeSWy-1E and FeNG-1E. Cependant, les argiles échangées calcinées à l'air, ainsi que celles étançonnées, ont été inactives.

La réduction du NO_x à 400 °C/6H, effectuée avec la nontronite NG-1 échangée (FeNG-1E) et intercalée (FeNG-1I) par le fer (III), a donnée de meilleur pourcentage de conversion du NO avec le dernier catalyseur, soit 19.6% contre 14.3% (premier cycle de réaction) et 25.4% contre 0% (second cycle de réaction). Le Na-NG-1 (argile sodique parente) a été inactive, preuve que le site catalytique n'est pas le fer structural mais plutôt la teneur en fer échangé et intercalé.

Les argiles sodique, modifiées par le fer (III), et greffées, ont été utilisées comme adsorbants de métaux lourds (Cu²⁺, Zn²⁺ et Cd²⁺) en solution aqueuse. L'affinité adsorptive des cations Cu²⁺ et Zn²⁺, a été trouvée forte pour les argiles thiolées, que pour les argiles modifiées par le fer (intercalées et étançonnées à 350 °C et à 600 °C), les argiles sodique (Na-argiles) et l'hématite pure. Les adsorbants thiolés ont été régénérés aisément dans une solution diluée de HCl (0.1N), avec 50 % de perte de leur capacité adsorptive. Dans l'adsorption compétitive de Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ par les SH-argiles, l'affinité envers le Cu²⁺ a été reliée au pH du mélange qui est proche de celui de la solution mère Cu²⁺.

Mots-clés- Argiles de type smectite, échange cationique, intercalation, étançonnement, greffage, goéthite, hématite, adsorption, métaux lourds, hydratation, oléfines, stabilité thermique, spectroscopie Mössbauer.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
REMERCIEMENTS	i
RESUMES	ii-vi
TABLES DES MATIERES	vii-xxxii
LISTE DES FIGURES	xvi-xxviii
LISTE DES TABLEAUX	xxix-xxxii
CHAPITRE 1. INTRODUCTION	1
1.1 PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS DE LA RECHERCHE	1
1.1.1 Problématique	1
1.1.2 Objectifs	4
CHAPITRE 2. REVUE DE LA LITTERATURE	9
2.1 LES ARGILES ET LES MINERAUX ARGILEUX	9
2.1.1 LES ARGILES	9
2.1.1.1 Généralités	9

2.1.2 LES MINÉRAUX ARGILEUX	10
2.1.2.1 Introduction	10
2.1.2.2 Groupes et sous groupes majeurs des minéraux argileux	11
2.2 LES SMECTITES	19
2.2.1 Généralités	19
2.2.2 Éléments structuraux de base des smectites	22
2.2.2.1 Feuillet octaédrique	22
2.2.2.2 Feuillet tétraédrique	25
2.2.2.3 L'entrecouche	27
2.2.2.4 Classification des smectites (naturelles et synthétiques)	28
2.2.3 Les smectites dioctaédriques	31
2.2.3.1 Structures et variations morphologiques	32
2.2.3.1.1 Montmorillonite	32
2.2.3.1.2 Nontronite	37
2.2.4 Les smectites trioctaédriques	38
2.2.4.1 Structures et variations morphologiques de l'hectorite	39
2.3 PURIFICATION DES SMECTITES	41

	<u>Page</u>
2.4 SYNTHÈSE DES SMECTITES	45
2.4.1 Généralités	45
2.4.2 Synthèse hydrothermique	46
2.5 MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES	47
2.5.1 Introduction	47
2.5.2 Echange cationique	52
2.5.3 Intercalation et étançonnage	54
2.5.3.1 Chimie des solutions aqueuses de Zr(IV), Al et Fe(III).	57
2.5.3.1.1 Généralités	57
2.5.3.1.2 Intercalation par les hydroxydes de Zr	58
2.5.3.1.3 Intercalation par les hydroxydes d'aluminium	60
2.5.3.1.4 Intercalation par les hydroxydes de fer (III)	62
2.5.3.1.5 Autres sources d'intercalats	69
2.5.4 Greffage covalent	72
2.6 APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES DES ARGILES	74
2.6.1 Catalyseurs	75
2.6.2 Adsorbants-absorbants de polluants inorganique et organique	78
2.7 TECHNIQUES DE CARACTERISATION4X..	81
2.7.1 Diffraction des rayons-X (DRX)	81
2.7.2 Analyses thermiques gravimétrique (ATG) et différentielle (ATD)	86

	<u>Page</u>
2.7.3 La spectroscopie infrarouge (IR)	89
2.7.4 La spectroscopie de fluorescence des rayons x	92
2.7.5 La spectroscopie Mössbauer	94
2.7.6 Adsorption, Surface spécifique et Porosité	98
2.7.6.1 Nature de l'adsorption chimique et physique	98
2.7.6.2 Equation de Langmuir	101
2.7.6.3 Equation BET et mesure de la surface spécifique et de la porosité	102
2.7.6.3.1 Isothermes d'adsorption	105
2.7.6.3.2 Application des méthodes d'adsorption	107
2.7.6.3.3 Le modèle BET	108
2.7.6.3.4 Classification des pores en micropores, mésopores et macropores	110
2.7.6.3.5 Adsorption physique de gaz par les solides microporeux et mésoporeux: isothermes de type I et de type IV	112
2.7.6.3.6 Evaluation de la microporosité	114
2.7.7 Caractérisation de l'acidité par adsorption de la pyridine	116
2.7.8 Spectroscopies d'absorption atomique (SAA) et ICP/SEA	118
2.7.9 Résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide	121
2.7.9.1 RMN du ²⁹ Si	121
2.7.9.2 RMN du ¹³ C	122
 CHAPITRE 3 DESCRIPTION DES PROCEDURES EXPERIMENTALES	 125
3.1 PURIFICATION DES ARGILES	125

	<u>Page</u>
3.2 MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES:	128
3.2.1 Echange cationique	128
3.2.2 Intercalation et étançonnage	129
3.2.3 Greffage covalent	131
3.2.3.1 Préparation des argiles protoniques (H-argiles)	131
3.2.3.2 Préparation des argiles chlorées (Cl-argiles)	132
3.2.3.3 Préparation des argiles thiolées (SH-argiles)	134
3.3 TESTS CATALYTIQUES	135
3.3.1 Hydratation du styrène et de ses dérivés	135
3.3.2 Réduction de l'oxyde d'azote (NO _x)	136
3.4 ADSORPTION EN PHASE AQUEUSE DES METAUX LOURDS	137
3.5 METHODE DE CARACTERISATION DES ARGILES PURIFIEES ET MODIFIEES	140
3.5.1 Diffraction des rayons-X (DRX)	140
3.5.2 Analyses thermiques gravimétrique (ATG) et Différentielle (ATD)	142
3.5.3 Spectroscopie Infrarouge (IR)	143
3.5.4 Spectroscopie de fluorescence des rayons x	143
3.5.5 Spectroscopie Mössbauer	144
3.5.6 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et ICP/AES	145

	<u>Page</u>
3.5.7 Adsorption, surface spécifique et porosité (BET)	146
3.5.8 Résonance magnétique nucléaire de l'état solide	149
CHAPITRE 4. RESULTATS ET DISCUSSION	150
4.1 PURIFICATION DES ARGILES	150
4.1.1 Observations macroscopiques	150
4.1.2 Interprétations	151
4.2 CARACTERISATION DES ARGILES PURIFIEES	157
4.2.1 Diffraction des rayons-X (DRX)	157
4.2.1.1 Montmorillonite (SWy-1)	158
4.2.1.2 Hectorite (SHCa-1)	161
4.2.1.3 Les nontronites	164
4.2.1.3.1 NG-1	164
4.2.1.3.2 SWa-1	169
4.2.1.4 Conclusion	172
4.2.2 Analyses thermiques (ATG/ATD)	174
4.2.2.1 Montmorillonite (SWy-1)	174
4.2.2.2 Hectorite (SHCa-1)	177
4.2.2.3 Les nontronites	180
4.2.2.3.1 NG-1	180
4.2.2.3.2 SWa-1	181
4.2.2.4 Conclusion	183
4.2.3 Spectroscopie Infrarouge (IR)	184
4.2.4 Spectroscopie de fluorescence de rayons x	186
4.2.5 Spectroscopie Mössbauer	188

	<u>Page</u>
4.3 CARACTERISATION DES ARGILES MODIFIEES	194
4.3.1 ECHANGE CATIONIQUE ET INTERCALATION PAR LES SOLUTIONS FERRIQUES	194
4.3.1.1 Analyse par DRX et SAA	194
4.3.1.2 Etude comparative par DRX de l'effet de la calcination sur la NG-1 et la SHCa-1 intercalées	210
4.3.1.3 Etude comparative par MS de l'effet de la calcination sur la NG-1 et la SHCa-1 intercalées	220
4.3.1.4 Analyses des argiles intercalées par ATG/ATD	227
4.3.1.5 Mesure de l'adsorption, de la surface spécifique et de la porosité des argiles modifiées	233
4.3.2 INTERCALATION DE LA NG-1 PAR LE ZIRCONIUM	240
4.3.3 DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION SUR LA MODIFICATION DES ARGILES PAR LE FER (III) ET PAR LE ZIRCONIUM	248
4.3.4 GREFFAGE COVALENT DES ARGILES	254
4.3.4.1 Les argiles protonées (H-Argiles) et chlorées (Cl-Argiles)	256
4.3.4.1.1 Diffraction des rayons-X (DRX)	256
4.3.4.1.2 Spectroscopie Infrarouge (IR)	260
4.3.4.1.3 Analyses thermiques (ATG/ATD)	263
4.3.4.1.4 Analyse élémentaire du C et H des argiles	269
4.3.4.1.5 Analyse par XRF et ICP	271
4.3.4.1.6 RMN de ²⁹ Si et du ¹³ C	274, 276
4.3.4.1.7 Formules structurales proposées des Cl-argiles et SH-argiles	281

	<u>Page</u>
4.4 TESTS CATALYTIQUES	284
4.4.1 Hydratation des oléfines	284
4.4.2 Réduction de l'oxyde nitrique (NO _x)	289
4.5 ADSORPTION EN PHASE AQUEUSE	292
4.5.1 Analyse par ICP/AES de l'adsorption de cations divalents: Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , et Cd ²⁺	292
4.5.1.1 Adsorption par les argiles thiolées	292-305
4.5.1.2 Adsorption comparée de Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , et Cd ²⁺ par les argiles sodiques et thiolées	306
4.5.1.3 Adsorption comparée de Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , et Cd ²⁺ par l'hématite, les argiles intercalées par le fer et par leurs correspondants calcinés à 350 °C/3H et 600 °C/3H.	309
4.5.2 Etude de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption des cations	313
4.5.3 Adsorption compétitive des cations vis-à-vis des argiles thiolées	315
4.5.4 Effet de la régénération sur la capacité d'adsorption des argiles thiolées.	319
4.5.5 Conclusion	322
4.6 CONCLUSIONS GENERALES	323

BIBLIOGRAPHIE	330-338
APPENDICE A: Acronymes et abréviations utilisés	339
APPENDICE B: Explications des symboles	340-341
THESE, PUBLICATIONS ET CONFERENCES	342-343

LISTE DES FIGURES

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
1	Représentation schématique du plan de la recherche et de l'application environnementale possible des argiles.	8
2	Vue en plan des feuillets tétraédrique et octaédrique idéaux.	13
3	Formation des couches de types 2:1 et 1:1 par la combinaison des deux types de feuillets.	13
4	Représentation selon le plan (010) des structures des groupes majeurs des minéraux argileux.	18
5	Représentation schématique de la structure des smectites.	21
6	Distribution des sites cis (M2) et trans (M1) ainsi que des ions hydroxyles, dans un feuillet octaédrique idéal.	24
7	Répartitions des octaèdres suite à la substitution de R^{2+} et l'excès de charge anionique (-1/6).	24
8	Répartitions des tétraèdres suite à la substitution de R^{3+} et des oxygènes basaux porteurs de l'excès de charge (-1/4)	26

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
9	Structures de la couche de la montmorillonite vue le long de l'axe a: a) selon Hoffmann - Endel - Wilm - Marshall - Maegdefrau -Hendricks et b) selon Edelman et Favejee.	33
10	Résumé des principales méthodes et voies de la modification physico-chimique des argiles.	49
11 (fig. 10, d,e)	Représentation schématique détaillée de l'étaçonnage des argiles en couches de types 2:1	49
12	Structure du tétramère $[\text{Zr}(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$	59
13	Structure de l'ion Keggin $[\text{Al}_{13}\text{4}(\text{OH})_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{7+}$ selon Johansson.	61
14	Les différentes voies possibles de la polymérisation par liaisons entre dimers et/ou dimers et monomères dans la solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	63
15	Structures de l'hématite α ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et de la goéthite α ($\alpha\text{-FeOOH}$).	65
16	Représentation schématique de l'étaçonnage des argiles par l'ion Keggin.	70
17	Exemple d'intercalation: formation d'un composé à double sandwich entre le cobaltocène ($[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$) et le disulfite de tantale (TaS_2).	70

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
18	Spectroscopie Mössbauer du $^{57}_{26}\text{Fe}$	97
19	Principe de la spectroscopie Mössbauer	97
20	Classification des types d'isothermes en fonction de la nature de l'interaction adsorbat-adsorbat	100
21	Schémas des différents types de constitution particulière d'un corps finement divisé.	21
22	Représentation des différents types d'isothermes selon la classification BDDT ainsi que de celle en escalier.	106
23	Allure des isothermes d'adsorption en fonction de la porosité du solide.	115
24	Isotherme d'adsorption de type IV, obtenue avec un solide, à la fois, microporeux et mésoporeux: cas du charbon.	115
25	Diagramme schématique de "Inductively Coupled Plasma torch"	120
26	Séquence de pulsation pour la "MAS" et le " CP-MAS" RMN	124

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
27	Séquence de pulsation du déphasage dipolaire pour le ^{13}C "CP-MAS" RMN.	124
28	Schéma du dispositif expérimental pour l'expérience du BET.	148
29	Changements de couleur observés lors de la purification de la NG-1	154
30	Diffractogrammes des rayons-x de la montmorillonite SWY-1: a). brute (SWY-1B0), b). purifiée sous forme monoionique sodique (NaSWY-1B1) et calcinée au four à 300 °C pendant 3 heures (NaSWY-1B1C ₃₀₀).	160
31	Diffractogrammes des rayons-x de l'hectorite (SHCa-1): a). brute (SHCa-1B0), b). purifiée sous forme monoionique sodique (NaSHCa-1B1) et calcinée au four à 300 °C pendant 3 heures (NaSHCa-1B1C ₃₀₀).	163
32a	Influence de la purification sur le diffractogramme des rayons x de la NG-1B0 (nontronite brute)	165
32b	Diffractogrammes des rayons-x des différentes impuretés extraites de la NG-1, et identifiées comme étant le quartz, l'hématite et la goéthite.	165

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
32c	Diffractogrammes des rayons-x de la nontronite NG-1: purifiée sous forme sodique (NaNG-1B1), et calcinée au four à 300 °C pendant 3 heures (NaNG-1B1C ₃₀₀).	166
33a	Influence de la purification sur le diffractogramme des rayons-x de la nontronite SWa-1 brute (SWa-1B0). SWa-1B1 (purifiée non sodique).	170
33b	Diffractogrammes des rayons-x de la nontronite SWa-1: purifiée sodique (NaSWa-1B1) et calcinée au four à 300 °C pendant 3 heures (NaSWa-1B1C ₃₀₀).	171
34	Thermogravigrammes de la montmorillonite: a). brute (SWY-1B0) et b). purifiée (NaSWY-1B1)	176
35	Thermogravigrammes (TG) de l'hectorite: a). brute (SHCa-1B0) et b). purifiée (NaSHCa-1B1).	178
36	Thermogravigrammes de la nontronite NG-1: purifiée (NG-1B1)	180
37a	Thermogravigrammes de la nontronite SWa-1: a). brute (SWa-1B0) et b). purifiée (SWa-1B1)	182
37b	Fréquences de vibrations infrarouge propres aux quatre types de smectites	185

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
38	Spectres d'absorption Mössbauer, enregistrés à la température ambiante des échantillons a). NaNG-1B1L (séchée par lyophilisation) et b). NaNG-1B1E _t (séchée à l'étuve).	189
39	Spectre d'absorption Mössbauer à la température ambiante de la NaNG-1B1E _t après ajustement en considérant un seul doublet tétraédrique.	192
40	Spectre d'absorption Mössbauer à la température ambiante de la NaSHCa-1B1. Le spectre a été collecté sur une semaine.	193
41	Effet des traitements chimiques sur la structure de la NaNG-1B1.	196
42	Effet des traitements chimiques sur la structure de la NaSWa-1B1	197
43	Effet des traitements chimiques sur la structure de la NaSWY-1B1	198
44	Effet des traitements chimiques sur la structure de la NaSHCa-1B1	199
45	Diffractogramme des rayons x de la FeNG-1B1I ₂ V ₃ , obtenu à partir du surnageant de la solution aqueuse ferrique (OH ⁻ /Fe) vieille de trois mois.	202

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
46	Evolution de la valeur de la distance interlamellaire(d_{001}) en fonction de la nature et de la modification physico-chimique de quatre argiles de type smectite.	208
47	Evolution de la valeur de la distance interlamellaire (d_{001}) sous l'action de la calcination à 300 °C/3h, en fonction de la nature et de la modification physico-chimique de quatre argiles de type smectite.	209
48	Diffractogrammes des rayons-x montrant la transition de phase à l'hématite lors de la calcination de la FeNG-1B1I ₂ (séchée à 25 ⁰ C) à différentes températures 150, 300, 450 et 600 ⁰ C).	212
49	Diffractogrammes des rayons-x montrant la transition de phase à l'hématite lors de la calcination de la FeSHCa-1B1I ₂ (séchée à 25 ⁰ C) à différentes températures (150, 300, 450 et 600 ⁰ C).	213
50	Mise en évidence de la goéthite par utilisation de base de données. Diffractogrammes des rayons-x: (a) FeNG-1B1I ₂ séchée à 25 ⁰ C, (b), FeSHCa-1B1I ₂ séchée à 25 ⁰ C.	214
51	Mise en évidence de l'hématite par utilisation de base de données. Diffractogrammes des rayons-x: (a) FeNG-1B1I ₂ calcinée à 600 ⁰ C, (b), FeSHCa-1B1I ₂ calcinée à 600 ⁰ C.	215

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
52	Diffractogrammes des rayons-x du précipité de fer calciné à 600 °C/3h, de la FeNG-1B1I ₂ C ₆₀₀ , comparativement à celui de l'hématite pure commerciale.	216
53	Diffractogrammes des rayons-x de l'effet de la température de calcination sur la Fe ₁ NG-1B1E	218
54	Effet de la température de calcination sur la structure de la NaNG-1B1	219
55	Spectres Mössbauer montrant la transition de phase à l'hématite lors de la calcination de la FeNG-1B1I ₂ à différentes températures: 25, 150, 300, 450 et 600°C.	223
56	Spectres Mössbauer montrant la transition de phase à l'hématite lors de la calcination de la FeSHCa-1B1I ₂ à différentes températures: 25, 150, 300, 450 et 600°C.	224
57	Diffractogramme des rayons-x du précipité de fer séché à la température ambiante (a) et calciné à 600 °C pendant une nuit (b).	225
58	Spectre Mössbauer du précipité de fer de la solution ferrique (OH ⁻ /Fe = 2), vieille de trois mois. Le précipité de fer à été calciné à 600°C/3h.	226

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
59	Thermogravigrammes comparatifs des produits issus de l'échange cationique par la solution aqueuse 1M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	230
60	Thermogravigrammes comparatifs des produits issus de l'intercalation des argiles par la solution partiellement neutralisée de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$).	231
61	Thermogravigramme général du précipité de fer de la solution intercalante séché à $160\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$	232
62	Isothermes d'adsorption des différentes argiles sodiques.	236
63	Distribution de la taille des pores dans les différentes argiles sodiques	237
64	Isothermes d'adsorption des différentes argiles étançonnées par la solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$)	238
65	Distribution de la taille des pores dans les différentes argiles étançonnées par la solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$)	239

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
66	<p>Diffractogrammes des rayons-x de ZrNG-1B1Li₀ (NaNG-1B1 séchée par lyophilisation et étançonnée à 25 °C à l'aide de la solution de zirconium 0.1M non préalablement mise à reflux), ZrNG-1B1Li₀R (NG-1 séchée par lyophilisation et étançonnée à 100°C sous reflux à l'aide de la solution de zirconium 0.1M préalablement mise à reflux à 100 °C pendant 5 heures). ZrNG-1B1Li₀C₃₀₀ et ZrNG-1B1Li₀RC₃₀₀ représentent leur forme calcinée à 300 °C pendant 3h.</p>	244
67	<p>Diffractogrammes des rayons-x de la ZrNG-1B1E_tI₀ (NaNG-1B1 séchée à l'étuve à 60°C et étançonnée à 25 °C à l'aide de la solution de zirconium 0.1M non préalablement mise à reflux), ZrNG-1B1E_tI₀R (NaNG-1B1 séchée à l'étuve et étançonnée à 100°C sous reflux à l'aide de la solution de zirconium 0.1M préalablement mise à reflux à 100 °C pendant 5 heures), ZrNG-1B1E_tI₀C₃₀₀ et ZrNG-1B1E_tI₀RC₃₀₀ représentent leur forme calcinée à 300 °C pendant 3h.</p>	245
68	<p>Influence du vieillissement de 4 jours (ZrNG-1B1E_tI₀V_{4j}), de la solution aqueuse de zirconium 0.1M sur le diffractogramme des rayons x de la ZrNG-1B1E_tI₀R1. Le spectre de la ZrNG-1B1Li₀R a été introduit pour montrer la différence de profil du pic d₀₀₁ avec celui de la ZrNG-1B1E_tI₀R1.</p>	246

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
69a	Diffractogramme des rayons-x de la NaNG-1B1, traitée par une solution aqueuse basique 2M pendant 3h à 50 °C.	251
69b	Thermogravigramme de la NaNG-1B1, traitée par une solution aqueuse basique 2M pendant 3h à 50 °C.	251
70	Schéma montrant le mécanisme réactionnel du greffage, et de la fonctionnalisation des argiles, ainsi que de quelques types d'environnements ou sites envisageables de la silice	255
71 (a, b)	Diffractogrammes des rayons-x comparés des différentes argiles sous leurs formes protonés (H-argiles), chlorées (Cl-argiles) et thiolées (SH-argiles)	258, 259
72 (a, b)	Spectres IR des différentes argiles Chlorées (Cl-argiles), et thiolées (SH-argiles)	261, 262
73 (a, b)	Thermogravigrammes comparés des différentes argiles sous leurs formes protonées (H-argiles), chlorées (Cl-argiles) et thiolées (SH-argiles)	266, 267
74	Effet de la concentration du réactif sur les courbes ATG et ATD des argiles greffées: cas de la Cl-SWa-1	268
75 a-c	RMN de ²⁹ Si et du ¹³ C des Na-argiles, H-argiles, Cl-argiles et des SH-argiles	278, 279, 280

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
76	Spectres RMN du 3-(chloropropyl)triméthoxysilane dans CDCl_3 : a): ^{29}Si et b): ^{13}C	281
77	Hydratation du styrène et des dérivés du styrène par la FeNG-1B1E et la FeSWY-1B1E	286
78	Isothermes d'adsorption de types Langmuir, dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption par la SWa-1SH, de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} . . .	298
79	Isothermes d'adsorption de types Langmuir dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption par la SWy-1SH de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} . . .	300
80	Isothermes d'adsorption de types Langmuir dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption par la SHCa-1SH de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} . . .	302
81	Isothermes d'adsorption de types Langmuir dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption par la SH-SCa-3 de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} . . .	304
82	Isothermes d'adsorption de types Langmuir dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption de Cu^{2+} par les SH-argiles	305
83	Adsorption comparée de Zn^{2+} et de Cd^{2+} par les argiles sodiques (Na-argiles)et les thiolées (SH-argiles).	309

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
84	Adsorption comparée de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par l'hématite pure, les argiles intercalées par le fer, et leurs correspondants calcinées à 350 °C/3H et à 600 °C/3H.	313
85	Adsorption compétitive de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par les différentes argiles thiolées (SH-argiles)	318
86	Evolution du pH de la solution de mélange, indicative de l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par les SH-argiles. .	319
87	Applications effectives des argiles, et des argiles modifiées dans cette thèse et leur impact sur l'environnement	329

LISTE DES TABLEAUX

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
1	Classification des phyllosilicates hydratés	16
2	Vue d'ensemble de la classification des smectites naturelles et synthétiques.	30
3	Valeurs des paramètres Mössbauer des polymères issus de l'hydrolyse	67
4	Valeurs des paramètres Mössbauer des polymorphes de FeOOH déterminés entre 298 K et 4.2 K.	68
5	Classification des pores des solides en fonction de leur diamètre.	111
6	Valeurs des réflexions basales d_{001} (Å) dans les échantillons de la montmorillonite.	159
7	Valeurs des réflexions basales d_{001} (Å) dans les échantillons de l'hectorite.	162
8	Valeurs des réflexions basales d_{001} (Å) dans les échantillons de la nontronite NG-1.	168
9	Valeurs des réflexions basales d_{001} (Å) dans les échantillons de la nontronite SWa-1.	172

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
10	Pourcentage de perte de masse de la montmorillonite brute et purifiée, déterminé par ATG	175
11	Pourcentage de perte de poids de l'hectorite (SHCa-1) brute et purifiée déterminé par ATG	177
12	Pourcentage de perte de poids de la nontronite NG-1 purifiée déterminé par ATG	180
13	Pourcentage de perte de poids de la nontronite (SWa-1) brute et purifiée déterminé par ATG	181
14	Résultats de l'analyse par SAA des argiles sodiques	187
15	Résultats de l'analyse par absorption atomique des argiles modifiées par le fer (III)	204
16	Valeurs d_{001} des argiles obtenues par échange cationique au fer (III)	207
17	Valeurs d_{001} des argiles obtenues par intercalation à l'aide de la solution de fer (III) ($\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$)	207
18	Résultats de l'analyse de surface spécifique des échantillons parents et étançonnés par le fer, selon la méthode BET.	233

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
19	Valeurs des espacements basaux d_{001} des argiles intercalées par la solution 0.1M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	247
20	Analyse élémentaire de la teneur (%) en C et H des Na-argiles, H-argiles, Cl-argiles, et SH-argiles	270
21a	Résultats de l'analyse par XRF et ICP des H-Argiles	272
21b	Résultats de l'analyse par XRF et ICP des Cl-argiles.	272
21c	Résultats de l'analyse par XRF et ICP des SH-argiles.	273
22	Réduction de l'oxyde d'azote par la nontronite NG-1.	292
23	Résultats de l'analyse par ICP/AES de l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par la SH-SWa-1.	297
24	Résultats de l'analyse par ICP/AES de l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par la SH-SWy-1	299
25	Résultats de l'analyse par ICP/AES de l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par la SH-SHCa-1	301
26	Résultats de l'analyse par ICP/AES de l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par la SH-SCa-3	303

<u>Numéro</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
27	Capacités maximales d'adsorption (X_m mg/g) des adsorbants thiolés, dérivées des isothermes de Langmuir	306
28	Résultats de l'analyse par ICP/AES de l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par les argiles sodiques (Na-Argiles)	308
29	Résultats de l'analyse par ICP/AES de l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par l'hématite, les argiles intercalées par le fer et leurs correspondants étançonées à 350 °C/3H et à 600 °C/3H	312
30	Résultats de l'analyse par ICP/AES de l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par les argiles thiolées (SH-Argiles)	315
31	Résultats de l'analyse par ICP/AES de l'affinité adsorptive de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} vis-à-vis des argiles thiolées (SH-Argiles)	317
32	Résultats de l'analyse par XRF des adsorbants argileux thiolés saturés des différents cations et après leur régénération par traitement à l'HCl.	321
33	Résultats de l'analyse par ICP/AES de l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par les argiles thiolées régénérées	322

CHAPITRE 1.

INTRODUCTION

1.1 PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

1.1.1 Problématique

La conceptualisation et la réalisation d'études physico-chimiques, minéralogiques et technologiques des matériaux argileux dans les pays en voie de développement, géologiquement aussi bien pourvus de tels sites naturels, est un atout majeur pour le développement, comme cela est le cas au niveau de la recherche en Amérique et en Europe. La mise en valeur de ces matières premières locales si abondantes, présente un grand intérêt économique et social, à cause de leurs nombreuses applications potentielles (catalyse, séparation, construction, santé et environnement), dues non seulement à leurs variétés structurales, mais surtout à leurs propriétés physico-chimiques.

La valorisation des argiles par leurs modifications physico-chimiques et leurs utilisations comme catalyseurs et adsorbants a indubitablement des impacts positifs sur le développement, tant sur le plan économique que social et environnemental. Economique et social, car permettant de réaliser des économies de devises, de créer des emplois nouveaux (industrie ou laboratoire de transformation et d'étude) et

d'améliorer les conditions de vie des populations (synthèses de nouveaux produits chimiques utiles conformes aux réglementations environnementales, de matériaux réfractaires pouvant être utilisés dans la construction...). Cette revalorisation des argiles dans les pays en voie de développement constituera un complément à l'utilisation traditionnelle (poterie et rites religieux). Notons que la poterie est une activité qui constitue souvent la source principale de revenu de certaine famille au nord de la Côte d'Ivoire, par conséquent, la revalorisation devra tenir compte des impacts socio-économiques et culturels.

La valorisation des argiles, trouve son fondement dans la nouvelle législation environnementale selon l'Agence de la Protection Environnementale (EPA), qui impose la tendance totale vers une technologie propre, c'est-à-dire une technologie génératrice de moins de pollution et de déchets. En évitant de produire ou de créer des déchets, l'on veut réduire, sinon éviter leur gestion, donc leur traitement. Le recyclage et la séparation sont des solutions alternatives secondaires. Le traitement (incinération) des déchets et leur décharge sont parmi les solutions les moins désirables. **La technologie propre préconisée, peut trouver son accomplissement dans le développement de matériaux solides inorganiques à base d'argile comme catalyseurs et adsorbants. Pour ce faire, une étude systématique de leur comportement sous l'influence de diverses modifications physico-chimiques s'avère nécessaire.** En effet la substitution des méthodes traditionnelles basée sur la catalyse homogène de synthèse des produits organiques et inorganiques, par de nouvelles méthodes reposant sur la catalyse hétérogène, permettra la réduction des polluants, par élimination ou par minimisation

des sous-produits réactionnels à la source même de la production. Aussi, la synthèse d'adsorbants inorganiques nouveaux, par greffage covalent de composés solubles (catalyseur homogène) sur les surfaces inorganiques solides, permettra non seulement la réduction des polluants de natures organique (pesticides) et inorganique (métaux lourds), mais aussi, de réduire les coûts de séparation des phases en fin de processus.

Au niveau de la protection de l'environnement, cette recherche a donc sa raison d'être, car elle tient à apporter des solutions aux problèmes de pollutions des eaux, suite aux activités d'extraction minières et de productions industrielles. Comme les argiles sont susceptibles d'accepter ou de rejeter les espèces ioniques et moléculaires en suspensions dans les cours d'eau (échange cationique), leur modification physico-chimique efficace et de manière spécifique, comme dans cette recherche, peut leur conférer de meilleures qualités d'adsorbants pour la purification des eaux, réduisant ou éliminant la teneur en métaux lourds et en polluants organiques.

1.1.2 Objectifs

Dans une étude basée sur une méthodologie systémique, nous nous proposons d'étudier le comportement sous l'influence de modifications physico-chimiques (échanges ioniques, intercalation, étançonnage et greffage), de quatre types de smectites (phyllosilicates gonflants à structure de type 2:1), dont trois dioctaédriques, la NG-1 (nontronite de Hohen Hagen, Allemagne), la SWa-1 (nontronite de Grant County, Washington, USA) et la SWy-1 (montmorillonite de Wyoming, USA), et une trioctaédrique SHCa-1 (Hectorite de la Californie, USA). La NG-1 et la SWa-1 sont des argiles ferrugineuses alors que la SWy-1 et la SHCa-1 sont plutôt riches en aluminium et en magnésium (tableau 2, p. 30).

Suite à ces modifications physico-chimiques, c'est-à-dire par échange cationique, intercalation, étançonnage et par greffage, l'utilisation de techniques appropriées, nous permettra de tirer des informations sur leur comportement (par exemple réarrangement de leur structure, acidité/basicité, stabilité thermique, formation de nouvelles phases sous l'effet de la calcination, magnétisme, propriété catalytique). Finalement, en fonction de la nature de la modification, nous nous proposons, dans le cadre de la protection de l'environnement par le développement de technologie propre, de tester le potentiel d'utilisation de ces argiles modifiées en catalyse hétérogène dans la réaction d'hydratation des oléfines et la réduction du NO_x et comme adsorbants de métaux lourds.

En effet la synthèse industrielle des alcools par hydratation des oléfines se fait

par catalyse homogène occasionnant des contraintes environnementales sévères. Ces contraintes sont essentiellement dues d'une part à l'utilisation sous forme très concentrée d'acides (sulfurique, hétéropolyacides) qui sont corrosifs, toxiques et difficilement récupérables. Ceci occasionne des opérations répétées de distillation et de séparation coûteuses, en fin de réaction. D'autre part la complexité et la multiplicité des étapes réactionnelles sont importantes, compte tenu du caractère non sélectif (nombreux sous-produits) de ces catalyseurs.

La pollution atmosphérique liée aux activités humaines dans les zones urbaines est due à la production intensive d'oxydes d'azote, repris sous le terme général NO_x , est aujourd'hui une préoccupation mondiale, car ce sont des gaz à effet de serre, c'est-à-dire contribuant au réchauffement du globe. Ceci justifie l'activité de recherche intense pour le développement de catalyseurs solides pouvant réduire les NO_x en leurs éléments constitutifs selon la réaction: $2\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + x\text{O}_2$ (1). Les travaux scientifiques sur ce sujet sont abondants (la référence [157] en contient un nombre significatif) et beaucoup d'entre eux utilisent généralement le méthane [164] ou le propane [165-166] comme agents réducteurs. L'utilisation de ces hydrocarbures comme agents réducteurs dans une atmosphère oxydante réduit la sélectivité du procédé par la génération de CO_2 comme sous-produit additionnel. La décomposition du NO selon la réaction (1) est une meilleure approche de son élimination, et la réaction est thermodynamiquement favorisée sur un intervalle de température large, et ne requiert aucune présence d'agent réducteur, comme cela a été fait avec les hydroxyde à double couches ("LDH") [157]. Nous nous proposons dans cette

recherche, d'utiliser la nontronite NG-1 modifiée comme catalyseur pour la réduction du NO_x . Cette étude illustre la possibilité de la réduction catalytique du NO_x par les argiles modifiées en l'absence d'agent réducteur dans le milieu réactionnel.

Le suivi de la purification des argiles (processus préliminaire sine qua non de l'utilisation future de ces argiles), leurs modifications physico-chimiques par échange cationique, par intercalation et par étançonnage à l'aide de solution aqueuse de sels métalliques (par exemple $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et CrCl_3), le greffage de leur espace interlamellaire suivi de la fonctionnalisation du greffon (3-chloropropyltriméthoxysilane) par des chélates de métaux de transition à l'aide d'une réaction SN_2 , seront caractérisés par diverses techniques, telles que: la diffraction des rayons x (DRX) (pour la détermination de la distance interlamellaire d_{001} , la cristallinité et l'identification de nouvelles phases), la spectroscopie infrarouge (IR) (pour la mise en évidence des bandes de vibrations les plus importantes), la spectroscopie Mössbauer (SM) (pour la détermination de l'état de valence du fer, son site cristallographique, le suivi de la formation de phase d'oxyde de fer lors de la calcination des échantillons modifiés, ainsi que pour la caractérisation du précipité de fer de la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, de l'ordre magnétique...), l'analyse thermogravimétrique (ATG) (pour l'étude de la stabilité thermique des différents matériaux), la détermination de la surface et de la porosité (BET), l'absorption atomique (AA) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Le plan de notre recherche comprendra trois articulations en fonction de ces différents objectifs (fig.1). La première est la purification des argiles, la seconde est leur modification physico-chimique, et la troisième est leur utilisation future comme catalyseurs dans la réaction d'hydratation des oléfines et dans la réduction du NO_x , et finalement comme adsorbant dans des processus de séparation.

La finalisation de cette recherche devra permettre de contribuer à la compréhension des propriétés fondamentales et des comportements des matériaux argileux, et à leur utilisation et manipulation pour un environnement sain. La figure 1 représente de manière schématique l'ensemble des articulations qui constitue notre plan de recherche.

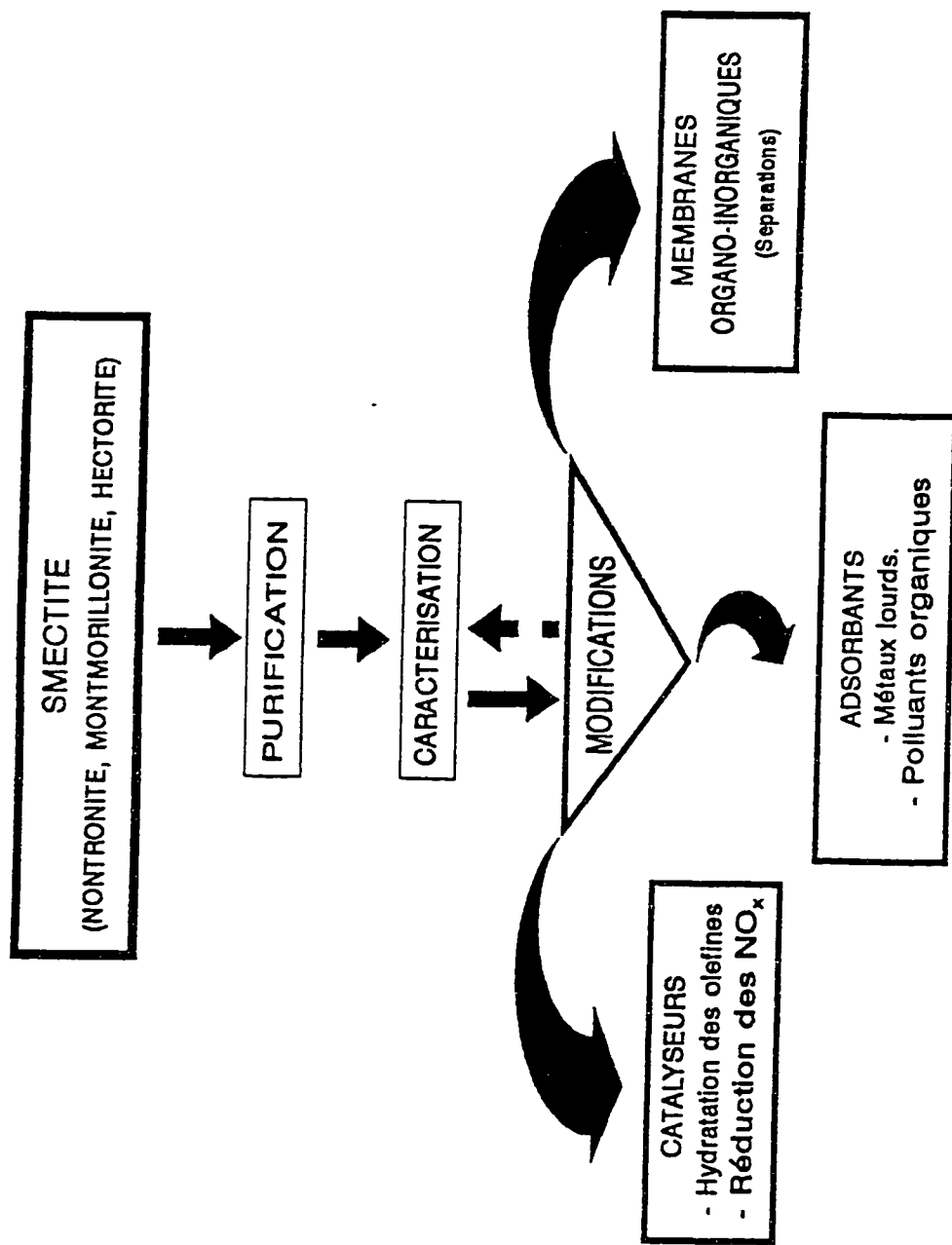


Fig.1: Représentation schématique du plan de la recherche et de l'application environnementale envisageable des argiles.

CHAPITRE 2.

REVUE DE LITTERATURE

2.1 LES ARGILES ET LES MINERAUX ARGILEUX

2.1.1 Les argiles

2.1.1.1 Généralités

Les argiles sont essentiellement des produits de désintégration et de décomposition chimique des roches ignées et de quelques types de roches métamorphiques. Qu'elles soient en quantité réduite ou importante, les argiles sont parmi les constituants majeurs des sols et des sédiments, et on les trouve dans la plupart des environnements naturels. Ce sont des matériaux de texture très fine, habituellement plastiques lorsqu'ils sont mouillés, durs et compacts lorsqu'ils sont secs. Les argiles sont constituées principalement de fines particules minérales et de mélange de matières organiques et/ou d'autres grains fins de minéraux (dont la taille des particules se situe au-dessus de 0.002 mm (2 microns)). La taille fine de ses particules et le caractère aplati de ses minéraux individuels, donne à l'argile une grande surface spécifique. La finesse de la taille des grains et d'autres propriétés physiques sont à la base du caractère gluant (collant) des argiles aussi bien que de leur plasticité lorsqu'elles sont mouillées. Ces différentes propriétés des argiles font qu'elles sont utilisées dans beaucoup d'applications industrielles.

2.1.2 Les minéraux argileux

2.1.2.1 Introduction

Les minéraux argileux sont produits par altération chimique (lessivage chimique causé par les eaux de pluies et de drainage) des minéraux des roches mères: feldspaths, minéraux ferromagnésiens (olivine, pyroxènes, amphiboles, micas). La stabilité (résistance à l'altération) varie en fonction de la nature du minéral. Par exemple pour les minéraux ferromagnésiens, cette stabilité est décroissante selon l'ordre suivant: muscovite > > > amphibole (ignée) > pyroxène > > olivine > biotite.

L'environnement géochimique, dans lequel on trouve ces minéraux, modifie leur composition et leur structure. Différents types de minéraux argileux se développent à partir des aluminosilicates parents et dépendent d'abord de l'environnement de dégradation. L'altération initiale est généralement modifiée par l'environnement géochimique postérieur. Ainsi, les feldspaths s'altèrent primordialement en montmorillonite parce que l'environnement initial d'altération est alcalin. Dans les climats secs, la montmorillonite est stable (comme dans les lits de bentonite Wyoming), mais avec le lessivage chimique et sous l'effet d'un climat humide et d'un bon drainage, la montmorillonite initiale se transforme d'abord en halloysite ($4H_2O$) et en kaolinite. Sous un lessivage poussé pendant un long temps, la kaolinite perd de la silice et donne la gibbsite.

Les principaux minéraux dans les argiles sont les phyllosilicates ou les silicates en couches, exceptés les palygorskites-sepiolite qui sont des groupes à chaînes de silicates. Les phyllosilicates sont construits à partir de la combinaison de deux unités structurales, c'est-à-dire, un tétraèdre d'oxygène-silice et un octaèdre d'hydroxyl-oxygène-aluminium. Notons cependant, que le magnésium et le fer peuvent être présents dans leur réseau en substituant à des degrés divers l'aluminium. Les alcalins et les éléments alcalino-terreux peuvent être aussi des constituants essentiels. **L'hydrogène est habituellement présent dans les minéraux argileux, à l'intérieur de la structure et adsorbé à la surface sous forme d'hydroxyle et d'eau.** Ces diverses substitutions engendrent de grandes variations dans la composition chimique des phyllosilicates. D'où le besoin d'une classification de ces phyllosilicates, qui ont été subdivisés selon la nomenclature internationale de l'Association internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), en des groupes et en des sous groupes, en fonction de leur structure et de leur constitution chimique.

2.1.2.2 Groupes et sous groupes majeurs des minéraux argileux

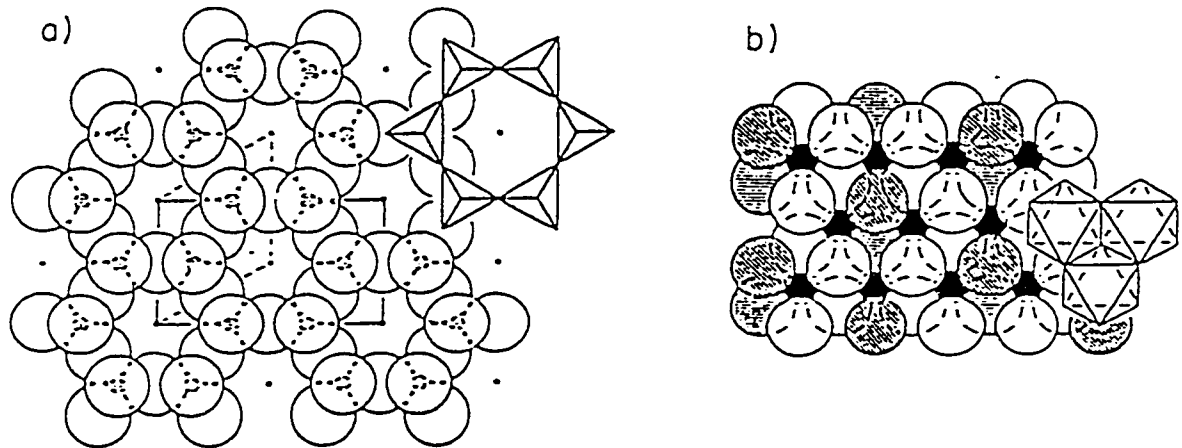
Tous les phyllosilicates sont bâtis à partir de couches de silice et/ou d'aluminium articulées. Ces couches sont constituées de deux types de feuillets.

- le premier type de feuillet est formé de cations T (tels que Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , et rarement Be^{3+} ou B^{3+}) en coordinations tétraédriques, d'où le nom de feuillet tétraédrique. Ce feuillet tétraédrique est continu, bidimensionnel, et de composition générale T_2O_5 . Dans ce feuillet, chaque tétraèdre partage trois de ses oxygènes (les

oxygènes basaux) avec trois autres tétraèdres qui lui est contigu, délimitant ainsi un réseau hexagonal (fig. 2a) [1, 2]. Le quatrième côté du tétraèdre (l'oxygène apical), pointe dans la direction du feuillet octaédrique adjacent.

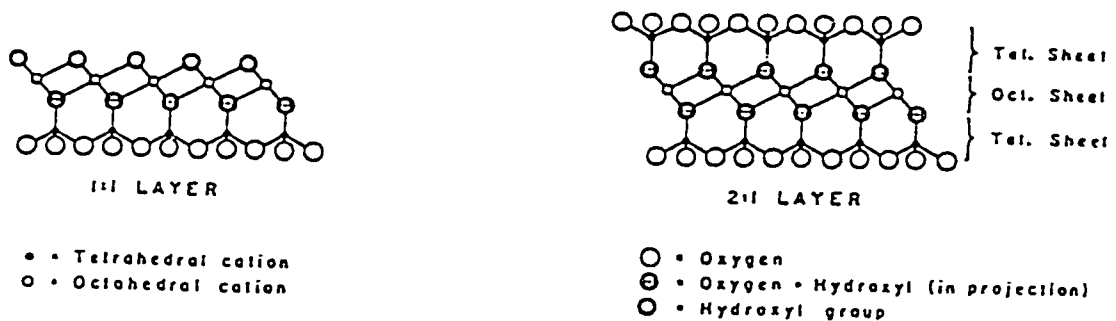
- dans le feuillet octaédrique, chaque octaèdre individuel est lié l'un à l'autre, de manière latérale, par partage de leurs côtés (fig. 2b) [1, 2]. Ce feuillet octaédrique est composé de cations Y, normalement, Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} , mais dans d'autres espèces on peut noter la présence des cations d'éléments tels que, Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu et Zn. Ces cations Y sont coordonnés de manière octaédrique aux oxygènes apicaux et aux groupements hydroxyles (OH) non partagés [3], constituant ainsi le plan commun de jonction entre les deux types de feuillets (tétraédrique et octaédrique).

Lorsqu'un feuillet octaédrique est lié à un feuillet tétraédrique, l'assemblage résultant est une couche dite de type 1:1 [1, 2], comme c'est le cas dans la kaolinite (fig. 3a) [1, 2]. Dans cette couche de type 1:1, le plan supérieur non partagé d'anions du feuillet octaédrique est essentiellement fait de groupements OH. Bien que des substitutions isomorphes entre cations peuvent avoir lieu dans chacun des feuillets, la couche 1:1 doit demeurer, cependant, électriquement neutre.



a). Vue en plan du feuillet tétraédrique idéal avec des cellules hexagonales (en pointillé) et orthogonales (ligne pleine). b). Feuillet octaédrique idéal avec les groupements OH du plan anionique inférieur (cercle en pointillé) ombré.

Fig. 2: Vue en plan des feuillets tétraédrique et octaédrique idéaux [2]



a: Couche de type 1:1

b: Couche de type 2:1

a) Couche de type 1:1. Les anions du plan supérieur (cercles pleins) sont entièrement des groupes OH. b) Couche de type 2:1. Les plans anioniques supérieur et inférieur ont la même composition.

Fig. 3: Combinaison des deux types de feuillets pour former les couches 1:1 et 2:1 [2].

Par contre, lorsqu'un feuillet octaédrique est lié à deux feuillets tétraédriques, et ceci, un de chaque côté, on a la **structure dite de type 2:1** [1, 2], comme c'est le cas dans le talc, la pyrophyllite (fig. 3b) et les **smectites (montmorillonite, hectorite, nontronite....)** [1, 2].

La liaison des deux feuillets n'est possible que si le feuillet tétraédrique supérieur est inversé de telle sorte que l'oxygène apical soit orienté vers le bas, permettant ainsi la liaison avec le feuillet octaédrique inférieur (fig. 3) [2]. **Chaque plan octaédrique anionique a ainsi la même composition en oxygène (O) et en hydroxyle (OH)**. La couche 2:1 doit être électrostatiquement neutre ou doit comporter un excès de charge négative. Tout excès de charge de couche est neutralisé par des matériaux interlamellaires, qui peuvent être des cations hydratés de métaux ou des cations organiques. L'assemblage total comprenant la couche et l'entrecouche est appelé l'unité structurale [1, 2], qui est en fait la maille élémentaire comprenant trois octaèdres. A cette unité structurale correspond une ou plusieurs formules chimiques.

La charge de la couche (x), est la charge négative nette par unité formulaire, pouvant exister sur une couche de type 2:1. Cette charge existe lorsque la charge anionique totale par unité formulaire, est supérieure à la charge cationique totale, présumant ainsi d'une ionisation complète. Une charge négative résulte des différentes situations suivantes [2]:

- la substitution de cations trivalents R^{3+} ou divalents R^{2+} par Si^{4+} en site tétraédrique,
- la substitution des cations monovalents R^{1+} ou divalents R^{2+} par R^{2+} ou R^{3+} ,

respectivement en coordination octaédrique,

- la présence de sites octaédriques vacants, de la déhydroxylation ou de la déprotonation.

Dans la plupart des minéraux argileux, des cations de types Y se trouvent dans les feuillets octaédriques. Dans ces feuillets, presque tous les sites octaédriques cationiques disponibles soit, sont principalement remplis de cations divalents tels que, Mg^{2+} et Fe^{2+} , soit, environ les 2/3 de tels sites sont occupés par des cations trivalents tels que, Al^{3+} et Fe^{3+} . Les premiers constituent les séries de **minéraux trioctaédriques** et les derniers les séries de **minéraux dioctaédriques**.

Les minéraux argileux sont classés en six principaux groupes en fonction de leur type de couche (1:1, 2:1) et d'entrecouche, ainsi que de la charge (x) par unité formulaire. D'autres subdivisions en sous-groupes sont faites en se basant sur les dérivés de types de feuillets octaédriques (dioctaédrique ou trioctaédrique), et sur les espèces ainsi que sur la composition chimique, ou même sur la géométrie de la superposition individuelle des couches et des entrecouches (tableau 1).

Tableau 1: Classification des phyllosilicates hydreux [1, 2]

Type de couche	Entrecouche	Groupe	Sous-groupe	Espèces
1:1	Sans ou H ₂ O seulement	Serpentine-kaolin x ~ 0	Serpentines	Chrisotile, lizardite amésite, berthierine ...
			Kaolins	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite.
	Sans	Talc-pyrophyllite x ~ 0	Talcs Pyrophyllites	Talc, willemseite Pyrophyllite, ferripyrophyllite.
	Cations hydratés échangeables	Smectites x ~ 0.2-0.6	Saponites	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite...
Montmorillonites			Montmorillonite, beidellite, nontronite...	
2:1	Cations hydratés échangeables	Vermiculite x ~ 0.6-0.9	Vermiculite(s) trioctaédrique Vermiculite(s) dioctaédrique	
	Cations non hydratés	Mica vrai x ~ 0.5-1.0	Micas vrai trioctaédrique Micas vrai dioctaédrique	Phlogopite, biotite, lépidotite, annite... Muscovite, illite, glaucosite, tobelite...
	Feuillet d'hydroxyle	Chlorites x variable	Chlorite trioctaédrique	Clinochlore, chamosite, nimite, pennantite....
			Chlorites dioctaédrique	Donbassite
			Chlorite di, trioctaédrique	Cokeite, sudoite

N.B.: x est la charge nette par unité formulaire.

La figure 4 est la représentation de ses six groupes majeurs. Nous avons respectivement sur cette figure:

1 - Le groupe kaolinite-serpentine, caractérisé par une couche de type 1:1 non chargée avec une distance de répétition de la maille unitaire de 7\AA lorsqu'il n'y a pas d'eau entre les couches, ou de 10\AA dans certaines variétés avec de l'eau interlamellaire.

2 - Le groupe pyrophyllite-talc avec une couche de type 2:1 non chargée.

3 - Le groupe des micas avec une unité de répétition de 10\AA

4 - Le groupe des chlorites avec une unité de répétition de 14\AA .

5 - Les smectites et les vermiculites avec des unités d'épaisseurs variables.

Les micas, chlorites, smectites et vermiculites ont tous une couche de type 2:1, renfermant des matériaux qui balancent (ou équilibrent) la charge négative portée par cette couche. Les micas ont des cations non hydratés entre les couches, les chlorites ont des feuillets hydroxyles dont l'entrecouche est positivement chargé, **les smectites et les vermiculites ont des cations dont le degré d'hydratation varie avec l'humidité.**

6 - Les palygorskites et les sépiolites sont des minéraux argileux fibreux de couches de type 2:1, et formés de rubans étroits. Ces rubans sont liés par leurs extrémités, formant ainsi un assemblage de canaux alternés qui sont occupés par des molécules d'eau, et reliés par du matériel aluminosilicate.

Pour la suite de cette étude nous nous intéresserons uniquement aux phyllosilicates hydratés de couche de type 2:1, du groupe des smectites, et plus particulièrement aux espèces montmorillonite, hectorite et nontronite. Ce sont ces trois espèces qui seront au centre de nos activités de recherche.

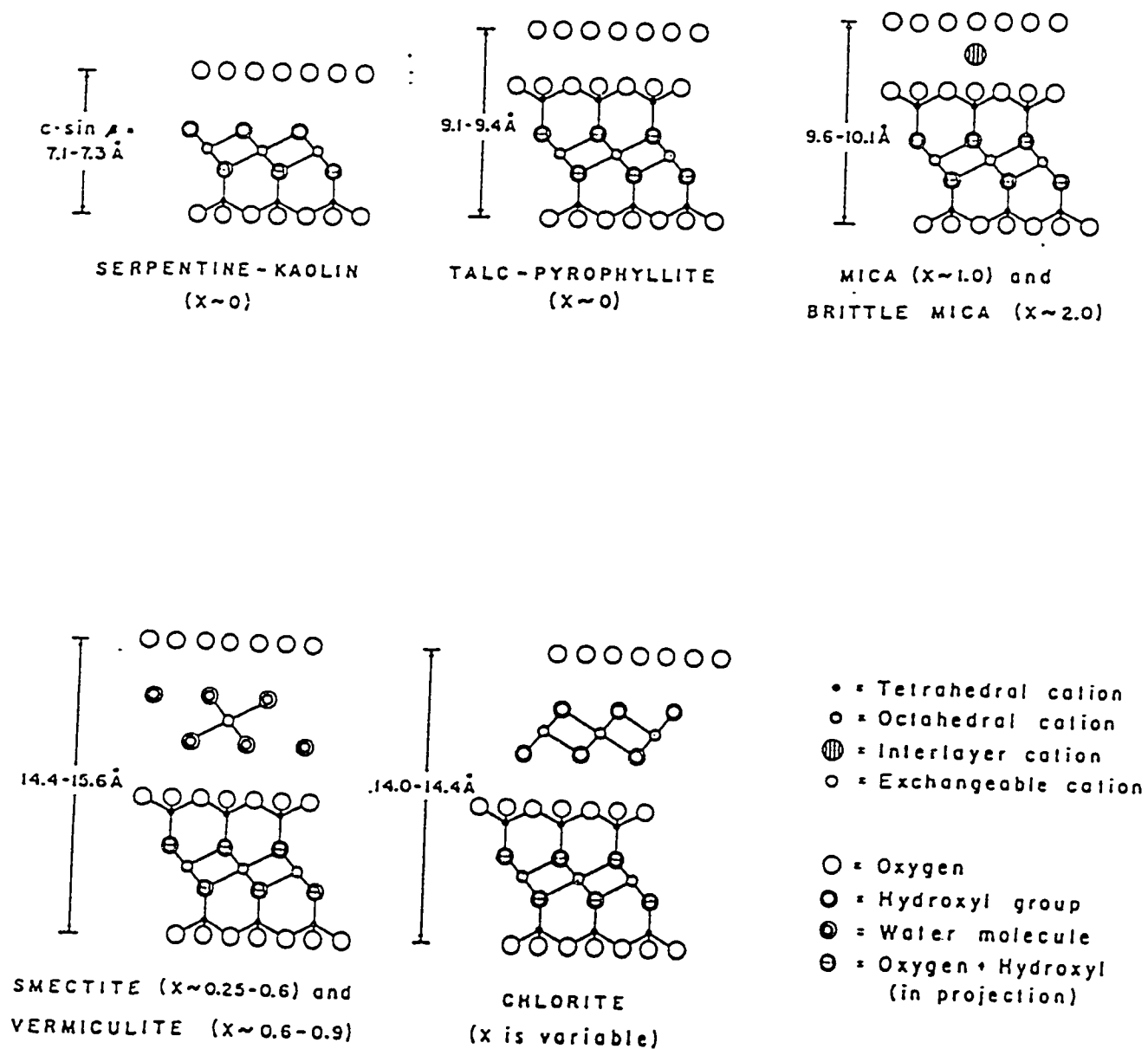


Figure 4. Représentation selon le plan (010) des structures des groupes majeurs des minéraux argileux [1, 2].

2.2 LES SMECTITES

2.2.1 Généralités

Le mot "smectite" dérive du grec "smectos", qui veut dire savon. Le premier minéral argileux décrit par Cronstedt en 1788 [4], sous le vocable de smectite est la saponite. Selon les minéralogistes, les smectites sont des silicates à couches de type 2:1, portant un excès de charge négative, et dont la structure est expansible [5]. Les smectites constituent la principale classe des argiles gonflantes ou tumescentes. Ces argiles sont caractérisées par des octaèdres d'alumine pris en sandwich entre des tétraèdres de silice (fig. 5).

Les différentes espèces de smectites se distinguent les unes des autres par le type de cation et de site que celui-ci occupe dans les couches de la charpente. Les formules idéales pour la montmorillonite et l'hectorite sont les suivantes ([7]:



* (OH)⁻ peut être substitué par F⁻

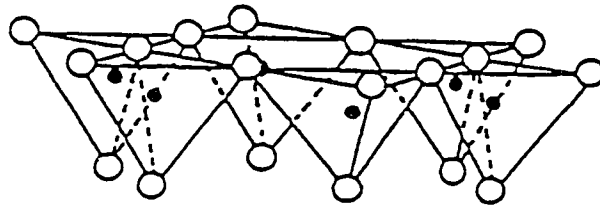
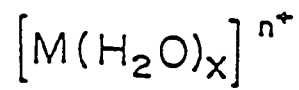
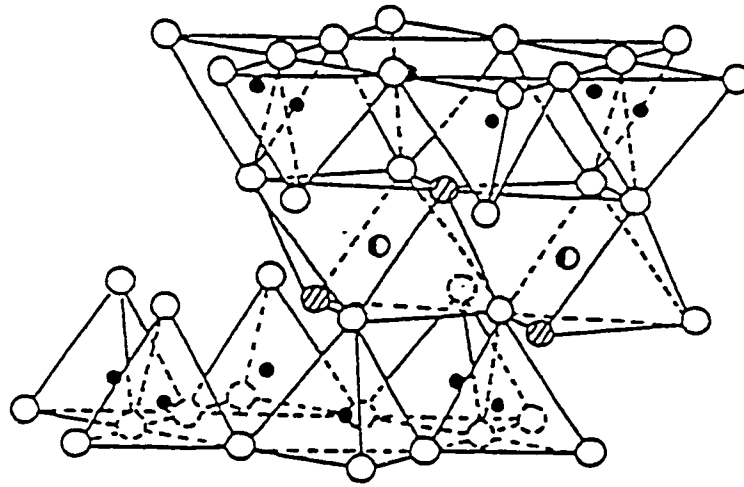
Les smectites présentent de remarquables propriétés (tumescente, échange ionique et intercalation) dues à la charge nette de leurs couches qui est relativement faible. Comme les cations sont lâchement retenus entre les couches, les smectites peuvent devenir tumescentes par absorption de solvant (alcool, eau). De même, l'échange ionique et l'intercalation de nombreuses espèces sont possible.

La capacité d'échange ionique CEI des argiles de type smectite se situe environ entre 50 et 150 meq/100g, valeur qui est faible comparativement à celles des résines divinylbenzène-styrène sulfonées (CEI ~ 500 meq/100g) ou de zirconium-phosphate,

$Z_r(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (660 meq/100g) [7]. Cette capacité d'échange ionique qui correspond à la quantité totale de cations échangeables, est généralement exprimée en milliequivalents par 100g d'argile sèche. La quantité totale de cations échangeables est déterminée par méthode analytique [14].

L'intercalation d'eau ou d'alcool dans les smectites les rend tumescentes. L'importance de cette tumescence dépend de la charge de la couche, des cations de l'entrecouche et de la nature de l'agent de tumescence [7]. Lorsque les forces d'hydratation des cations d'entrecouche sont fortes, et la charge de la couche faible, l'argile est susceptible de gonfler dans l'eau. Dans les conditions normales, les couches peuvent alors être séparées les unes des autres d'une centaine d'angström environ. Cette propriété de tumescence des smectites permet l'échange interlamellaire de larges complexes ioniques, d'où leur utilisation pour des activités catalytiques. **Notons que les réactions catalytiques dans lesquelles les smectites sont impliquées font appel à l'environnement immédiat de certains cations d'entrecouches.**

Les propriétés physico-chimiques, les comportements rhéologiques, et les diverses applications technologiques des smectites sont toutes reliées à la nature de sa composition ou de sa constitution structurale de base, c'est-à-dire les configurations de ses feuillets octaédrique et tétraédrique, ainsi que de son entrecouche. La compréhension de cette constitution de base est donc nécessaire pour l'utilisation future de ces matériaux dans quelque application que ce soit.



- : Ion en coordination octaédrique ● : Ion en coordination tétraédrique
 O: Oxygène ∅: Group OH

Figure 5. Représentation schématique de la structure des smectites [6].

2.2.2 Éléments structuraux de base des smectites

2.2.2.1 Feuillet octaédrique

Le feuillet octaédrique est composé de deux plans d'anions sphériques (O, OH) qui sont rangés de manière compacte en une séquence de type AB ou AC. L'arrangement selon la séquence de type AB génère trois sites octaédriques, et celui selon la séquence AC, des sites octaédriques de manière alternée. La principale caractéristique structurale de ces feuillets est liée à la répartition (rangement) des ions métalliques et des sites de vacances par rapport aux sites disponibles (structures dioctaédrique et triocataédrique) et aux distorsions qui existent dans leur configuration. Le feuillet octaédrique contient deux types de sites octaédriques désignés par M_1 et M_2 (deux sortes) selon une représentation par rapport à un miroir plan (m) (figure 6) [2]. Les sites octaédriques M_1 sont habituellement vacants dans les silicates de couches de type 2:1 dioctaédriques. La configuration des groupes hydroxyles autour des deux sites octaédriques (M_1 et M_2) est différente [2].

Les sites M_1 sont de configuration trans (les hydroxyles étant de part et d'autre du site M_1) et les sites M_2 sont de configuration cis (les hydroxyles étant situés du même côté du polyèdre de coordination de manière adjacente). Les sites M_1 seront alors désignés comme des sites trans ou des octaèdres trans (pour les octaèdres aux alentours), de même pour les sites M_2 on aura des sites cis et des octaèdres cis.

Soit une smectite dioctaédrique avec des sites trans vacants, et de composition octaédrique de $Al_{1.5}Mg_{0.5}$. Qu'elle est l'effet d'une substitution sur une telle smectite dioctaédrique ? L'effet est qu'en plus de la création de l'excès de charge, la substitution d'un cation divalent (R^{2+}) par un trivalent (R^{3+}) peut générer un super réseau (2a, b) comme représenté à la figure 7. Dans ce "super réseau", nous remarquons que la substitution des cations divalents (R^{2+}) dans les sites octaédriques M_2 , crée deux types d'environnements octaédriques de types trans dans ces smectites dioctaédriques. En effet le premier type d'environnement trans est formé par seulement la moitié des sites octaédriques vacants (M_1) qui sont entourés de quatre anions avec un excès de charge. Ces sites octaédriques vacants (M_1), deviennent ainsi des sites favorables pour la localisation des cations monovalents de rayons ioniques supérieurs à 0.8 \AA , et ce en fonction de la dimension de ces sites. Le reste de la moitié des sites trans M_1 constituant le second type d'environnement trans, forme un rang allongé dans la direction X et sont entourés par deux oxygènes avec un excès de charge [2].

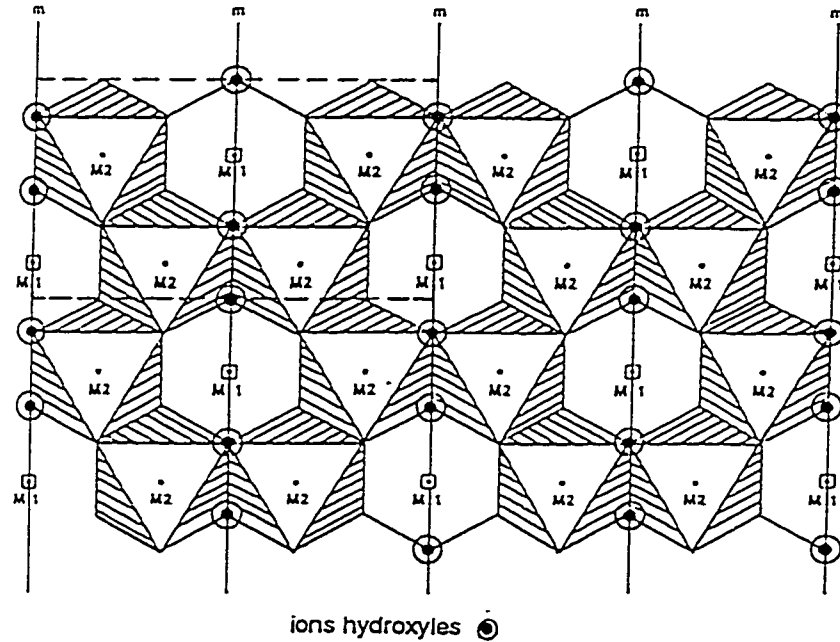


Figure 6: Distribution des sites cis (M2) et trans (M1), ainsi que des ions hydroxyles, dans un feuillet octaédrique idéal [2].

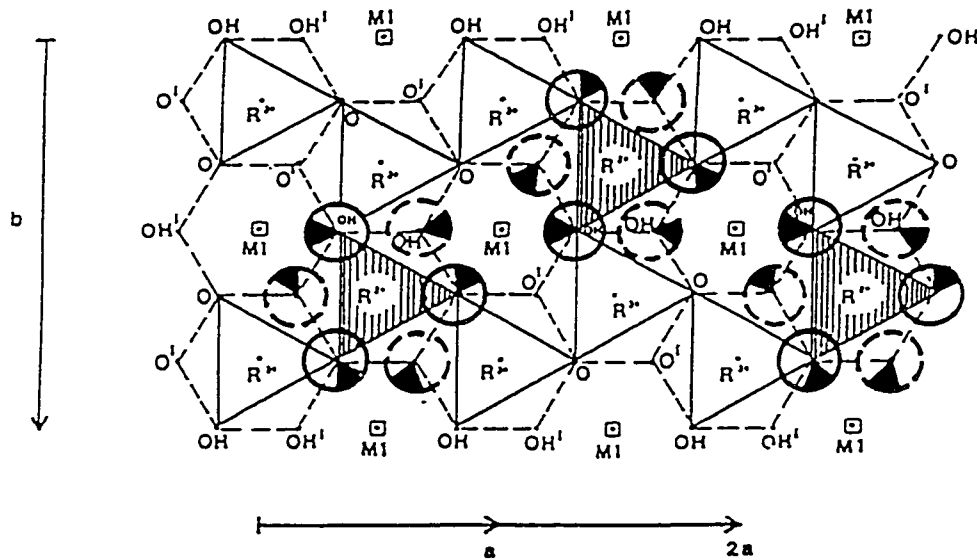


Figure 7: Répartitions des octaèdres suite à la substitution de R^{2+} (zones hachurées) et de l'excès de charge $(-1/6)$ anionique [2].

Les anions porteurs de l'excès de charge, au dessus du plan des sites du métal, sont représentés par des cercles en gras continus, et ceux au dessous de ce même plan, par des cercles en gras discontinus.

2.2.2.2 Feuillet tétraédrique

Les feuillets tétraédriques des smectites sont composés de six pièces d'anneaux hexagonaux de tétraèdres de silice, similaires à celles que l'on trouve dans les micas. Les tétraèdres sont reliés entre eux par des ponts oxygènes grâce aux oxygènes basaux (Ob) [2]. La substitution tétraédrique des ions R^{3+} pour des ions Si^{4+} crée un excès de charge sur les trois oxygènes basaux et sur un oxygène apical, avec une charge additionnelle de $-1/4$ sur chacun d'eux. Un tel tétraèdre apparaît $x/4$ fois, x étant la substitution tétraédrique de $(Si_{4-x} R_x^{3+})$. Pour un feuillet tétraédrique par exemple, de composition $x = 1/2$, 1 sur 8 des tétraèdres auront ces oxygènes avec l'excès de charge. Ceci peut conduire à un grand nombre de possibilités d'agencements des tétraèdres. Un exemple d'arrangement à petite échelle à titre explicatif est donné à la figure 8. Sur cette figure nous remarquons que l'agencement des tétraèdres génère un super réseau non centré de dimensions $2a \times b$. Cet agencement produit une distribution de charge sur les surfaces basales avec des excès de charges (localisés sur les triades d'oxygènes basaux) à une distance égale à b selon la direction \underline{Y} , et à une distance égale à a selon la direction \underline{X} . Les cations monovalents E^+ de l'entrecouche dans les cavités hexagonales forment des chaînes parallèles dans la direction \underline{Y} , et les rangs alternés de cavités hexagonales sont ainsi laissés vacants. Cette répartition des charges au niveau des couches des smectites affecte notablement la configuration de la région comprise entre les couches (la région de l'entrecouche). Cette entrecouche [2], ainsi que la disposition des différentes couches élémentaires [9], influencent la structure des smectites.

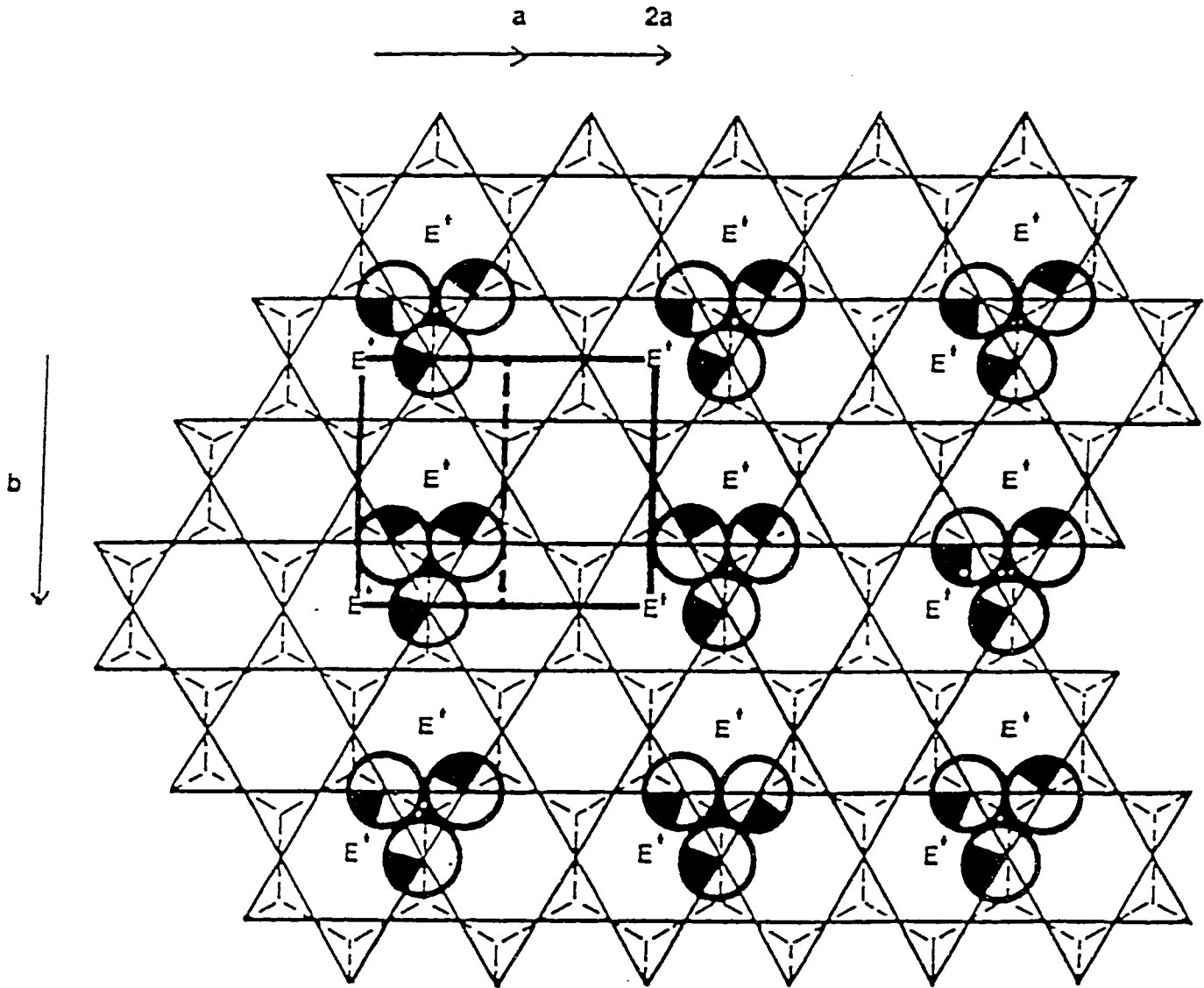


Figure 8: Répartitions des tétraèdres suite à la substitution de R^{3+} et des oxygènes basaux porteurs de l'excès de charge $(-1/4)$ [2].

E^+ représente les positions favorables des cations d'entrecouche.

2.2.2.3 L'entrecouche des smectites

Il est important de rappeler ici que l'entrecouche des smectites est le milieu qui est impliqué dans les réactions catalytiques, les phénomènes d'hydratation et de tumescence. C'est dans cette entrecouche qu'ont lieu toutes ces réactions, puisque sa structure n'est pas complexe et qu'elle est facilement maniable par rapport à celle des micas.

A l'intérieur de l'entrecouche, le nombre de cations est stoechiométriquement proportionnel à la charge nette de la couche. Bien que des cations de valences élevées puissent y être présents par l'intermédiaire de la substitution, cependant, les cations monovalent et divalent y sont plus communs. Pour une charge totale de couche de 0.5 par unité formulaire, les cations monovalents peuvent occuper la moitié des sites de l'entrecouche disponibles, alors que les divalents ne peuvent combler que le quart de ces sites [2]. Les sites favorables pour un cation d'entrecouche sans cortège d'hydratation sont représentés aux figures 7 (p. 24) et 8 (p. 26) pour des charges de sites octaédrique et tétraédrique. Si nous considérons la figure 8, nous remarquons qu'un tel arrangement des cations tétraédriques détermine deux sites très favorables aux cations d'entrecouche. Un de ces sites de l'entrecouche est situé au centre du triade d'oxygènes avec un excès de charge, correspondant en projection aux sites des cations R^{3+} . L'autre type de site est partiellement situé à l'intérieur des cavités hexagonales et proche des deux oxygènes basaux et d'un oxygène apical du tétraèdre suite à la substitution des ions R^{3+} .

Les cations monovalents de taille appropriée peuvent pénétrer dans les cavités hexagonales, se liant ainsi à une seule couche de la smectite. Alternativement, les cations monovalents trop larges pour pénétrer dans les cavités hexagonales, tels que le K^+ et Cs^+ , peuvent migrer vers une position située au dessus des cavités hexagonales, en établissant des liaisons avec deux oxygènes de la couche adjacente, assurant ainsi la cohésion entre les couches adjacentes.

En ce qui concerne les cations divalents compensateurs, nous retiendrons que la position la plus favorable est le centre de la triade d'oxygènes avec un excès de charges. Cependant, les cations divalents peuvent être aussi présents dans les cavités hexagonales, en étant coordonnés avec deux oxygènes chargés de chacune des couches adjacentes. Cette seconde structure est instable car elle ne génère qu'une seule charge négative totale à partir de quatre atomes d'oxygènes (chacun avec un excès de charge de $-1/4$) [2].

2.2.2.4 Classification des smectites

En fonction des caractéristiques structurales et de la composition chimique, les smectites peuvent être différenciées sur les bases suivantes [2]:

- La nature di ou trioctaédrique du feuillet octaédrique divise les smectites en sous groupes dioctaédrique et trioctaédrique,
- Les sources et les sites de l'excès de charge de couche: l'excès de charge relative

dans l'assemblage octaédrique (x_t) et tétraédrique (x_o),

- Les cations octaédriques prédominant,
- Dans certains cas des "proxy ions" dans des octaèdres comme le Mg^{2+} dans la montmorillonite et le Li^+ dans l'hectorite,

La charge totale de couches dans les smectites se situe entre 0.2 et 0.6 par unité $O_{10}(OH)_2$. Les smectites qui ont d'importantes charges de couches entre 0.5 et 0.6, ont des propriétés de tumescence et d'hydratation similaires aux vermiculites, et deviennent ainsi indiscernables de ces dernières. Dans ces circonstances, la limite de charge de couche de 0.6 semble être inappropriée à la caractérisation [2]. Lorsqu'on se situe dans l'intervalle de charge de couche entre 0.5 et 0.7, d'autres critères de caractérisation du minéral tels que la taille du cristallite, les phénomènes de paragenèses, et l'environnement du site géologique doivent être aussi pris en compte.

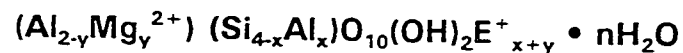
Tableau 2: Vue d'ensemble de la classification des smectites naturelles et synthétiques [2].

	SMECTITES DIOCTAEDRIQUES		SMECTITES TRIOCTAEDRIQUES	
Rapport entre les charges tétraédriques (x_t) et octaédriques (x_o)	Cation(s) octaédriques prédominant	Espèces de smectites	Cation(s) octaédriques prédominant	Espèces de smectites
$x_o/x_t > 1.0$ (charges octaédriques prédominant)	Al (R^{2+})*	montmorillonite	Mg Mg(Li)* AlMgLi seul ou mélange de métaux de transition	stevensite hectorite swinefordite smectites de métaux de transition à "défauts trioctaédriques"
$6x_t/x_o > 1.0$ (charges tétraédriques prédominant)	Al Fe ³⁺ Cr ³⁺ V ³⁺	beidellite nontronite volkonskoite vanadium smectite	Mg Fe ²⁺ Zn Co Mn seul ou mélange de métaux de transition	saponite saponite de fer sauconite cobalt smectite manganèse smectite smectites de métaux de transition trioc.

* substitutions octaédriques

2.2.3 Les smectites dioctaédriques

Les smectites dioctaédriques peuvent être subdivisées en deux variétés. Une variété riche en aluminium, représentée par la série montmorillonite-beidellite et une autre, riche en fer, représentée par la nontronite. La variété alumino-smectite dioctaédrique est représentée par la formule structurale suivante [2]:

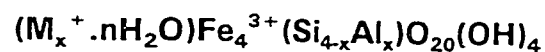


E^+ = Nombre de cations d'entrecouche

y = Substitution octaédrique, x = Substitution tétraédrique

La différence entre les espèces montmorillonite et beidellite réside dans l'importance de la nature (octaédrique ou tétraédrique) de la substitution. Les smectites dans lesquelles $y > x$ sont des montmorillonites alors que celles avec $y < x$ sont des beidellites [2]. Une quantité appréciable de cation trivalent, Fe^{3+} , apparaît souvent dans les sites octaédriques des alumino-smectites dioctaédriques, néanmoins la différence peut être établie entre les espèces nontronite et montmorillonite, beidellite (voir section 2.2.3.1.2).

La variété nontronite, riche en ion Fe^{3+} , est représenté par la formule [3]:



Cette formule structurale correspondrait à celle de la beidellite avec le remplacement de tout l'aluminium octaédrique du réseau.

2.2.3.1 Structures et variations morphologiques

2.2.3.1.1 Montmorillonite

Les montmorillonites sont des minéraux argileux très communs et sont présentes au niveau de plusieurs types de sols, de sédiments et de produits d'altération hydrothermique [10]. Ce sont les constituants principaux des roches connues sous le nom de bentonites [2, 10], qui proviennent de cendres volcaniques [14]. Soulignons ici qu'il existe deux types de montmorillonite, l'un avec la conformation dite de type Wyoming selon Hoffmann et col., et l'autre de type Cheto ayant la conformation décrite par Edelman et Favejee. La différence entre les deux structures vient du fait que chez le type Wyoming, 15 à 50 % de la charge totale est causée par des substitutions tétraédriques et comporte une charge de couche < 0.85 par unité formulaire $O_{20}(OH)_4$ [3]. Par contre chez le type Cheto, la charge négative de la couche proviendrait des groupements silanols à la surface de l'argile. Ce dernier type de structure, ne saurait expliquer la constance des charges négatives à des pH situés entre 3 et 5.5 chez ces smectites, car cela supposerait que les groupements silanols seraient très fortement acides [127]. Ainsi, la structure de la montmorillonite admise généralement est celle qui a été donnée par Hoffmann, Endel et Wilm [11], et qui a subi des modifications par Marshall [12], Maegdefrau et Hoffmann, et Hendricks [13]. Néanmoins, la structure de type Cheto retient un peu d'attention, du fait que les réactions d'intercalation, d'étañonnage [193] et de greffage des alcoxysilanes sont possibles à la surface des argiles et aussi dans leur espace interlamellaire grâce à la présence des groupes OH des tétraèdres de silice inversés [131, 136, 137].

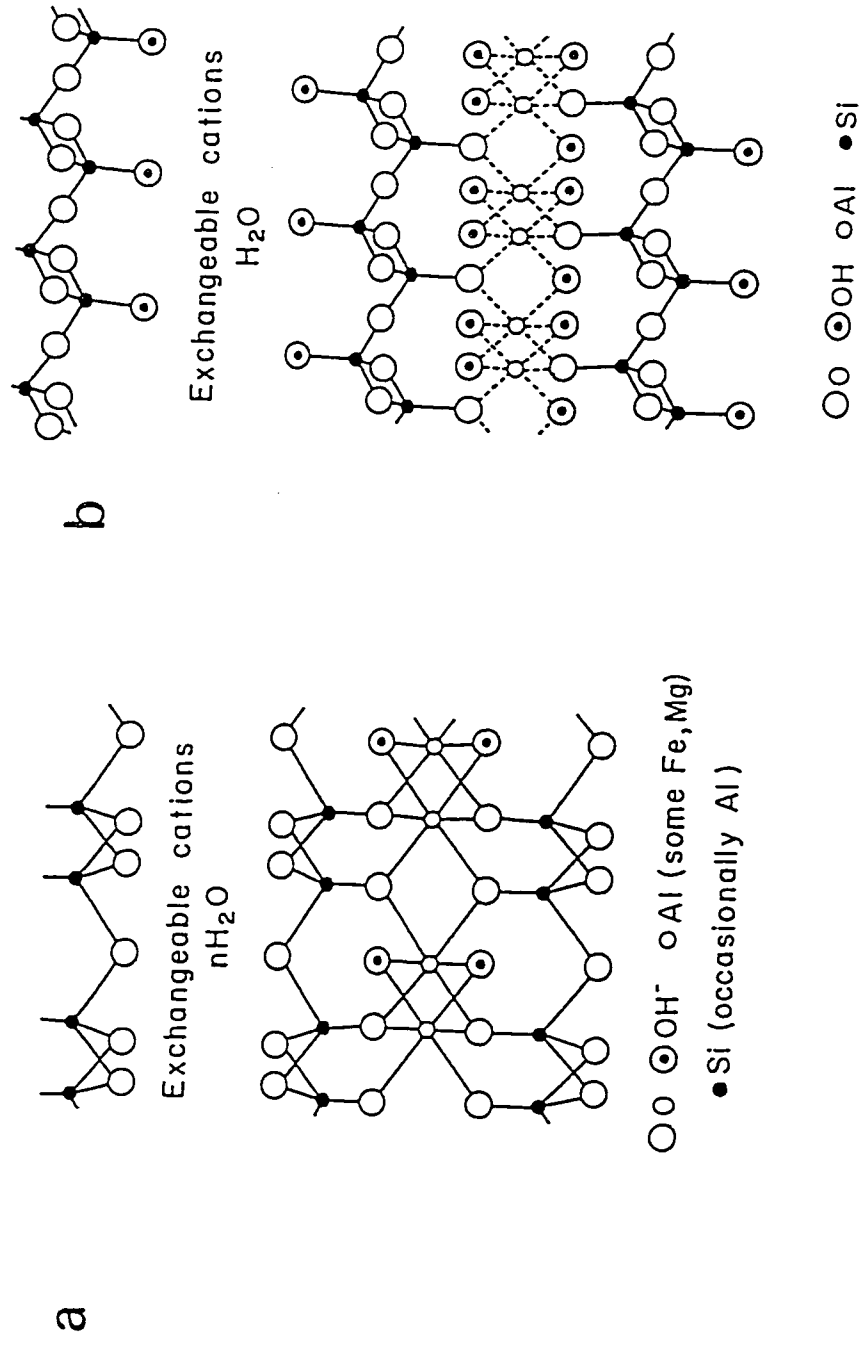


Figure 9: Structures de la couche de la montmorillonite vue le long de l'axe a: a). selon Hoffmann - Endel - Wilm - Marshall - Maegdefrau - Hendricks (1933) [11-13], et b). selon Edelman et Favajee (1940) [11-13].

Cette structure (figure 9a) de la montmorillonite dérive de celle de la pyrophyllite et du talc, par substitution de certains atomes par d'autres. Cependant la couche de la montmorillonite diffère de celle de la pyrophyllite par le fait que la substitution des cations Al^{3+} par d'autres cations (par exemple Mg^{2+} , Fe^{2+}) en positions octaédriques a toujours lieu, alors que celle de Si^{4+} par Al^{3+} dans le feuillet tétraédrique est moins fréquente et se fait de manière partielle. Comme nous l'avons dit plus haut, les atomes d'aluminium peuvent être aussi remplacés par le chrome, le zinc, le lithium... La petite taille de ces atomes leur permet d'occuper les sites des atomes de silice et d'aluminium. On parle alors de substitution isomorphe.

La conséquence de cette substitution isomorphe est la génération permanente d'un excès de charge négative sur les couches de la structure de la montmorillonite. Le déficit en charge positive est alors compensé par l'adsorption de cations échangeables, situés au hasard entre les couches superposées à l'intérieur du cristal ou sur sa surface externe (cations trop larges pour entrer à l'intérieur du cristal). Notons ici qu'en solution aqueuse, ces cations compensateurs à la surface du cristal, sont facilement échangeables par d'autres cations d'où leur nom de cations échangeables. La présence de tels cations échangeables (comme aussi les molécules d'eau présentes entre les couches), a pour conséquence d'augmenter légèrement l'espacement basal, comparativement à celui de la pyrophyllite, d'environ 0.47\AA ($9.13\text{\AA} - 9.6\text{\AA}$) pour de l'argile sèche, ou légèrement plus, lorsque les cations compensateurs sont larges [14]. Cette structure prend aussi en compte la présence de molécule

d'eau d'entre les couches. En effet lorsque la montmorillonite est en présence d'eau ou exposée à de la vapeur d'eau, les molécules d'eau pénètrent alors entre ses couches: c'est la tumescence (ou le gonflement) d'entrecouche ou encore la tumescence (intra)-cristalline. La tumescence d'entrecouche conduit à peu près à doubler le volume de l'argile sèche lorsque quatre couches de molécules d'eau sont adsorbées. Deux explications alternatives ont été données comme interprétation à ce phénomène [14].

- La première considère que les cations d'entrecouche dans la montmorillonite deviennent hydratés, et la quantité d'énergie d'hydratation ainsi mise en jeu est largement suffisante pour inhiber les forces d'attraction existantes entre les couches.

- La seconde par contre considère que les molécules d'eau viennent plutôt s'adsorber à la surface des oxygènes présents dans la structure pour former des ponts hydrogènes. Les forces d'attraction de type van der Waals entre les couches étant faibles à cause de leur distance d'espacement (cette distance est moins importante dans la pyrophyllite et le talc, ce qui fait que les forces d'attraction de types van der Waals sont très élevées pour une énergie d'hydratation de surface faible), en ce qui concerne la montmorillonite. Ceci favorise alors le gonflement de l'argile. Nous comprenons alors pourquoi la montmorillonite possède cette propriété de tumescence alors que la pyrophyllite et le talc ne se comportent pas de la sorte.

Il est aussi très important de considérer l'énergie électrostatique existante entre les couches chargées et les cations présents entre ces couches, pour l'évaluation totale des forces qui déterminent la séparation des couches sous l'effet de la tumescence de l'argile. En d'autres termes, l'influence de la densité de charge de surface et la nature des cations échangeables sur les propriétés d'hydratation des phyllosilicates de types 2:1 n'est pas du tout négligeable.

Notons toutefois que les types d'énergie impliqués dans ce processus de tumescence de l'entrecouche dépendent de certaines argiles et des espèces de cations présentes. Par exemple, dans certaines argiles et pour certains espèces de cations échangeables, l'hydratation ionique peut gouverner la tumescence, alors que pour d'autres argiles et d'autres espèces de cations, l'énergie d'hydratation de surface serait déterminante.

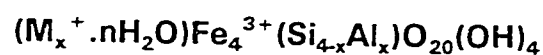
A l'instar des molécules d'eau, les montmorillonites peuvent aussi admettre des composés organiques polaires ou ioniques entre leurs couches. L'adsorption de ces composés organiques conduit aux complexes organo-montmorillonites. L'espacement basal de ces complexes dépend de la taille et de l'entassement des molécules organiques impliquées. Le changement de l'espacement basal causé par la formation de tels complexes est souvent utilisé pour détecter la présence de la montmorillonite dans les mélanges d'argiles naturelles [14].

2.2.3.1.2 Nontronite

La nontronite est décrite comme étant une argile "authigénique" très répandue dans les sédiments récents sous-marins. Elle apparaît aussi sous forme de précipitation hydrothermique à partir des saumures (solution saline concentrée) chaudes. C'est un produit commun de désagrégation et d'altération des roches basaltiques. On la trouve aussi souvent sous forme de dépôt, en association avec du fer de minerai de sédimentation.

Il a été établi par Eggleton [15], selon des études de rayons-x basées sur l'observation de cinq réflexions basales, qu'il existe cinq états d'hydratation dans la nontronite, conduisant à des épaisseurs de couches de 9.6, 12.2, 14.8, 15.2 et 17.4 Å, et d'autre part, qu'il existe une relation linéaire croissante entre les charges tétraédriques et le nombre de molécules d'eau dans la maille unitaire [2].

La nontronite comme nous l'avons mentionné plus haut, est une variété de smectite dioctaédrique riche en ion Fe^{3+} , et représentée par la formule idéale suivante [3]:



En fait, la dénomination nontronite est donnée à toute smectite dioctaédrique ayant des ions Fe^{3+} octaédrique > 3 par unité formulaire de $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Les

montmorillonites et les beidellites par contre ont des ions Fe^{3+} octaédrique < 1 [3]. Notons, cependant, que des compositions intermédiaires peuvent apparaître, ce qui empêche toute définition précise distinctive.

Pour des fins de descriptions pratiques, on peut soutenir le fait que la montmorillonite peut être différenciée des montmorillonites non-idéales, sur la base de leur température de déhydroxylation et de leur teneur en ion Fe^{3+} . La température de déhydroxylation de la montmorillonite se situe entre 600-700 °C et sa teneur en Fe^{3+} est inférieur à 0.5 par $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, alors que la montmorillonite non-idéale a une teneur en Fe^{3+} comprise entre 0.5 et 1.2, et sa déhydroxylation a lieu à une température proche de 600 °C. Les montmorillonites avec plus d'ion Fe^{3+} que celles décrites ci-dessus, sont dites des montmorillonites ferrugineuses, et le terme nontronite est attribué à celles qui ont une teneur en $\text{Fe}^{3+} > 3$ par unité formulaire de $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ [3].

2.2.4 Les smectites trioctaédriques

Trois subdivisions peuvent être faites en ce qui concerne les smectites trioctaédriques sur la base du type de cation du site octaédrique [2]:

- les smectites trioctaédriques avec des charges octaédriques prédominantes provenant de la substitution des sites magnésium par des cations monovalents Li^+ ou par la présence de défauts (vacances octaédriques). Ces types de smectites sont représentées dans la nature par la série hectorite-stevensite.

- les smectites trioctaédriques de métaux de transition. Elles sont synthétisées

au laboratoire. Ces smectites présentent des propriétés catalytiques intéressantes et possèdent un énorme potentiel pour de nouvelles applications technologiques. Les smectites à base de métaux de transition peuvent jouer un grand rôle dans les contrôles environnementaux [2]. Les smectites de ce groupe sont les seules à contenir des métaux de transition comme cations octaédriques prédominant.

- les smectites trioctaédriques ferromagnésiennes (saponite/ séries des saponites ferreuses) avec Mg^{2+} et Fe^{3+} comme cations octaédriques prédominant. Elles sont très répandues dans la nature, principalement comme minéraux argileux produits par l'altération des basaltes océaniques et continentales et d'autres matériaux basiques d'origine volcanique (pour de plus amples informations sur ces types de smectites, voir la référence [2]).

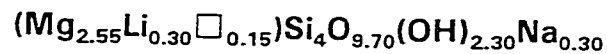
Notre étude comme déjà précisé, portera particulièrement sur l'hectorite.

2.2.4.1 Structures et variations morphologiques de l'hectorite

L'hectorite est une smectite peu commune en ce sens que, non seulement elle porte des substitutions de Mg^{2+} par Li^+ et $(OH)^-$ par F^- dans les feuillets tétraédriques, mais aussi, sa formation exige des conditions chimiques spéciales [2]. Elle apparaît sous forme de lamelles extrêmement minces mais bien définies, de longueur comprise entre 0.1 et 0.2 microns et de largeur de 500 Å à 0.2 microns. L'épaisseur des lamelles est très difficile à définir à cause du recouvrement de ses rebords par le métal. Notons aussi que de nombreuses impuretés de saponites

$((Mg_{2.88}Fe^{+3}{}_{.02}Fe^{2+}{}_{.02})(Si_{3.40}Al_{.60})O_{10}(OH)_2)$ [22]) ont été rencontrées dans l'hectorite.

C'est une argile de première importance à cause de sa grande viscosité et de ses propriétés rhéologiques. Elle à été synthétisée selon différentes méthodes [2], et sous sa forme commerciale synthétique, elle est connue sous le nom de laponite. La composition chimique de cette dernière est:



La laponite comporte à la fois des vacances et des substitutions de Li^+ dans le feuillet octaédrique. **Apparemment, la charge de couche est réduite par les groupes silanols Si-OH.** Nous remarquons que dans la structure du silicate, il n'existe pas d'aluminium. Ceci est du au fait que dans la structure primaire, contenant les ions Al^{3+} en position octaédrique, ont eu lieu des substitutions. Tous les ions Al^{3+} ont été substitués par des ions Li^+ et Mg^{2+} [23]. La charge de l'unité structurale provient de la substitution de Mg^{2+} par Li^+ .

Beaucoup de spécimens d'hectorite sont associés à de larges proportions de calcite et, dans certains cas, d'une quantité variable de dolomite. Cette présence de calcite sera mise en évidence lors de la purification de nos échantillons et sera discutée lors de nos analyses de thermogravimétrie.

Mise en contact avec l'eau l'hectorite forme un gel [21] et, cette propriété est utilisée dans les industries de cosmétiques et de peintures. On l'utilise aussi comme agent clarifiant des boissons.

2.3 PURIFICATION DES SMECTITES

Les caractéristiques fondamentales des matériaux sont mises en évidence en les libérant des ciments qui les englobent (calcaires en particulier) et des produits qui nuisent à leur bonne dispersion (calcaires et matières organiques) [16]. Pour ce faire, on leur fait subir certains traitements préalables: élimination des matières organiques et des carbonates, tamisage et défloculation. Cette purification des argiles et leur conversion en argile monoionique désirée peuvent se faire selon la procédure générale, ci-dessous [14, 16]:

- Si l'argile à utiliser contient des impuretés de matériaux organiques, elle devra primordialement être traitée par du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) concentré pendant un jour au moins, selon le besoin. L'excès du peroxyde est décomposé par chauffage modéré dans un bain-marie. L'argile, ainsi traitée, est dispersée dans de l'eau distillée ou désionisée sous une agitation vigoureuse pendant au moins une nuit. La concentration de l'argile devra être élevée autant que le permettent le contenant et l'agitation.

- La suspension argileuse concentrée obtenue est d'abord traitée par une solution de NaOH 0.1M (défloculant basique) jusqu'à un pH proche de 10 pour permettre la défloculation totale, puis par une solution de HCl (1M) jusqu'à un pH de 3.5 (mais pas inférieur à 2, ceci pourrait désorganiser partiellement certaines argiles

ferromagnésiennes) pour détruire les carbonates et les calcaires [16]. Cette opération est suivie de plusieurs lavages successifs avec une solution diluée de HCl à $\text{pH} = 3.5$. Le surnageant liquide limpide est toujours éliminé.

- Le lavage est répété cette fois-ci avec de l'eau désionisée comme précédemment, jusqu'à ce que l'argile demeure en suspension (la sédimentation par centrifugation devient presque incomplète) permettant ainsi la peptisation complète qui apparaît dès que la teneur en sel devient inférieure à la valeur de celle de la floculation. Notons que le lavage répété par de l'eau désionisée permet d'éliminer les ions chlorures (Cl^-), suite à la destruction des carbonates.

- Une agitation non destructive est alors nécessaire pour obtenir une bonne homogénéisation des suspensions défloculées. On utilisera alors un agitateur à renversement [16]. La solution est abandonnée ainsi pendant une nuit au moins, jusqu'à sédimentation complète des particules grossières.

- Après la décantation pendant au moins une nuit, les impuretés grossières de l'argile (au fond du contenant) sont alors éliminées après siphonnage du surnageant correspondant à l'argile peptisée. Cependant, les impuretés de même taille que les particules du minéral sont difficiles à éliminer. Elles peuvent être mises en évidence par microscopie électronique.

- Un autre traitement par HCl 1M est effectué sur la suspension argileuse ainsi obtenue jusqu'à un pH de 3.5, sans doute pour s'assurer de la destruction totale des calcaires et carbonates.

L'argile ainsi purifiée est prête à être convertie, en la forme ionique désirée, par exemple en la forme sodique, par échange ionique. Cette conversion peut se faire soit par contact avec des solutions aqueuses de l'espèce ionique à échanger, soit par l'intermédiaire de résines échangeuses. Dans nos travaux, nous utiliserons la première méthode pour convertir nos argiles.

- Une solution concentrée (1-2M) ou saturée de NaCl est ajoutée à la solution argileuse purifiée précédente. La floculation de l'argile est alors immédiate et la sédimentation est aisée.

- Le surnageant liquide contenant les ions qui étaient préalablement en position d'échange dans l'argile est siphonné et rejeté. Le traitement par NaCl est répété jusqu'à échange complet. Celui-ci est obtenu lorsque les ions qui étaient préalablement en position d'échange dans l'argile ne sont plus émis. Ce qui est mis en évidence par l'analyse du milieu où a lieu l'échange ionique par conductimétrie.

- Après avoir effectué cette conversion, la suspension argileuse est lavée de toute trace d'électrolyte par de l'eau désionisée, en répétant plusieurs fois le lavage, la décantation simple ou la centrifugation, et l'élimination du liquide surnageant. La fin de cette opération est déterminée soit par la mesure de la conductivité du surnageant, soit par simple addition de AgNO_3 (mise en évidence des ions chlorures). **Le lavage prolongé par de l'eau désionisée doit être couplé par un suivi régulier du pH de la suspension argileuse, qui peut décroître a cause du phénomène d'hydrolyse naissant.** La rapidité avec laquelle décroît le pH varie en fonction du type d'argile. L'hydrolyse des argiles est cependant évitée, en les lavant avec de l'alcool.

- Alternativement (ou par conjugaison avec le traitement précédent) la suspension argileuse pourrait être placée dans des sacs à dialyse, pour éliminer les électrolytes par diffusion de ceux-ci dans le milieu environnant. Cette dialyse s'étend sur plusieurs jours, et elle est interrompue lorsque l'on constate l'absence de toute trace d'ions Cl^- dans le milieu diffusant, en effectuant un test au nitrate d'argent. Il est important de souligner que la conversion des argiles sous la forme monoionique sodique, favorise l'incorporation dans l'argile de molécules polaires par rapport à la forme calcique (due à la différence d'énergie de solvatation entre les deux cations) [35]. Le chapitre consacré au phénomène d'intercalation des molécules, montrera que cette solvatation des cations interlamellaires par des molécules polaires (par exemple H_2O), permet leur remplacement par des molécules organiques telles que les éthers, les amines, le diméthylsulfoxyde etc...[35].

2.4 SYNTHÈSE DES SMECTITES

2.4.1 Généralités

Les smectites ont été synthétisées à des températures allant de 3°C jusqu'à 850°C, à partir, par exemple, de gels, d'oxydes ou de solutions [2]. Des poudres fines de minéraux et de roches ont été aussi soumises à des altérations hydrothermiques. La synthèse hydrothermique permet non seulement de déterminer la stabilité et la composition limite des smectites, mais aussi d'obtenir des matériaux très bien cristallisés, et ce, dans un court laps de temps. Cependant, les synthèses à basses températures se font sur des temps très longs, et les produits obtenus sont souvent moins bien cristallisés [2]. Les conditions de température (de 3°C à 850°C) et les matières premières utilisées permettent de simuler approximativement l'environnement géologique de sédimentation, dans lequel certaines smectites se forment. Trois méthodes de synthèse sont proposées: La coprécipitation de la silice avec des gels d'hydroxydes, l'utilisation d'agents organiques complexants pour accroître la solubilité de l'aluminium, et le contrôle des vitesses de réactions par l'augmentation de la température de la solution aqueuse en dessous de 100 °C sous pression [17].

2.4.2 La synthèse hydrothermique

Elle a pour but de mimer, de manière approximative, les conditions dans lesquelles se forment les argiles dans la nature. Cette synthèse s'effectue dans des autoclaves, en mélangeant des quantités connues de gels ou d'autres types de solides poudreux et d'eau. Comme la durée de la formation des argiles hydrothermiques par méthodes expérimentales est très courte par rapport à celle du processus naturel, cette difficulté est contournée en travaillant à des températures plus élevées que celles existant dans les systèmes naturels. Ceci permet alors de compenser les courtes durées de réaction par une augmentation considérable de leur vitesse. Quelques synthèses de smectites ont été décrites [2].

2.5 MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES

2.5.1 Introduction

Du fait des propriétés qu'elles peuvent conférer aux matériaux, des interactions qu'elles sont susceptibles d'avoir avec d'autres composés, et de leur réactivité particulière, les surfaces externes et internes des solides jouent un rôle important dans un grand nombre de domaines (catalyse, séparation, électrochimie, lubrification, corrosion, adhésion...). Aussi observe-t-on le développement d'un nombre croissant d'études visant à obtenir, par modification, des surfaces minérales ou organiques ayant des propriétés physiques ou chimiques particulières.

En ce qui concerne les argiles, différents procédés peuvent être mis en oeuvre pour atteindre les modifications recherchées [100]. Ces modifications physico-chimiques, conduisant à l'obtention de catalyseurs hétérogènes, d'absorbants et d'adsorbants, sont basées essentiellement sur leur propriété d'échange ionique, l'expansibilité de leur structure en couche, et sur la réactivité de leur groupement fonctionnel hydroxyl. Elles peuvent se faire selon six voies possibles mais non limitatives. La figure 10 illustre ces différentes voies.

- La première voie (a) consiste en l'intercalation de l'hydrate ionique métallique par simple réaction d'échange ionique en milieu aqueux. Ceci conduit à un catalyseur

acide de Bronsted, puisque la molécule d'eau coordonnée à l'ion métallique peut se dissocier pour donner un proton. Ceci dépend de la nature de l'ion métallique, de son pouvoir de polarisabilité, ainsi que du champ électrostatique existant entre les couches porteuses de charges négatives. La calcination en atmosphère inerte, libère le métal des molécules de coordination (ligands) dans l'entrecouche (b).

- En (c), il s'agit de l'immobilisation d'un complexe cationique métallique (différent de l'ion solvaté en a) entre les couches de l'argile par échange ionique, en milieu aqueux. L'entrecouche dans ce cas, est aussi de nature acide.

- En (e), nous avons les argiles en couches étagées ou en anglais " Pillared Layered Clay (PLC), qui sont d'une importance capitale par leurs propriétés de tamis moléculaires et dont la dimension des pores est ajustable. Elles sont obtenues en intercalant, dans une première étape, par échange ionique, un oligomère d'hydroxyde de cation métallique (d), et dans une seconde étape, par sa déshydratation sous l'effet de la calcination, on obtient alors des piliers d'oxyde du métal en question (e). Ces piliers maintiennent les couches écartées les unes des autres. On parle alors d'argiles à piliers.

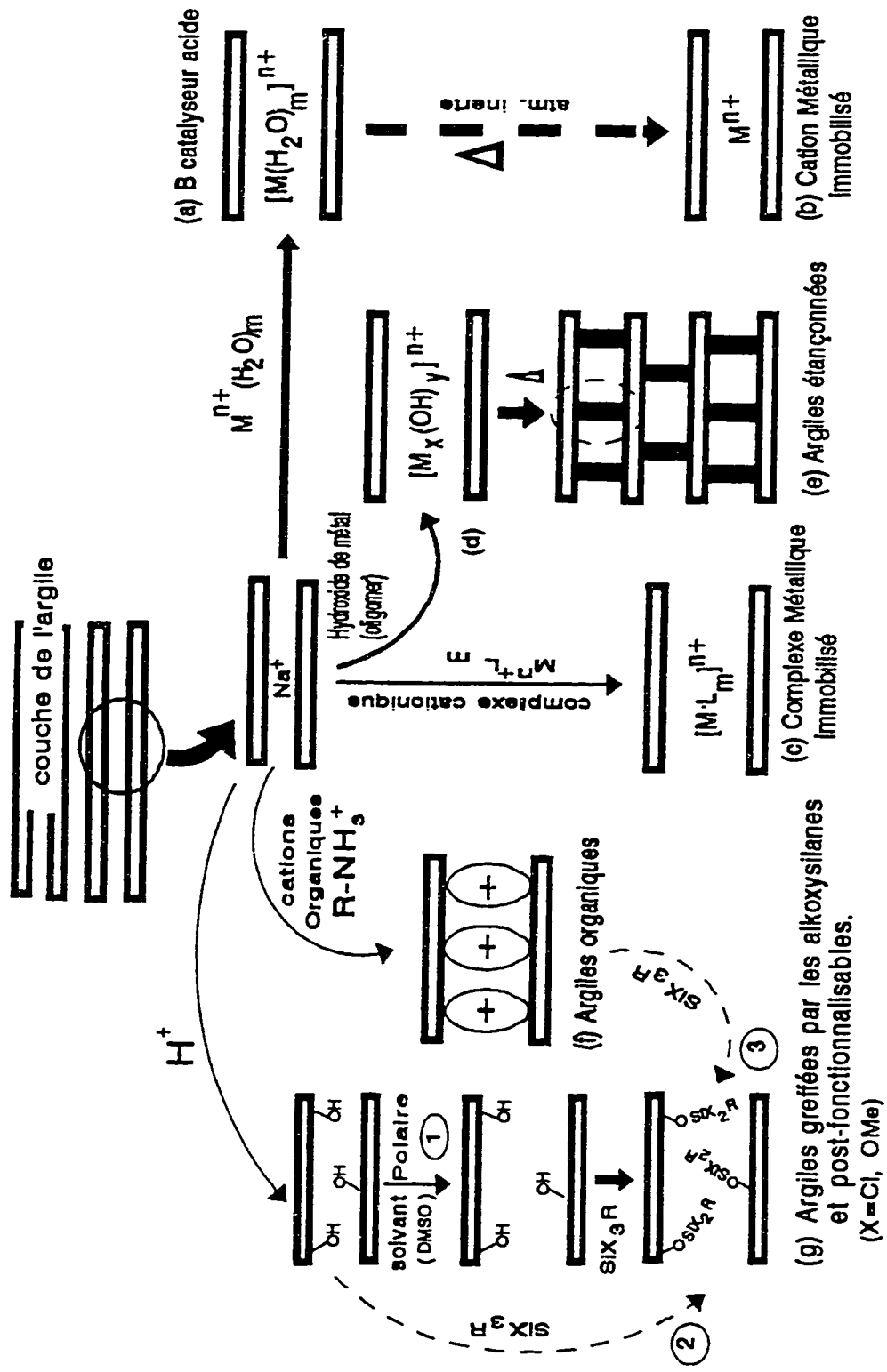


Fig. 10: Résumé des principales méthodes et voies de la modification physico-chimique des argiles

- En (f), nous avons l'intercalation par échange ionique des ions sodiums hydratés avec des cations organiques aminés aliphatiques. Cet échange conduit à la formation de dérivés organiques argileux ou d'argiles organiques à degré d'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique hydrocarbonée [128, 129, 130, 134]. Ces argiles organiques poreuses et hydrophobes, bien que thermiquement instables, peuvent être utilisées dans des procédés de séparations. Cet échange ionique des ions sodium par des sels d'amines entraîne l'expansion de l'espace interlamellaire au delà de la distance occupée par une monocouche d'eau obtenue après traitement avec HCl dilué (H-argiles). Ce gain d'expansion par rapport aux argiles protonées (H-argiles) est exploité pour permettre le greffage des silanols de l'espace interlamellaire des argiles organiques (voie 3), suivie de leur fonctionnalisation par substitution nucléophile. Notons ici que la présence de groupements hydroxyles (OH) à la surface, aux encoignures et à l'intérieur (due aux imperfections et irrégularités) des couches des argiles a été rapporté expérimentalement par méthylation et par dosage iodométrique [127, 135-140].

- Enfin, en (g), nous avons le greffage covalent des argiles par condensation des groupements silanols de leur surface à l'aide d'alkylalkoxychlorosilane, de chlorosilane... Ce greffage peut se faire selon la voie 1 pour les argiles de type non smectites et qui sont expansibles uniquement en présence de solvant très polaire [135-137], et la voie 2 pour les smectites gonflantes [138-140]. Notons que des groupements silanols sont induits dans ce cas par le traitement à l'HCl dilué (H-

argiles), augmentant ainsi la densité de ces groupements par rapport à celle des silanols préexistants, et donc augmentant la probabilité de leur greffage. L'argile peut ensuite être fonctionnalisée par des ligands spécifiques ou chélates, à l'aide de réactions de substitution nucléophiles [127, 128, 131, 132].

Le but de cette recherche est l'étude systématique de la modification physico-chimique d'argiles smectites gonflantes (montmorillonite, nontronite et hectorite) par les différentes voies (sauf la voie c) ci-dessus énumérées, leur caractérisation et leur utilisation comme catalyseur et adsorbant. Etant donné que cette modification est faite par différents procédés chimiques, la définition de ces procédés et des mécanismes qui y sont impliqués s'imposent.

2.5.2 Echange cationique

L'adsorption des cations par les phyllosilicates est un important processus rencontré dans beaucoup d'environnements géologiques impliquant l'eau, le sol, les sédiments, les systèmes hydrothermiques, les environnements métamorphiques, les sites d'enfouissements / rejet de déchets radioactifs, de métaux lourds et de polluants organiques. Cette adsorption des cations est influencée par une interaction complexe des facteurs suivants [141, 142]:

- la charge des couches de l'argile qui est due aux substitutions isomorphes dans les feuillets de l'aluminosilicate ou à la rupture de liaisons aux encoignures. Cette charge définit la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile.
- le type de cation de l'entrecoche et la nature du contre cation,
- la structure de l'argile (type 1:1 (Kaolinite), type 2:1 (smectite), dioctaédrique (montmorillonite et nontronite) et trioctaédrique (hectorite))
- le site d'adsorption du cation (tétraédrique, octaédrique, surface basale, sites interne de l'entrecoche et sites aux encoignures de l'entrecoche).

L'échange cationique est dit non-sélectif, si la concentration relative du cation (typiquement ceux ayant des énergies d'hydratation élevées tels que, Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+) adsorbé par l'argile est égale à sa concentration relative en solution. Dans l'adsorption sélective, certains cations (ceux avec des énergies d'hydratation

faibles tels que K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+) sont préférentiellement adsorbés par l'argile en solution. Ces cations adsorbés sont habituellement tenus fixement par l'argile contre tout remplacement (processus appelé la fixation). La fixation et la sélectivité des cations sont déterminés par l'interaction de deux forces: la force d'attraction du cation pour la couche d'hydratation d'eau (décrite par l'énergie d'hydratation du cation) et la force électrostatique d'attraction entre le cation et l'argile. Les larges cations monovalents (dont le plus large est le Cs^+) ont des énergies d'hydratation faibles, donnant lieu à une forte attraction électrostatique entre ces cations et l'argile, et par conséquent, leur adsorption préférentielle sur l'argile [141, 142]. Notons aussi que la capacité d'une argile à fixer de larges cations monovalents est directement reliée à l'aisance de l'affaissement de l'entrecouche, qui croît avec l'augmentation de la charge des couches, et la diminution de l'eau de l'entrecouche [142].

L'échange en phase aqueuse des cations interlamellaires (exemple le sodium, le calcium..) par les surfactants cationiques (sous forme de sels d'alkylammonium) tels que les ions n-alkylammonium, triméthyl alkylammonium, diméthyl dialkylammoniums et les ions alkylpyridinium, crée non seulement une porosité permanente dans l'argile mais change aussi la nature hydrophile de la surface de l'argile en une surface organohydrophile ou hydrophobe [129, 130, 134, 143, 144, 145]. Ces nouvelles propriétés induites, permettent l'utilisation de l'argile organique ainsi obtenue, comme adsorbants des molécules organiques non polaires en solutions [141, 143, 146, 147, 148, 149].

2.5.3 Intercalation et étançonnage

Le terme intercalation décrit l'insertion réversible d'une espèce chimique étrangère entre les structures lamellaires argileuse d'un hôte, avec rétention structurale configurationnelle de ce celui-ci [36]. Cette insertion conduit à la perturbation des propriétés géométrique, chimique, électronique et optique. Les liaisons entre l'hôte et l'espèce étrangère varient largement du type dipolaire van der Waals (pseudophysorption), au type métallique et ionique. L'espèce insérée ou intercalée peut souvent être échangée par d'autres espèces, par simple réaction d'échange ionique par immersion dans une solution aqueuse contenant le sel de l'espèce recherchée. **L'échange ionique apparaît comme un processus incontournable dans tout processus d'intercalation.** Durant cette réaction l'espèce étrangère diffuse dans l'espace interlamellaire de l'hôte qui devient ainsi expansible.

Cette propriété d'intercalation peut être mise à profit en ce qui concerne les argiles et les minéraux silicatés en couches (Magadiite, Kenyaite), qui ont été longtemps utilisés comme catalyseurs de craquages dans l'industrie du pétrole. Seulement, seule la surface externe des argiles était impliquée dans le craquage catalytique, étant donné que dans les conditions opératoires de température (haute température) du milieu réactionnel pour cette activité, les molécules ne pouvaient pas pénétrer à l'intérieur de leurs couches [7]. Certaines classes de molécules organiques telles que les amines, les ions alkyls ammonium [7], les complexes métalliques chélatés, et les cations métalliques hydroxylés polynucléaires [31], appelées

molécules étrangères, sont susceptibles de s'intercaler facilement entre les couches du composé hôte (l'argile), s'ils sont mis en contact en solution aqueuse. Des complexes argileux-organiques à structures poreuses ont été ainsi obtenus, mais la fraction organique était instable thermiquement [7]. Par exemple, l'alkylammonium se décompose aux environs de 250 °C, et les chélates de métaux en-dessous de 450 °C [31]. Ainsi, en 1974, Lussier, McGee et Vaughan [25], initièrent la synthèse d'argiles intercalées par des composés inorganiques, plus stable thermiquement [26], tels que les hydrates ioniques de métaux, les complexes ioniques de métaux ainsi que des oligomères cationiques hydroxylés de métaux. Notre étude portera sur l'intercalation de tels composés inorganiques.

Ces cations inorganiques, complexes métalliques ou piliers d'oxydes, thermiquement stables, et réticulés aux couches, rendent ainsi accessible la surface interne des argiles en y créant des espaces microporeux nécessaires à des activités catalytiques. L'argile ainsi étançonnée à structure bidimensionnelle, se comporte similairement aux zéolithes qui sont des aluminosilicates poreux à structure tridimensionnelle, et possédant des propriétés adsorptive, catalytique ainsi qu'une sélectivité de forme moléculaire (c'est-à-dire que ne pourront entrer ou sortir de leur pore ou cavité, que les molécules ayant des dimensions inférieures à ces ouvertures).

Le but, de l'étançonnement des argiles est donc de synthétiser de nouveaux matériaux à larges pores et qui sont hydrothermiquement stables. Pour ce faire, des

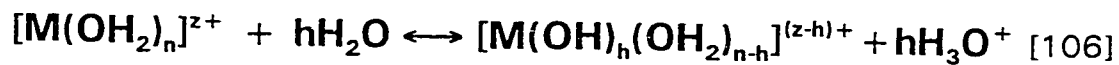
espèces inorganiques polymériques intercalées, susceptibles de former des oxydes de métaux par calcination, sont utilisées. Ces oxydes servent alors de piliers de soutien entre les couches des argiles en absence de tout autre support de tumescence comme les solvants. Les premières synthèses ont été faites à la fois, à partir d'oligomères de cation métallique hydroxylé, par exemple, de zirconium $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$ ou d'aluminium $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ [26, 27, 28], puis de cation polymérique de fer $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]_n$. Une brève revue de la chimie des solutions aqueuses de ces métaux est donc nécessaire à la compréhension du comportement des argiles, lorsque mises en présence de ces différentes espèces hydrolytiques.

2.5.3.1 Chimie des solutions aqueuses de Zr (IV), Al(III) et de Fe(III)

2.5.3.1.1 Généralités

Durant l'hydrolyse et la condensation des cations métalliques en solutions aqueuses, un des principaux problèmes vient du fait que l'eau se comporte en même temps comme solvant et comme ligand. Une variété d'espèces oligomériques est simultanément formées. Ces espèces sont en équilibre d'échange rapide et il est extrêmement difficile de prédire laquelle d'entre elles va nucléer la phase solide. Néanmoins le suivie de la formation de ces espèces est basé habituellement sur le pH. Des anions ou cations étrangers sont aussi, souvent ajoutés au milieu pour améliorer le processus d'hydrolyse et de polymérisation.

En solution aqueuse, les cations métalliques, M^{z+} , sont solvatés par les molécules d'eau. A cause du transfert d'électrons ayant lieu à l'intérieur du complexe $M-OH_2$, les molécules de coordinations (H_2O) deviennent très acides et une déprotonation spontanée a lieu suivant la réaction suivante:



En solution diluée, ceci conduit à toute une série d'espèces hydrolysées, allant des cations hydrinés, $[M(OH_2)_n]^{z+}$ aux "oxo-anions", $[MO_m]^{(2m-z)-}$. La nature chimique de ces espèces hydrolysées (ou fraction hydrolysée h), dépend de la charge du cation métallique et du pH de la solution aqueuse.

2.5.3.1.2 Intercalation par les hydroxydes de zirconium

En solution aqueuse et à pH faible (<1.5), le Zr(IV) engendre l'espèce $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ [106]. Cependant, les groupes OH ont des charges partielles négatives ($\delta_{\text{OH}} = 0.06$), ainsi, à moins que les solutions soient très diluées ($< 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$), des condensations surviennent via des olations, conduisant au tétramère cyclique $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ dont la structure (fig.12) a été déterminée par rayons-x [107] et par la RMN de l'état solide [108].

Une polymérisation additionnelle peut être obtenue en ajoutant une base aux solutions de Zr(IV). Ceci conduit à la formation d'un précipité gélatineux amorphe dont la structure est très proche de celle du zirconium tétragonal [106]. Le zirconium cristallin monoclinique hydraté ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peut être obtenu à pH faible (<1.5) lorsqu'une solution aqueuse de ZrOCl_2 est chauffée sous reflux. Les ions Cl^- sont libérés dans la solution et ne sont pas impliqués dans le processus de polymérisation [109]. Ils se comportent comme des contre-ions simultanément pour Na^+ et Zr(IV). La formation du $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à partir du précurseur tétramérique a été décrite par Clearfield [109]. L'olation conduit progressivement à la formation de feuillets de $[\text{Zr}(\text{OH})_4]_n$, pendant que la coordination originale de structure carrée du zirconium est changée en une coordination cubique. Les couches $[\text{Zr}(\text{OH})_4]_n$ forment ainsi des agrégats tridimensionnels de structure de type fluorite via des réactions d'oxolation.

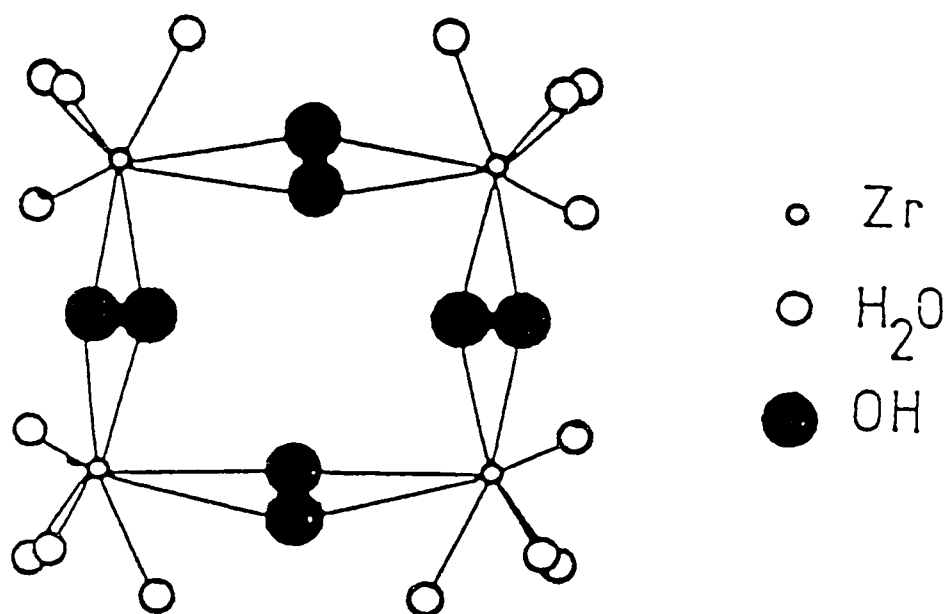


Fig. 12: Structure du tétramère $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ [108].

Les quatre ions Zr sont localisés aux sommets du carré légèrement déformé et sont liés les uns aux autres par des ponts OH au-dessus et en dessous du plan du carré.

2.5.3.1.3 Intercalation par les hydroxydes d'aluminium

En ce qui concerne particulièrement l'étaçonnage par l'aluminium, deux types de solutions ont été utilisées. Une solution molaire de chlorure d'aluminium à laquelle est ajoutée 2.3 moles de NaOH par mole de Al [26], et une autre solution commerciale (Reheis Chemical Co., Chlorhydrol) dans laquelle $\text{Al}(\text{OH})_3$ est dissoute dans une solution de trichlorure d'aluminium jusqu'à ce que le rapport OH/Al soit légèrement inférieur ou égal à 2.5. Notons que les deux solutions utilisées présentent des différences dans leur spectre RMN, mais il existe une espèce ionique polymérique qui est commune aux deux solutions, l'ion Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{7+}$ [101], dont la structure (fig.13) a été déterminée par diffraction des rayons-x. L'ion $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{+4}$ est contenu aussi dans ces solutions basiques de sels d'aluminium [102-104]. La taille de ce cation ($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{7+}$) est compatible avec la distance interlamellaire de 0.8 - 1.0 nm, observée dans les produits d'intercalation. L'existence de ces cations dans les solutions basiques de sels d'aluminium a été démontrée par étude de ^{27}Al -RMN par Akitt et collaborateurs [105].

Dans toutes les études d'étaçonnage, indépendamment de la solution d'aluminium utilisée, la distance interlamellaire des smectites augmente approximativement de 9.3 Å à 19 Å [26, 29, 35]. Ce résultat est en accord avec l'incorporation des ions Keggin. Des surfaces de l'ordre de 200 à 300 m²/g ont été obtenues avec les argiles étaçonnées [25, 30], ainsi que de nouveaux matériaux dont la structure est stable jusqu'à 700 °C [7].

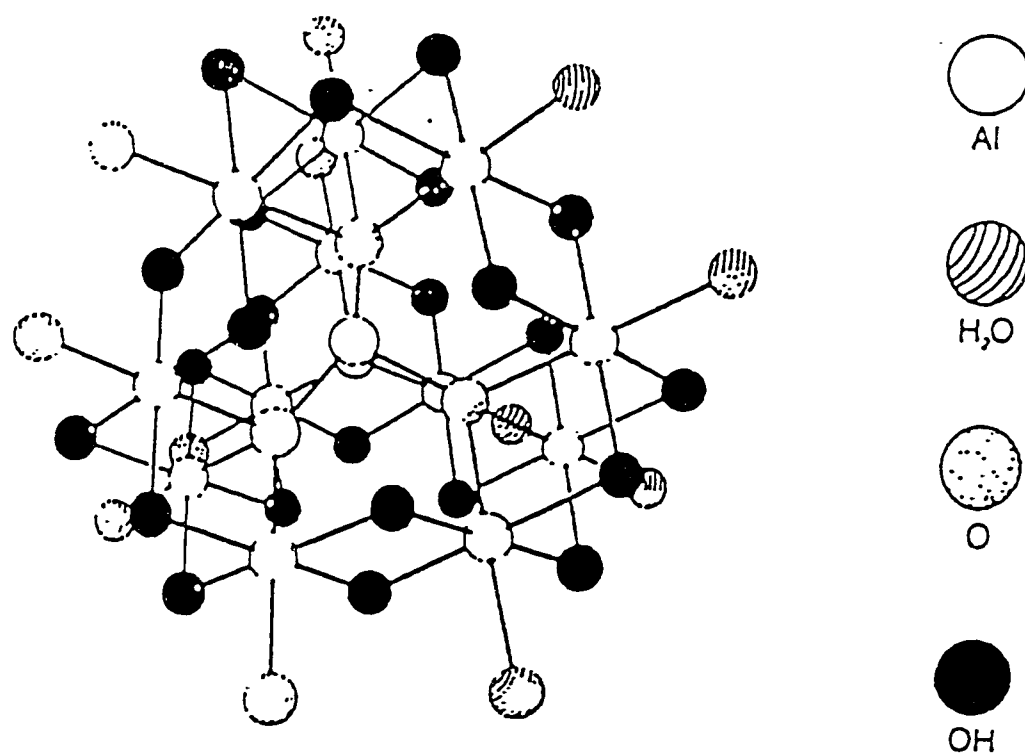
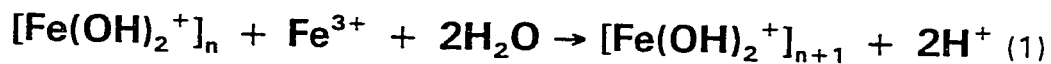


Fig.13: Structure de l'ion Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24} \cdot 12H_2O]^{7+}$ selon Johansson [103].

Structure symétrique bâtie d'un atome d'aluminium central coordonné de manière tétraédrique et entouré de 12 Al octaédriques.

2.5.3.1.4 Intercalation par les hydroxydes de fer

Les phases solides d'oxyde et d'oxyhydroxyde de fer sont en général des produits de dégradation des matériaux contenant du fer. Dans le processus de dégradation, le fer est initialement libéré pour former du Fe^{2+} aqueux et/ou des ions Fe^{3+} en solution. Dans les conditions appropriées de pH et d'oxydation, l'ion aqueux Fe^{2+} est facilement oxydé en ion Fe^{3+} ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) [124]. Les solutions aqueuses de Fe^{3+} produisent des cations polymériques de dimensions substantielles. La polymérisation des ions $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ commence à faible pH (< 1.5) et se propage par déprotonation des molécules de coordination d'eau (olation), pour donner des ions $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ et/ou $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, qui peuvent former des espèces dimériques, $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, que l'on abrège en écrivant $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ (fig.14) [124]. Notons que ce dimère est un important intermédiaire dans l'hydrolyse de Fe^{3+} , conduisant à des oxydes ou des oxyhydroxydes variés. Des groupements hydroxyles peuvent aussi être partants (oxolations). L'équation descriptive de ces faits est la suivante [110]:



Les réactions d'hydrolyse de Fe^{3+} peuvent conduire à des espèces polymériques (polycations) sphériques discrètes aussi larges que 30 Å de diamètre. En fonction du temps, ces polycations peuvent croître et engendrer finalement des précipités d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de fer [124] (fig.14).

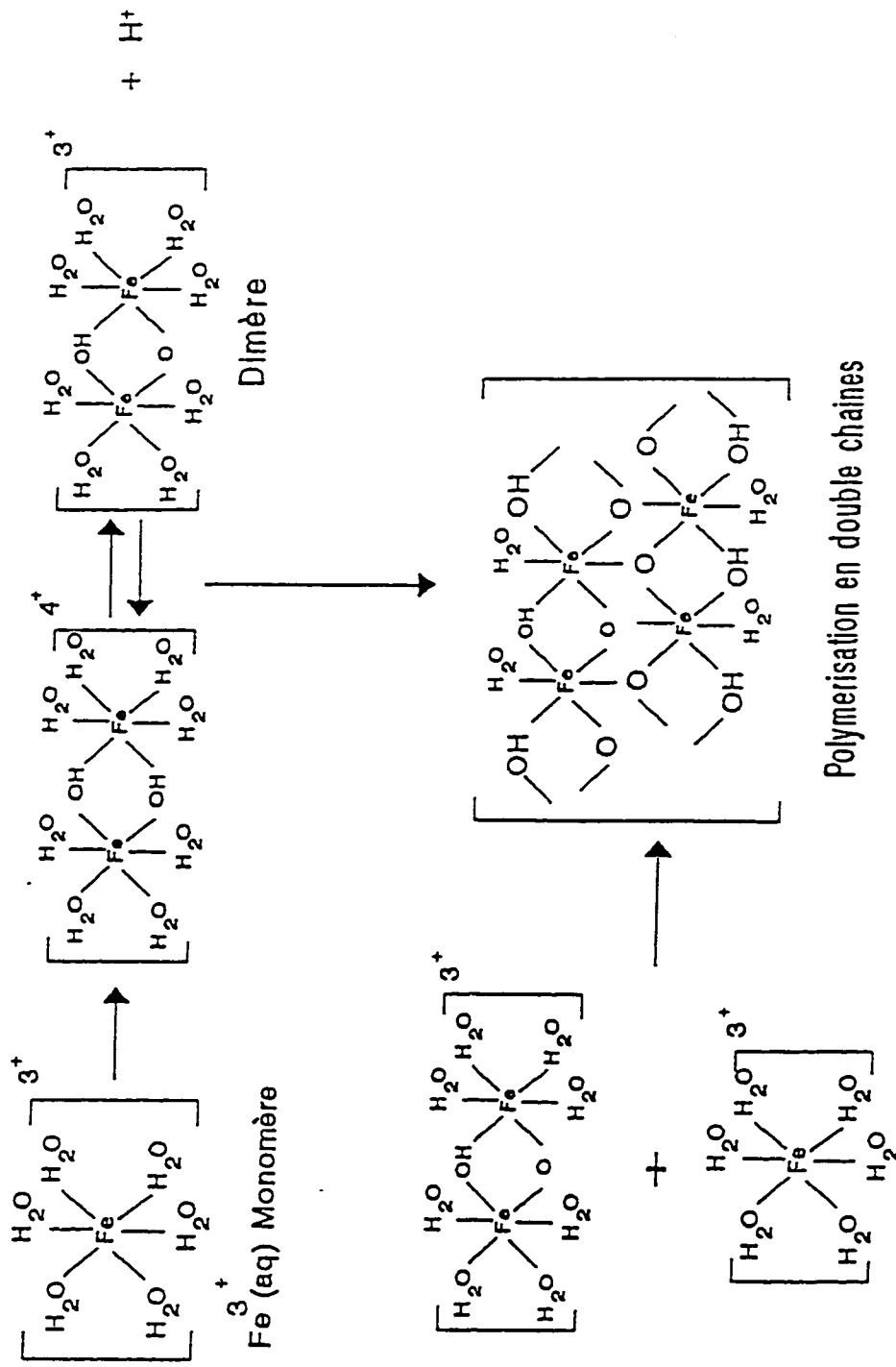


Fig. 14: Les différentes voies possibles de la polymérisation par la liaison entre dimères et/ou dimères et monomères dans la solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [124].

Le processus de polymérisation dépend du rapport base/métal, de la température et du pH. Notons que l'utilisation d'une base (ex. bicarbonate) a pour but de prévenir les fortes concentrations locales d'hydroxydes ainsi que la formation irréversible de précipité résultante, lors de l'addition directe de base forte aux solutions de fer. Soulignons aussi qu'il est notoire que les particules sphériques d'hématite (α - Fe_2O_3) (fig. 15a) sont obtenues lorsque l'on chauffe sous reflux les solutions aqueuses de FeCl_3 alors que des particules aciculaires sont plutôt obtenues avec $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en présence des ions phosphates [106]. La goéthite (α - FeOOH) est précipitée à partir de la solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ alors que l'akaganeite (β - FeOOH) est formée à partir de FeCl_3 . Etant donné que dans notre étude nous utiliserons la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ comme solution étançonnante, la présence de la goéthite α , si observée, serait alors considérée comme une impureté et sera mise en évidence par DRX. Sa structure est présentée à la figure 15b [124].

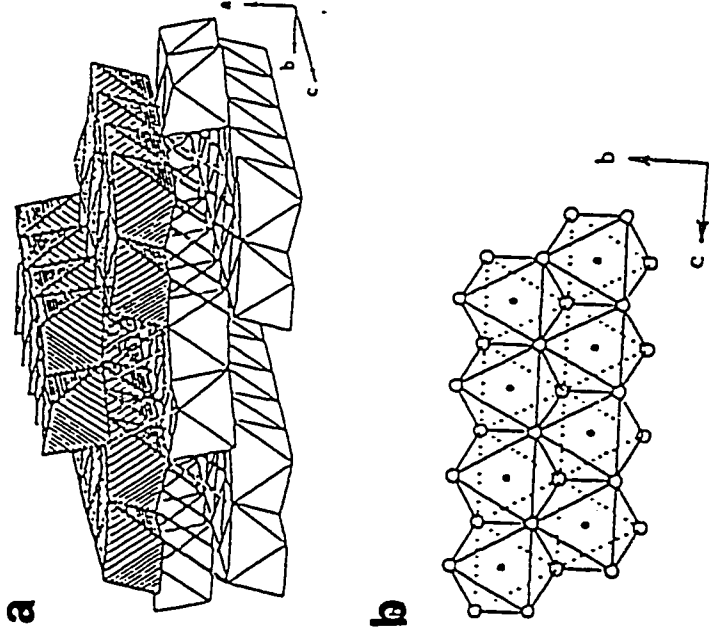


Fig. 15a: La structure de l'hématite α (α - Fe_2O_3): a). Vue de bas de l'axe hexagonal c, montrant les arrangements des octaédres et les ions Fe^{3+} centraux; Les triplets d'oxygènes sont montrés pour seulement deux des octaédres. b). Vue de bas de l'axe a, montrant la disposition compacte des oxygènes et l'arrangement des $\text{Fe}(\text{III})$ par paires alternées [124].

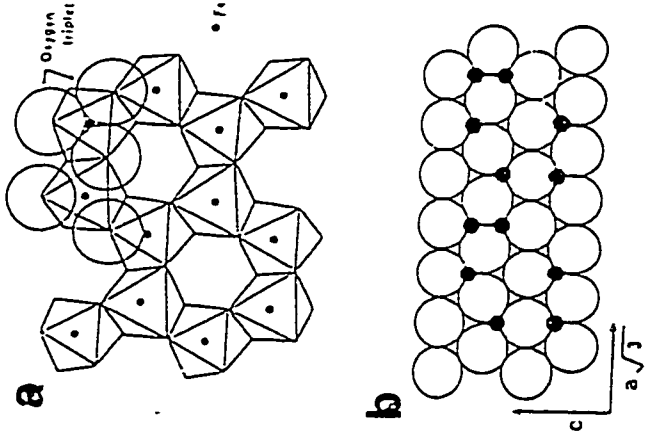


Fig. 15b: Structure de la goéthite α (α - FeOOH): a) Mode d'agencement entre elles des doubles chaînes d'octaédres de $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, par partage de sommets apicaux le long de l'axe c. Il existe aussi des liaisons hydrogènes (doubles lignes) à travers les cavités des tunnels. b) L'unité de la double chaîne des octaédres $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ [124].

Fig. 15: Structures de l'hématite et de la goéthite [124]

Comme le montre la figure 14, la solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO})_3$ est une solution complexe, compte tenu de la présence de plusieurs espèces hydrolytiques. Dans une étude [125] sur l'hydrolyse d'une solution aqueuse de nitrate de fer, des espèces de poids moléculaires variés y ont été isolées, et caractérisées directement par la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe , permettant ainsi d'élaborer un mécanisme selon lequel l'espèce dimérique peut se lier pour former l'oxyde ou l'oxyhydroxyde de fer. Cette étude est importante à souligner car elle nous permettra par la suite de comprendre le comportement hydrolytique de notre solution de fer, en vue d'identifier le ou les espèces impliquées dans la modification de nos argiles. Dans cette étude différentes fractions de poids moléculaires (PM), notamment de $\text{PM} < 500 \text{ k}$, $1\text{k}-10\text{k}$, $10\text{k}-20\text{k}$, $20\text{k}-50\text{k}$, $50\text{k}-100\text{k}$, $100\text{k}-300\text{k}$, et $> 300\text{k}$, ont été séparées en faisant passer la solution hydrolytique 0.1 M de $\text{Fe}(\text{NO})_3$ à travers un filtre ("Amicon diafilters"), suivie du séchage par lyophilisation des différents filtrats. Des fractions de filtrats de poids moléculaires $< 500\text{k}$ ont été abandonnées à l'hydrolyse pendant une certaine période avant d'être lyophilisées. Les résultats de cette étude sont consignés au tableau 3, qui donne les valeurs des paramètres Mössbauer des polymères issus de ces hydrolyses. Le tableau 4 quant à lui donne les valeurs des paramètres Mössbauer des différents polymorphes de FeOOH entre 298 K et 4.2 K .

Tableau: 3: Valeurs des paramètres Mössbauer des polymères issus de l'hydrolyse [125]

Fractions (PM)	Espèces*	Singulets/Doublets (298 K)		Sextuplets (78 K)		
		δ/Fe (mm- /s)	ΔE_Q (mm/s)	δ/Fe (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)
1k-10k	P	0.37 (1) 0.36 (2)	0.51 (1) 0.84 (1)			
50k-100k	P + G	0.37 (1) 0.36 (2)	0.51 (1) 0.88 (1)	0.4 (2)	-0.24 (2)	48.6
100k-300k	P + G	0.37 (1) 0.34 (2)	0.52 (1) 0.91 (2)	0.48 (2)	-0.12 (2)	48.6
Ferrhydrite		0.36 (1) 0.35 (1)	0.50 (1) 0.83 (1)	0.48	-0.10 (1)	45.1
Goethite microcrys- talline		0.37	0.68	0.44 (1)	-0.24 (1)	49.5
< 500 (vieille)	M	0.39 (1)				
< 500 (vieille)	D	0.45 (1)	1.20 (1)			
< 500 (vieille)	P ^b	0.35 (1)	0.61 (2)			
< 500 (vieille)	P ^c	0.37 (1) 0.36 (2)	0.52 (1) 0.79 (2)			

*P = Polymère; G = Goéthite; M = Monomère; D = Dimère,

^b. Ajustage par un doublet; ^c. Ajustage par deux doublets

Tableau: 4: Valeurs des paramètres Mössbauer des polymorphes de FeOOH déterminées entre 298 K et 4.2 K [124].

Composés	Formules	T (K)	ΔE_Q (mm/s)	δ/Fe (mm- /s)	B_{hf} (T)	
Goéthite	α -FeOOH	295	-0.26	0.37	38.2	
		4.2	-0.25	0.48	50.6 ^a	
Akaganéite	β -FeOOH	295	0.55	0.38	-	
			0.95	0.37	-	
		4.2	-0.02	0.50	48.9	
			-0.24	0.48	47.8	
			-0.81	0.49	47.3	
Lepidocricite	γ -FeOOH	294	0.53	0.37	-	
		4.2	0.02	0.47	45.8	
	δ -FeOOH	4.2	0.12	0.45	52.5	
		ϵ -FeOOH	295	-0.13	0.37	47.2
			10	-0.12	0.49	52.3

^a B_{hf} déterminé en utilisant un papier de fer standard.

2.5.3.1.5 Autres sources d'intercalats

Des études ont été aussi menées avec des cations polynucléaires autres que l'ion Al_{13} Keggin, les tétramères de zirconium et les polymères cationiques de fer, tels que les polymères de chrome, de silice, de titane, et d'halogénures de tantale [7]. Il existe aussi de nombreux composés, autres que les argiles qui ont été étançonnés, comme, par exemple, les hydroxydes à double couches (qui sont les inverses des smectites gonflantes dans la répartition des charges au niveau des couches), les phosphates en couches, les oxydes [7]. Pour illustrer ce que nous venons de dire, à propos de l'échange ionique et de l'intercalation, nous prenons comme exemple, l'étançonnage des argiles par l'ion Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24} \cdot 12H_2O]^{7+}$ représenté à la figure 16 [35], dont une description a déjà été faite plus haut, et l'intercalation du métallocène en sandwich, connu sous le nom de cobaltocène (large molécule organométallique) entre les couches de soufre du disulfite de tantale (dichalcogène de formule TaS_2), représentée à la figure 17 [36]. Par ionisation, le métallocène en sandwich s'intercale dans le disulfite de tantale pour donner un composé à double sandwich $[Co(C_5H_5)_2]_{1/4}TaS_2$, orienté comme sur la figure 17. Comme nous pouvons l'observer sur cette figure 17, les couches de soufre sont connectées ensemble par l'ion métallocène d'environ 6Å de diamètre [36], formant ainsi une structure rigide.

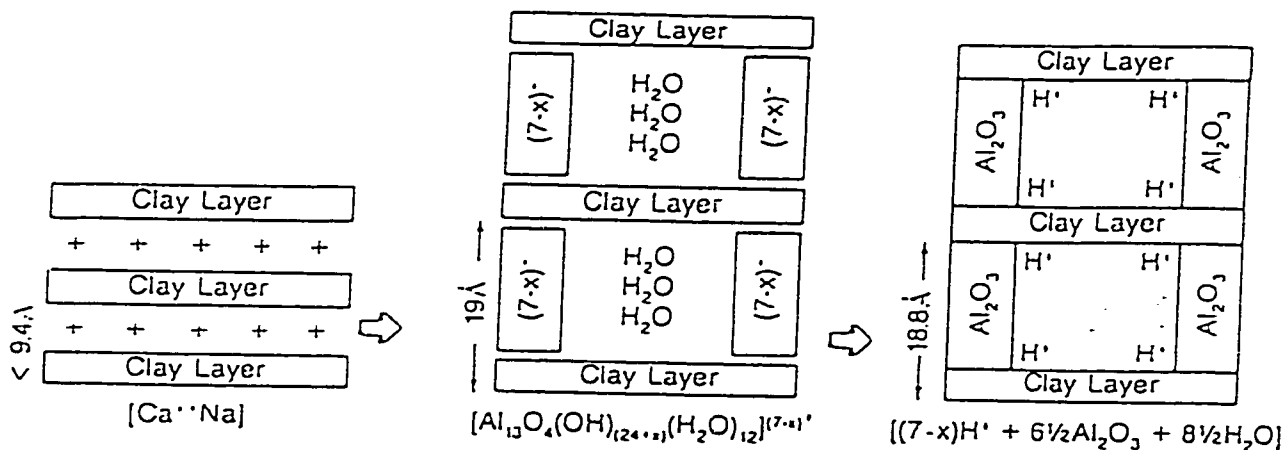


Fig. 16: Représentation schématique de l'étaçonnage des argiles par l'ion Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{7+}$, montrant la variation de l'espacement basal (d_{001}). L'échange cationique sodique (Na^+) ou calcique (Ca^{2+}) précèdent l'étaçonnage [35].

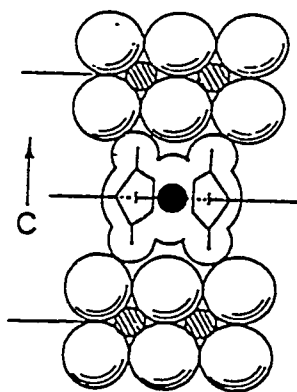


Fig. 17: Exemple d'intercalation: formation d'un composé à double sandwich entre le cobaltocène ($[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$) et le disulfite de tantale (TaS_2) [36].

Nous ferons l'étude comparative des propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus selon trois voies de synthèses, c'est-à-dire, les voies (a), (b), (d) (e) (voir figure 10). Des solutions aqueuses de différents sels de métaux particulier seront utilisées, en particuliers celles de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Les techniques de caractérisation (XRD, IR, MES, SEM, XRF, SAA, TGA/ATD) ainsi que des tests catalytiques, qui seront ultérieurement définis, serviront de moyens d'investigation de ces matériaux.

Nous concluons que l'intercalation de nombreux composés (voir plus haut) donne lieu à la formation de nombreux matériaux forts utiles, utilisables comme catalyseur dans le craquage catalytique, dans le traitement des effluents gazeux de procédés (élimination de H_2S) ou pour l'encagement de larges molécules organiques (par exemple les résidus de pesticides). Cependant, certains problèmes relevés et inhérents à tous les matériaux étançonnés, persistent, et sont reliés à l'instabilité des feuillets sous l'action thermique, du pH et de l'attaque chimique. Aussi, la décomposition des piliers et/ou leur effondrement (dans les conditions hydrothermiques) entraînant la perte de la microporosité. La migration des piliers donne lieu à une structure d'intercouche désordonnée, et celle des protons conduit à une diminution notable de la capacité d'échange [32].

2.5.4 Greffage covalent

Les réactions de greffage sont des réactions impliquant la formation de liaisons covalentes entre une espèce adsorbée et des groupements fonctionnels réactifs de surface de substrat solide (silice, noir de carbone, argile ect...). Les molécules impliquées peuvent être de faible taille ou, au contraire, des polymères ou des macromolécules. Les réactifs les plus utilisés pour effectuer ces modifications peuvent être classés en trois groupes: les silanes (alkoxy et chlorosilanes), les alkoxydes métalliques et les agents de condensation organique tels que les époxydes, les alcools et les isocyanates. En effet le greffage des alcoxysilanes (méthylméthoxysilanes) et des organochlorosilanes, sur les silices a été étudiée de manière approfondie, respectivement par Hertl [151], Armistead et coll. [152] et Ewans et White [153]. L'encombrement stérique de la molécule fixée et l'accessibilité des OH de la silice jouent un rôle important dans ces divers types de réactions. Les groupements hydroxyls greffés par liaison covalente des groupes organiques, confèrent un caractère hydrophobe au support, améliorant donc sa dispersibilité dans les milieux organiques, suite à la diminution de son énergie de surface [150]. Selon les applications recherchées, les groupements non hydrolysables portés par le silane pourront être sélectionnés de façon à assurer ultérieurement la formation de liaisons entre des polymères disposant de centres réactionnels appropriés. Ces substituants réactifs seront généralement des groupements vinyle, acrylate, méthacrylate, chloro, amino, époxy ou mercapto.

Notons qu'à l'instar des silices, des réactions de greffages d'organosilane, d'alkoxysilane et de fonctionnalisation de ces dérivés de silanes, ont été aussi effectuées sur des argiles [131, 127, 132, 135] et sur des polysilicates en couches [126, 128]. **En ce qui concerne le greffage des argiles, toutes les études citées sur les argiles gonflantes de type 2:1, se sont faites sur une seule argile qui est la montmorillonite. D'où une nécessité d'étendre cette étude à d'autres argiles gonflantes à composition minéralogique variable.**

En nous appuyant, d'une part, sur les connaissances antérieures de la structure et des caractéristiques des surfaces des argiles [1-6], et d'autre part, sur les méthodes et mécanismes de modifications faisant appel à diverses réactions de greffages [150-153], nous nous proposons ici d'appliquer le greffage de molécules organiques à la surface des argiles smectitites gonflantes de type 2:1, et d'en étudier de manière exhaustive les caractéristiques individuelles, par des techniques de IR, XRD, RMN et TGA/ATD avec des études de réactivités par des tests d'adsorption en phase aqueuse. **La particularité de cette étude réside dans le suivi et la caractérisation de la réaction de greffage, de la post-fonctionnalisation, de la réactivité vis-à-vis de polluants divers de différents types de smectites à composition minéralogique variable.**

2.6 APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES DES ARGILES

La nouvelle législation environnementale selon l'Agence de la Protection Environnementale (EPA) s'exprime dans les priorités suivantes [162]:

1- la non production absolue des déchets ou leur réduction effective à la source et en aval,

2- le recyclage si possible,

3- la séparation des déchets

4- le traitement des déchets/incinération etc...

5- la décharge effectuée en lieux désignés et sûrs.....,

Elle impose la tendance totale vers une technologie propre, c'est-à-dire une technologie génératrice de moins de pollution et de déchets. En évitant de produire ou de créer des déchets, l'on veut réduire sinon éviter leur gestion donc leur traitement. Le recyclage et la séparation sont des solutions alternatives secondaires. Le traitement des déchets et leur décharge sont parmi les solutions les moins désirables. La technologie propre préconisée, peut trouver son accomplissement dans le développement d'une catalyse hétérogène ouvrant de nouvelles voies de synthèses de produits organiques et inorganiques, permettant ainsi la réduction des polluants, par élimination ou par minimisation des sous produits réactionnels à la source même de la production [158-163]. Le développement d'adsorbants inorganiques nouveaux, comme alternatifs secondaires, permettra encore par les procédés de séparation à la réduction des polluants organique et inorganique.

Cette préoccupation du développement de réactifs supportés ou non supportés à base de matériaux solides inorganiques nouveaux, comme catalyseurs ou comme adsorbants, s'exprime depuis ces 25 dernières années, par le nombre de livre et de publication croissantes sur ce sujet [31, 32, 35, 37, 100, 158-163]. D'où leur importance comme substituts aux catalyseurs homogènes d'antan.

Dans le cadre de cette recherche et en collaboration avec un autre laboratoire, nous avons obtenu des résultats encourageant dans la synthèse d'alcool et dans la réduction de l'oxyde nitrique (NO_x), par la catalyse hétérogène, en utilisant des argiles modifiées par le fer. Les argiles greffées, ont été utilisées comme adsorbants des métaux lourds en solution aqueuse.

2.6.1 Les argiles comme catalyseurs: hydratation des oléfines et réduction de NO_x .

Dans le cadre de cette recherche nous voulons permettre de remplacer les méthodes traditionnelles de production de produits chimiques, qui se font normalement par catalyse homogène en phase liquide, par de nouvelles méthodes, utilisant des catalyseurs solides hétérogènes à base d'argiles, et permettant la réduction de la pollution à la source même de production. Nous ferons cas de deux applications des catalyseurs à base d'argile, à savoir l'hydratation des oléfines et de dérivés oléfiniques et la réduction de l'oxyde nitrique.

La synthèse industrielle des alcools par hydratation des oléfines se fait par catalyse homogène occasionnant des contraintes environnementales sévères. Ces contraintes sont essentiellement dues d'une part à l'utilisation sous forme très concentrée d'acides (sulfurique, hétéropolyacides) qui sont corrosifs, toxiques et difficilement récupérables. Ceci occasionne des opérations répétées de distillation et de séparation coûteuses en fin de réaction. D'autre part les étapes réactionnelles sont complexes et multiples, compte tenu du caractère non sélectif (nombreux sous-produits) de ces catalyseurs.

Les argiles modifiées par échange cationique et par intercalation ont été utilisées en catalyse hétérogène pour la synthèse de nombreux produits organiques et dans de nombreux procédés chimiques [31, 32, 100, 158]. Néanmoins à notre connaissance, il n'y a pas de rapports sur l'hydratation du styrène et de ses dérivés par les argiles modifiées.

La pollution atmosphérique liée aux activités humaines dans les zones urbaines et due à la production intensive des oxydes d'azote, connus sous le terme général NO_x , est aujourd'hui une préoccupation mondiale, puisque ce sont des gaz à effet de serre. Ceci justifie l'activité de recherche intense pour le développement de catalyseurs solides pouvant réduire les NO_x en leurs éléments constitutifs, selon la réaction:

$2\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + x\text{O}_2$ (1). Les travaux sur ce sujet sont abondants (la référence [157] en contient un nombre significatif) et beaucoup d'entre eux utilisent généralement le

méthane [164] ou le propane [165-166] comme agent réducteur. L'utilisation de ces hydrocarbures comme agents réducteurs dans une atmosphère oxydante réduit la sélectivité du procédé par la génération de CO_2 comme sous-produits additionnel. La réduction des NO_x selon la réaction (1) est une meilleure approche. La réaction est thermodynamiquement favorisée sur un intervalle de température large, et ne requiert aucune présence d'agent réducteur, comme cela a été montré dans le cas des hydroxydes à double couche ("LDH") [157].

Nous nous proposons dans cette recherche d'utiliser la nontronite NG-1 modifiée comme catalyseur pour la réduction des NO_x . Cette étude illustre, la possibilité de la réduction catalytique des NO_x par les argiles modifiées et sans agent réducteur dans le milieu réactionnel.

A l'instar de leur utilisation comme catalyseurs, les argiles présentent d'autres potentialités notables dans les phénomènes de séparation comme adsorbants et absorbants.

2.6.2 Les argiles comme adsorbants et absorbants

Les opérations d'extraction minière, d'activités nucléaires et industrielles diverses constituent les sources principales de productions de déchets inorganiques et organiques, et posent d'énormes problèmes, en ce sens qu'elles produisent des minéraux, des produits chimiques et des contaminants radioactifs [175, 176]. Les métaux toxiques tels que l'arsenic (As), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le mercure (Hg), le molybdène (Mo) et le vanadium (V), ainsi que d'autres contaminants inorganiques/organiques, tels que les ions ammonium, chlorure, sulfate et des composés organochlorés (chlorophénols, biphénylpolychlorés (PCBs), dioxines dibenzopolychlorés (PCDDs)...) [175, 146], ont été aussi trouvés dans les résidus de production à des concentrations capables de causer des dommages à l'environnement immédiat (écosystème) [141, 176].

Les procédés conventionnels appliqués à la purification des effluents liquides provenant de ces diverses activités sont l'échange ionique, la précipitation chimique et l'évaporation. Tous ces procédés ont leurs propres caractéristiques (domaine d'application, efficacité de décontamination, coût....) et leurs limites [175].

L'évaporation est le procédé le plus utilisé pour cette purification. Cependant ses désavantages sont qu'elle ne différencie pas les sels inertes des noyaux métalliques, son facteur de réduction de volume est très faible, sa consommation d'énergie est très élevée, et enfin elle n'empêche pas le départ des éléments volatils.

Son facteur de décontamination est de 10^4 - 10^5 . La précipitation chimique par HNO_3 et NaOH est environ 20 à 50 fois moins chère, mais son pouvoir de décontamination est très modéré (10 - 10^3). Un facteur de réduction de volume acceptable ne peut être obtenu qu'après enlèvement du précipité de boue. L'échange ionique a un pouvoir de décontamination (10 - 10^4) et un facteur de volume de réduction élevés (10^2 - 10^4), et ce, à un prix raisonnable, si et seulement si les éléments métalliques sont sous forme ionique, et si les concentrations des sels et des substances en suspension sont faibles.

A l'instar de ces méthodes conventionnelles qui présentent beaucoup de limitations, nous avons aussi des techniques modernes basées sur l'utilisation d'adsorbants ou d'absorbants solides microporeux ayant des diamètres de pores de 1 à quelques dizaines d'Angströms, tels que le gel de silice, alumine activée, le charbon activé, et les aluminosilicates zéolithiques [177]. Parmi ces solides, le charbon activé est surtout utilisé pour la purification des eaux des métaux lourds [177, 178], ainsi que les zéolithes comme échangeurs de cations inorganiques [179]. Le gel de silice par contre est utilisé comme adsorbant dans le procédé Arosorb pour la séparation des composés aromatiques de mélange de paraffines et de naphthalènes [183]. Le problème lié à l'utilisation de ces adsorbants est leur faible capacité d'adsorption, leur coût souvent élevé, et leur non sélectivité vis-à-vis des métaux cibles. Ces considérations, conjuguées à celles des méthodes conventionnelles, font que le développement de nouveaux types d'adsorbants et d'absorbants recyclables devient une préoccupation pressante, en vue de la préservation des ressources d'eau pour les générations présentes et futures.

Notons, même si cela ne fera pas partie de cette thèse, qu'une utilisation potentielle des argiles est leur modification par les cations organiques (organo-argiles) pour l'adsorption des composés organiques polluants. En effet ces organo-argiles ont une capacité d'épuration des effluents liquides industriels de leur contenu en composés toxiques chlorés et de leurs dérivés [143, 146, 181, 183]. Le complexe organo-argileux est préparé en solution par simple échange cationique entre les cations inorganiques échangeables (aux sites d'échanges) de l'argile et ceux du cation organique. De telles complexes organo-argileux sont des adsorbants-absorbants potentiels à cause de leur caractère hydrophobe et de la microporosité permanente en leur sein [128, 130, 134, 139, 148, 149].

Dans cette thèse, il sera montré que l'utilisation d'argiles modifiées pourrait s'avérer une solution adéquate à la purification des effluents liquides des métaux lourds, tels que le Cu, le Zn et le Cd.

2.7 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

La structure cristalline des minéraux, corrélée aux caractéristiques de leur surface, leur confère une réactivité chimique. D'où la nécessité d'étudier la structure du cristal et les caractéristiques de sa surface pour comprendre leurs propriétés physico-chimiques. Les techniques d'identification et d'estimation utilisées à cette fin sont les suivantes: chimique, optique, déshydratation thermique, microscopie électronique, et la diffraction par rayons x (RX). Nous nous préoccupons, pour l'instant, des méthodes d'études par rayons x, chimique et thermique.

2.7.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'ondes ($0.1 < \lambda < 10 \text{ \AA}$). Les cristaux constituent des réseaux naturels, dont les intervalles caractéristiques (intervalles entre plans réticulaires) sont du même ordre de grandeur que la longueur des rayons X. En conséquence, les rayons X sont diffractés par les cristaux, donnant ainsi des phénomènes d'interférences. Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par

la loi de Bragg:
$$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\theta \quad (2)$$

Avec: n: nombre entier désignant l'ordre de la réflexion, d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l., λ : longueur d'onde caractéristique du rayon-x le plus intense généré par le tube de rayons-x de la cellule utilisée (pour une cellule de Cu, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ et pour une cellule en fer, elle est de 1.93 \AA). Ces deux longueurs sont celles les plus utilisées dans l'étude par rayons-x des minéraux argileux) θ = angle de diffraction, .

L'intensité des réflexions d'une même famille de plans réticulaires varie avec la constitution de la maille élémentaire et la nature des constituants du cristal. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de diffraction caractéristique, c'est-à-dire, un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure cristalline.

Les minéraux argileux se différencient par la nature et par l'ordre d'engencement de leurs unités structurales, qui sont variables à l'intérieur de chaque cristal, le long de l'axe c. L'orientation préférentielle des cristaux des minéraux argileux, selon l'axe c dans les agrégats, est très opportun dans l'identification, et dans l'estimation quantitative de ces minéraux par la technique de rayon-x, et par les méthodes optiques. Cette tendance à l'orientation préférentielle des minéraux argileux, due à leur morphologie, implique pour leur identification la mise en évidence de leurs plans basaux. Pour se faire, la technique des agrégats orientés est utilisée, au lieu de la méthode des poudres de Debye-Scherrer dans laquelle les échantillons sont composés de petits cristaux orientés au hasard.

Les agrégats orientés sont préparés en laissant sédimenter librement, sur des lames de verre, les particules argileuses préalablement défloculées et débarrassées des matières organiques et des carbonates [16]. Les lames orientées des différents échantillons sont analysées au diffractomètre. Dans cette technique, l'orientation préférentielle obtenue par sédimentation se fait parallèlement au plan de base (001), ce qui favorise la réflexion des rayons X, et donne des raies (001) très intenses, mais

les autres raies disparaissent ou sont fortement affaiblies. La disparition des raies secondaires simplifie les diagrammes mais rend malaisée la différenciation des minéraux argileux, car ceux-ci ont souvent une structure similaire, et un minéral peut en masquer un autre. Les propriétés physico-chimiques spécifiques des minéraux permettent dans ces cas de lever les indéterminations [16]. Par exemples:

- La fixation de cations échangeables (K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Mg^{++}) et de composés polaires, tels que le glycérol et l'éthylène-glycol. Ces fixations provoquent un écartement plus ou moins grand des feuillets argileux. Ceci se traduit sur le diagramme par le déplacement des raies de base, qui est variable selon les espèces, et permet de différencier les minéraux argileux dont les agrégats orientés, à l'état brut, donnent une raie de diffraction correspondant à une distance interréticulaire de 14 Å (montmorillonite, chlorites, vermiculites). Pour la montmorillonite, sous l'effet de la glycolation pendant une heure à 60 °C, on observe une expansion de la distance interréticulaire de 14 Å à 17 Å [22]. Avec la vermiculite et la chlorite, il n'y a aucun effet.

- **La stabilité thermique: le départ de l'eau interfeuillelet entraîne, dans certains minéraux, une contraction de la maille, et par conséquent, un déplacement des raies de base. Lorsqu'on calcine la montmorillonite à 300 °C pendant 1 heure, la distance interfoliaire est réduite à 9 Å [22].**

- La résistance aux traitements par des agents chimiques (HCl, KCl, NH_4Cl ...).

Les atomes ou les ions dans une substance cristalline sont donc disposés selon

une série de plans réticulaires ou de familles de plans réticulaires parallèles les unes aux autres, engendrant une structure tridimensionnelle. Chaque série de plans parallèles d'atomes ou d'ions, a toujours la même orientation angulaire que les autres séries de plans d'atomes parallèles, et cela, indépendamment de la région du cristal considérée. Cette relation, constante dans l'orientation au niveau des séries de plans, s'étend à tout cristal de toute substance existante sous une seule forme cristalline. Deux substances différentes, ayant exactement les mêmes relations interplanaires comme décrites ci-dessus, sont dites isomorphes. Les substances isomorphes proviennent de la substitution d'un ion/atome par un autre ion/atome, ayant le même nombre de coordination, approximativement de même taille et portant des charges de même signe, mais pas nécessairement de charges égales.

Les distances interplanaires et les orientations des plans sont constantes et spécifiques, pour tout cristal donné, et de ses isomorphes apparentés, dans le cas où il appartient à une série isomorphe. Les mesures de ces constantes de distances interplanaires et des orientations (angles) des plans constituent le fondement de l'identification des substances cristallines. La distance entre les plans, dans un cristal, peut être déterminée par la diffraction de rayons-x monochromatiques. La valeur de cette distance est alors donnée par la formule de Bragg.

En conclusion, nous pouvons dire que bien qu'étant un bon outil d'investigation de la structure des substances cristallines, la technique des rayons-x présente

cependant des limitations en ce qui concerne les minéraux argileux. Les lignes de diffraction des minéraux argileux proviennent de l'espacement basal, le long de l'axe c du minéral. Les spectres de diffraction des minéraux argileux, dans les échantillons de sols, présentent souvent des lignes de diffractions diffuses, faibles, ou pas de ligne de diffraction basale provenant des espacements, le long de l'axe c du cristal. Ces espacements sont respectivement de ± 13 , 10 et 7,2 Å pour la montmorillonite, l'illite et la kaolinite. D'autre part, les autres lignes de diffraction provenant des espacements prismatiques dans ces cristaux de minéraux argileux coïncident. Ces dernières lignes, dans les mélanges d'argiles des sols, sont habituellement bien définies. Ceci peut provenir des situations suivantes:

- d'un mélange à faible pourcentage du minéral argileux et d'autre formation amorphe, moins riche en oxyde de silice,
- de formations pauvres ou de l'interstratification aléatoire des minéraux le long de l'axe c du cristal,
- de clivages du cristal en feuillets très minces pour donner des interférences de rayon-x basaux bien définies,
- de la combinaison de l'une ou l'autre de ces différentes possibilités [18]. D'où la nécessité de confirmer souvent les résultats d'identification et d'estimation des mélanges de complexes des minéraux argileux par rayons-x, par d'autres méthodes de caractérisation.

2.7.2 Analyse thermique

Les techniques thermiques peuvent apporter une contribution précieuse et parfois complémentaire à d'autres techniques pour la détermination des compositions minéralogiques. Nous nous intéresserons particulièrement à l'analyse thermique différentielle (ATD) qui donne des renseignements qualitatifs et parfois quantitatifs avec des appareils appropriés, et à l'analyse thermique gravimétrique (ATG) qui fournit des données quantitatives.

Brièvement, la méthode thermique consiste à chauffer progressivement une petite quantité d'échantillon de substance, à vitesse constante au dessous de 1000 °C ou très proche du point de sa température de fusion autant que cela est possible expérimentalement. Les réactions endothermique et exothermique qui ont lieu dans le matériel sont alors enregistrées par l'intermédiaire d'appareils appropriés. Les températures auxquelles les réactions thermiques ont lieu ainsi que leurs intensités sont différentes pour beaucoup de minéraux [19]. Les courbes thermiques obtenues sont fonction de la structure du cristal, de la composition chimique du matériel présent dans l'échantillon, donc de la nature minéralogique de cet échantillon [20].

Dans l'analyse thermique différentielle (ATD), on mesurera la différence de température ΔT entre la substance à étudier et une autre substance inerte dite témoin, soumise toutes les deux à une même loi de chauffe (l'allure de chauffe étant habituellement de 10 °C/mn). Cette grandeur ΔT est mesurée au moyen de deux thermo-couples montés en opposition, l'une plongeant dans la référence, l'autre dans l'échantillon à étudier. Un troisième thermo-couple, placé dans le témoin, indique la

température T. Les courbes thermodifférentielles présentent des pics concaves et/ou convexes, correspondant à des phénomènes endothermiques ou exothermiques, qui décrivent toutes les variations d'énergie au niveau de l'échantillon soumis à l'effet de la chaleur. Ces changements d'énergies peuvent provenir des situations suivantes [19, 20]:

- pertes d'eau (eau adsorbée, zéolithique ou de constitution),
- phénomènes de décomposition, d'oxydation et de réduction,
- réactions avec un gaz actif comme l'oxygène (généralement des réaction de surface)
- changements d'état cristallin ou de phase.

Dans l'analyse thermogravimétrique (ATG), on enregistrera en continu les variations de masse d'une substance soumise aussi à une loi de chauffe déterminé dans un courant gazeux donné. C'est une méthode particulièrement appropriée pour la détermination de la teneur en eau (eau d'humidité, eau de constitution des argiles), de la teneur en anhydride carbonique et en matières organiques des matériaux étudiés [16].

Les essais, réalisés généralement avec une vitesse de chauffe de 150 °C/h jusqu'à une température finale de 1000 °C environ, sont effectués sous courant d'oxygène, le débit étant de l'ordre de 0.1 l/mn, pour oxyder les matières organiques et la pyrite éventuellement présentes. L'allure des thermogravigrammes des minéraux purs et des minéraux des espèces argileuses est relativement simple. Les pertes de

poids se rapportant à des départs d'eau de constitution se produisent dans des intervalles de températures bien définis. Ceci n'est pas le cas, lorsqu'on se trouve devant des mélanges d'argiles et de minéraux tels que la calcite et la dolomite. Il devient alors indispensable d'éliminer les éléments perturbateurs et d'effectuer une nouvelle thermolyse sur l'échantillon traité, c'est-à-dire, débarrassé des matières organiques par traitement à l'eau oxygénée, et des carbonates par attaque chlorhydrique. La comparaison des thermogravigrammes avant et après traitement permet alors, dans une zone de température bien définie où les matières organiques ne risquent pas d'interférer, de déterminer la teneur en anhydride carbonique si tel est le cas, les autres pertes pouvant être attribuées à l'eau de constitution des argiles.

La comparaison des techniques de ATD et de ATG indique immédiatement quelles sont les réactions liées aux phénomènes de décomposition ou d'oxydation. Le critère d'utilisation de l'ATD est la détermination de la température de pic, mais comme celle-ci est dépendante de plusieurs facteurs, tels la vitesse de chauffe, la taille de l'échantillon, la taille des particules et de leur distribution, etc..., le meilleur point de référence (intersection entre deux tangentes) est obtenu par extrapolation, en traçant deux tangentes à l'endotherme ou à l'exotherme, au tout début et à la fin de la réaction [20]. La littérature est assez abondante sur l'analyse thermique, et nous référons le lecteur aux bibliographies suivantes: [19-21].

2.7.3 La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge a permis une meilleure investigation et une bonne compréhension du mécanisme d'adsorption des molécules. Les spectres infrarouges des argiles sont obtenus en faisant passer à travers des échantillons de poudre finement divisée, des faisceaux incidents d'infrarouge. Dans la pratique normale, on utilise une dispersion argileuse de moins de 1mg dans une centaine de mg de KBr. Le mélange est soumis à une forte pression pour vitrifier le KBr, l'argile restant sous la forme cristalline. De telles dispersions sont stables jusqu'à 600 °C, permettant donc des traitements à la chaleur et à l'étude du comportement de l'eau ainsi que de celle de la liaison de l'ion hydrogène dans les argiles [34].

Les forces adsorptives dans les argiles modifient les vibrations des molécules adsorbées ou conduisent à la formation de nouvelles espèces moléculaires, comme dans le cas de la transformation des bases en leur acide conjugué. Souvent les sites d'adsorption peuvent être identifiés par les vibrations de l'adsorbat. De faibles perturbations du spectre infrarouge sont visibles avec les molécules adsorbées dont les bandes d'adsorptions sont fines, et les interprétations desdites variations ne peuvent être faites que lorsque la nature des vibrations est connue. Préférentiellement, les perturbations vibrationnelles sont localisées sur des atomes ou des groupes d'atomes participant à la formation de la liaison d'adsorption, mais le couplage avec une autre vibration moléculaire constitue une complication d'analyse [33]. Les

perturbations (vibrations) causées par **interaction avec l'oxygène du réseau de l'argile**, par exemple en ce qui concerne l'adsorption de l'eau (celle de D_2O est similaire), s'exprime dans le spectre infrarouge par un maximum ou par un épaulement situé à haute fréquence à $3570-3650\text{ cm}^{-1}$ (le maximum principal à $3350-3430\text{ cm}^{-1}$), et par un épaulement de faible fréquence situé à 3230 cm^{-1} . La bande maximale de haute fréquence n'est pas présente dans le spectre infrarouge de l'eau, et sa position dépend de la nature du site de la substitution dans le réseau. Ainsi, lorsque la charge de la couche provient de la substitution octaédrique, la charge négative sur quelque oxygène de surface que ce soit est particulièrement faible, et dans de tels minéraux, la fréquence la plus haute est proche, par exemple de 3630 cm^{-1} dans l'hectorite et de 2690 dans la montmorillonite contenant du D_2O [33]. Notons que dans le cas de la montmorillonite la bande de haute fréquence correspond plutôt à la faible liaison des hydroxyles du réseau et non à la formation de liaisons hydrogènes. La bande d'absorption large de l'eau d'intercouche située en dessous de 3500 cm^{-1} , correspond à celle des groupements OH, parallèles et proches du plan des feuillets du silicate et, formant les liaisons hydrogènes entre molécules d'eau [33]. Quant aux perturbations causées par interaction avec les cations ou molécules polaires, suite à leur adsorption sur les couches des silicates, trois mécanismes différents établis par infrarouge rendent compte de telle adsorption. Tous ces mécanismes impliquent les cations échangeables. Nous avons respectivement:

- la coordination directe au cation inorganique, qui est reconnue par le fait que la

perturbation causée par les vibrations des molécules coordonnées est fonction de la force de polarisation du cation [33].

- la coordination indirecte par l'intermédiaire de pont de molécules d'eau (mécanisme rare). Ce type de mécanisme a été établi par adsorption de pyridine et étendu plus tard à d'autres substances. Le stade normal d'hydratation des smectites et des vermiculites peut être considéré comme étant un cas particulier de coordination indirecte, dans laquelle les molécules de la sphère de coordination externe sont aussi des molécules d'eau. La bande d'absorption recouvre celle des molécules directement coordonnées, et la bande résultante peut s'interpréter en considérant qu'il existe une compétition de sites dans la sphère de coordination externe, entre les molécules polaires et les molécules d'eau. Ces molécules polaires suite à cette compétition sont susceptibles de déplacer facilement de telles molécules d'eau de la montmorillonite sous humidité atmosphérique [33]. L'existence multiples de tels types de liaison comme avec le polyéthylène glycol, est synonyme de la présence d'une forte adsorption de molécules à partir des solutions aqueuses [33]. Les molécules d'eau coordonnées sont aisément déplacées des cations moins polarisés tels que Na^+ et Ba^{2+} , mais avec beaucoup plus de difficultés lorsqu'il s'agit de cation très polarisés tels que Mg^{2+} et Al^{3+} . Cependant l'eau directement coordonnée au Ca^{2+} , Cu^{2+} et Al^{3+} est facilement remplacée par les alcools [33].

- la conversion de bases adsorbées en leur acide conjugué selon la réaction

$M^{n+}(H_2O)_n + nB = M(OH)_n + nHB^+$. Ce dernier type de mécanisme, souvent inattendu, apparaît non seulement pour les argiles protonées (H-argiles), mais aussi pour les smectites saturées par des cations inorganiques. Ce mécanisme est en compétition avec les deux autres précédents ou coexiste avec eux. Notons que l'importance de la protonation des bases adsorbées est souvent masquée par la formation de complexe entre le cation organique et la base conjuguée. Des informations additionnelles seront apportées lors de la présentation des résultats de l'analyse par infrarouge dans le chapitre 4.

2.7.4 La spectroscopie de fluorescence des rayons x

La simplicité relative de cette technique a fait qu'elle a été amplement utilisée pour la caractérisation des silicates. Par fluorescence des rayons x, il est possible d'analyser tous les éléments dont le numéro atomique est supérieur ou égal à 13 (Al), dans un ordre de concentration allant de 100 % à quelques ppm.

Le principe de la méthode est basé sur le fait que tous les éléments présents dans un échantillon, sont susceptibles d'émettre des radiations qui leur sont caractéristiques lorsqu'ils sont excités ou bombardés par un faisceau de rayons x. La radiation fluorescente émise lors de la transition énergétique des niveaux de haute énergie vers les basse énergie est alors dispersée par diffraction sur des cristaux appropriés, de telle sorte que les lignes caractéristiques de l'élément en question sont enregistrées

à l'aide d'un compteur, pour être analysées par rapport à l'intensité des lignes d'un élément pris comme standard interne.

Il est important de noter que des précautions particulières doivent être prises lors de la préparation des échantillons, de telle sorte que la composition de la surface de l'échantillon à analyser soit représentative de celle du matériau grossier pour éviter les effets de tailles et formes de particules, dont dépendra l'intensité de la fluorescence. L'effet de matrice est aussi un facteur important à considérer, car l'intensité de la radiation des rayons x d'un élément dépend de la capacité d'absorption d'autres éléments présents dans l'échantillon. Cet effet peut être éliminé par l'utilisation de la méthode de standard interne, qui consiste à comparer l'intensité des lignes de fluorescence de l'élément à déterminer, à celles provenant d'un élément de référence originellement absent de l'échantillon. La fusion intime du standard interne et de l'échantillon se fait à l'aide de $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_7$.

2.7.5 La spectroscopie Mössbauer

L'effet Mössbauer est associé à l'**absorption d'énergie de résonance libre de recul des rayons γ** [123]. Son principe peut être bien illustré en utilisant par exemple le noyau ${}_{26}^{57}\text{Fe}$. Le noyau ${}_{27}^{57}\text{Co}$ étant radioactif, se désintègre par capture électronique jusqu'à l'état excité du noyau ${}_{26}^{57}\text{Fe}$, qui à son tour est emmené dans son état d'énergie fondamentale par des voies impliquant l'émission de rayonnement γ . Une de ces voies à une énergie de rayons γ égale à 14.4 KeV (voir figure 18). Si le noyau ${}_{26}^{57}\text{Fe}$ émetteur est rigidement lié dans le réseau, **une énergie négligeable est perdue dans le recul**, et la largeur de bande des rayons γ est extrêmement petite (4.6×10^{-9} eV dans ce cas). Si ce rayon γ entre en collision avec un noyau ${}_{26}^{57}\text{Fe}$ à l'état **fondamental et dans le même environnement que le noyau émetteur**, il existe une probabilité finie à ce qu'il soit absorbé et, les espèces excités résultant vont donc réémettre dans des directions aléatoires. Ainsi, le processus en tant que tel se manifeste de lui-même comme étant l'absorption d'une fraction d'énergie émise dans la direction source-émetteur (voir figure 19). La source et l'émetteur généralement sont dans des environnements différents, par conséquent l'énergie de transition ne sera précisément pas la même, mais la différence sera environ de l'ordre de 10^{-7} eV. Ceci est une petite énergie, mais elle est large, comparativement à la largeur de bande des rayons γ émis. Les fréquences d'émission et d'absorption peuvent être amenées en résonance à travers l'effet Doppler; habituellement la source est déplacée de proche en loin devant l'absorbeur avec une vitesse contrôlée de plus ou moins quelques

cm.s⁻¹ (la largeur de bande des rayons γ émis dans ce cas correspond à une vitesse de 10⁻¹⁰ cm.s⁻¹) et le spectre d'absorption Mössbauer est intégré comme étant l'intensité des radiations γ transmises en fonction de la vitesse de la source. Le rayonnement γ émis est utilisé comme marqueur de temps de la désintégration; il n'est pas nécessaire de mesurer son énergie, car assez suffisant pour distinguer la part des événements de recul des autres dans la désintégration complexe du noyau.

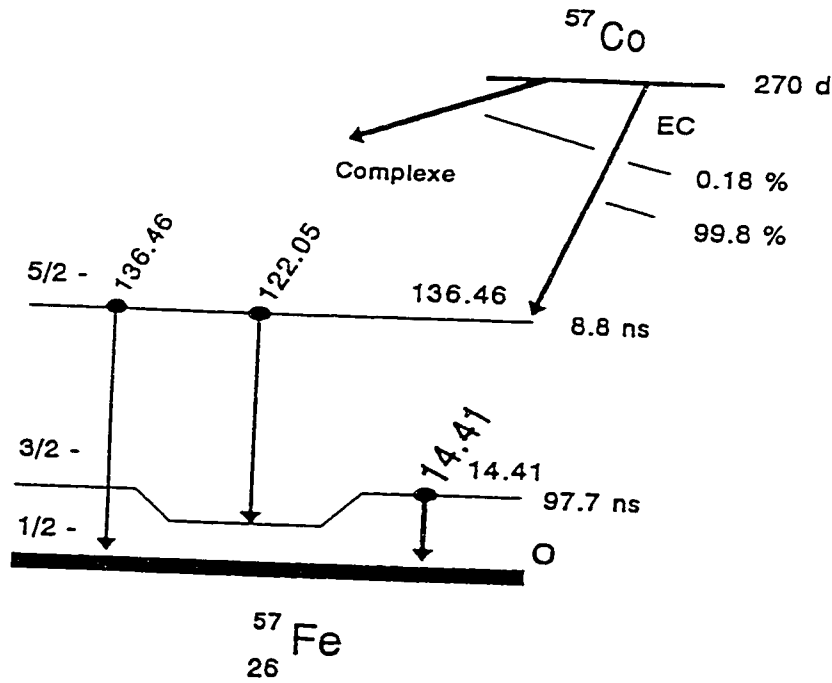
Les différents déplacements Mössbauer ont trois origines principales:

- Le déplacement isomérique (δ) provient de l'interaction des électrons s avec le noyau chargé, et est sensible à l'état d'oxydation de l'atome que contient le noyau.
- Le découplage quadripolaire résulte de l'interaction entre noyau à quadripôle électrique et un gradient de champ électrique au noyau. Il est sensible à la structure dans laquelle le noyau apparaît.
- Le découplage magnétique quant à lui, résulte de l'interaction du dipôle magnétique nucléaire avec le champ magnétique interne; ce champ peut être très large dans certains métaux (ex. 32T dans le fer métallique).

Notons cependant que, même si l'effet Mössbauer a été observé pour 45 éléments, le nombre de ceux qui sont vraiment adéquats pour la spectroscopie

Mössbauer est beaucoup plus faible, principalement parce que le noyau-source radioactif précurseur des rayons γ a une durée de vie trop courte. Néanmoins, bon nombre de ces éléments ou isotopes incluant ^{57}Fe et ^{119}Sn sont substantiellement d'intérêts chimiques.

Les applications intéressantes de cette spectroscopie dans la science de l'étude des surfaces comprennent la détermination de l'état d'oxydation, la nature et le nombre de site cristallographique, l'environnement et le nombre de coordination d'un cation et la déduction du nombre de phases présentes dans le matériau.



$^{57}_{26}\text{Fe}$ (14.41 KeV, 136.5 KeV)

Fig. 18: Spectroscopie Mössbauer du $^{57}_{26}\text{Fe}$

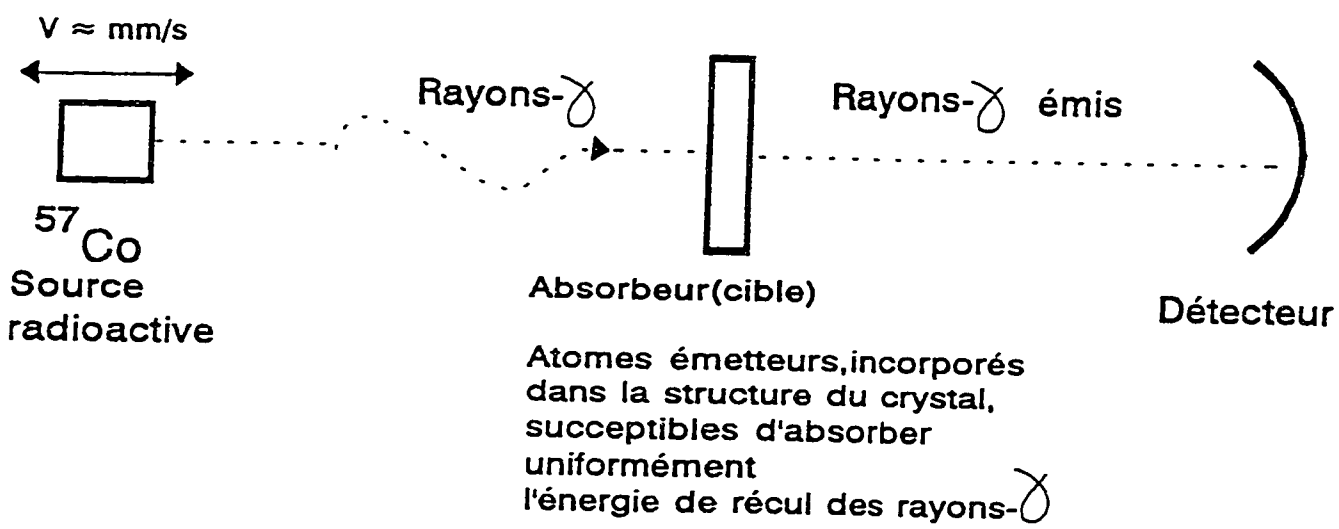


Fig. 19: Principe de la spectroscopie Mössbauer

2.7.6 Adsorption, Surface spécifique et Porosité

2.7.6.1 Nature de l'adsorption chimique et physique

La surface des minéraux et matières organiques des sols (adsorbants) sont susceptibles d'adsorber les cations et les molécules organiques (adsorbats) de manière forte ou faible en fonction du type d'interaction entre adsorbat-adsorbant. L'interaction forte décrit l'adsorption chimique ou chimisorption dans laquelle un lien covalent ou une liaison électrostatique de faible étendue s'établit entre la molécule et la surface solide. L'adsorption faible est caractéristique de la physisorption dans laquelle les interactions sont faibles et les liaisons de faible énergie de type Van der Waals (< 10 kcal/mol d'adsorbat).

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations graphiques de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant (X_m) en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbant (C). La forme de ces isothermes suggèrent (mais ne confirment pas) le type d'interaction entre adsorbat-adsorbant (M^{n+} -argile par exemple). Les isothermes ont été classifiées en quatre types [141]: type-L, type-S, type-C et type-H (fig. 20). L'isotherme de type-L (Langmuir) décrit une affinité relativement forte entre adsorbat et adsorbant et correspond à une chimisorption, alors que l'isotherme de type-S décrit une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant-adsorbat. L'isotherme de type-C (partition constante) décrit

que celle entre adsorbant-adsorbat. L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant (observé pour des adsorptions de moindre étendue). Enfin, l'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant (chimisorption) et représente un cas extrême du type-L. Notons que ce dernier type d'isotherme n'est pas souvent rencontré avec les molécules organiques, car peu d'entre elles forment des liaisons covalentes ou ioniques fortes avec les solides [141].

Des isothermes plus complexes peuvent être obtenus, et sont considérés comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

Comme nous le verrons plus loin dans l'adsorption des métaux lourds par nos adsorbants argileux, les isothermes de types L et H seront très descriptives des phénomènes observés.

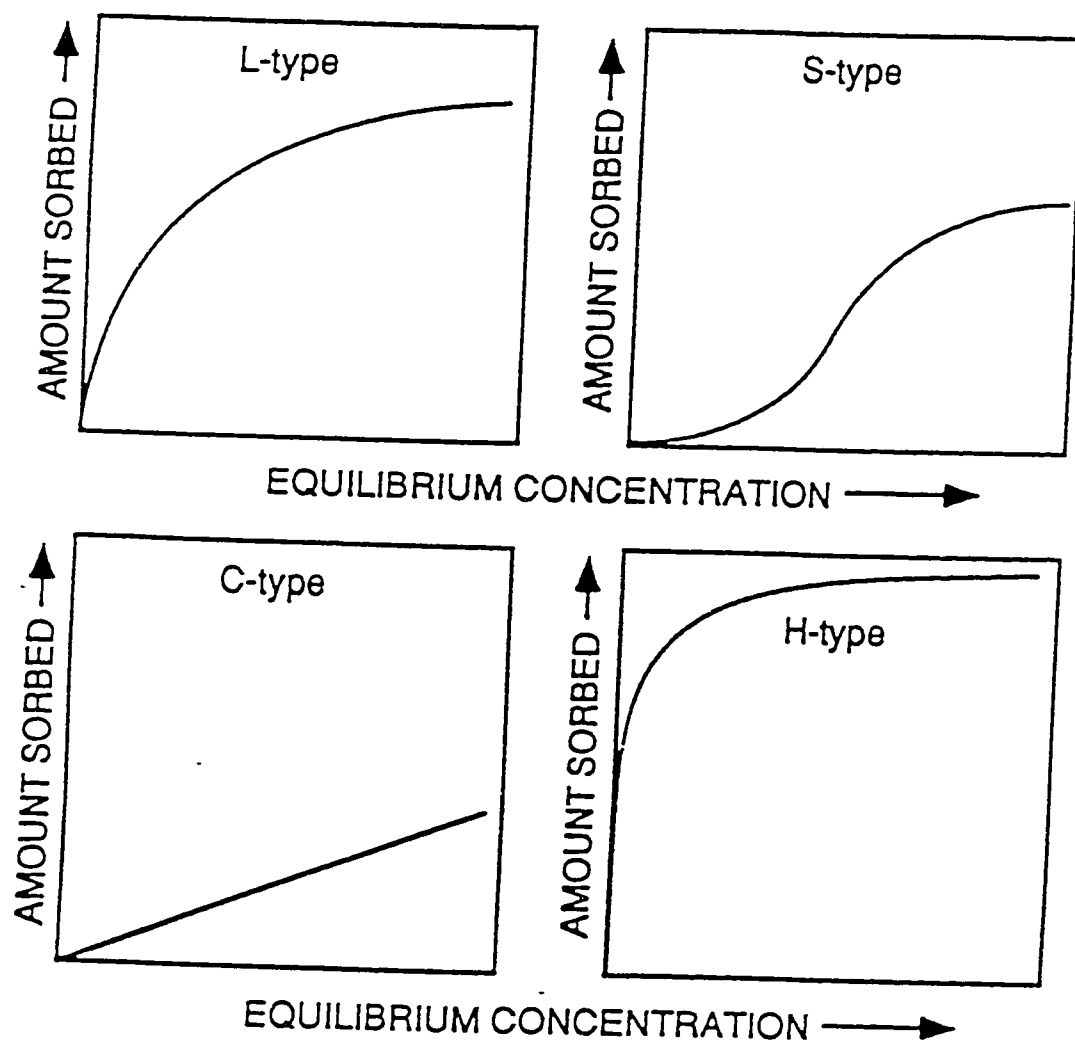


Figure 20: Classification des isothermes d'adsorption en fonction de la nature des interactions entre adsorbats-adsorbants [184].

2.7.6.2 Equation de Langmuir

En 1918, Langmuir développa un modèle cinétique d'adsorption de vapeur sur des surfaces homogènes et qui a été étendu après aux molécules en solution. Ce modèle cinétique considère non seulement que les molécules sont adsorbées en nombre fixe sur un site localisé bien défini, mais aussi que tous les sites ont des énergies équivalentes, et ne peuvent être occupés que par une seule molécule d'adsorbat, et ce, sans interaction entre molécules d'adsorbats de sites voisins. La dérivation de ce modèle cinétique s'exprime à travers l'équation bien connue de Langmuir ci-dessous [141, 177]:

$$X = X_m \frac{bC}{1 + bC} \quad (3)$$

C = concentration de l'adsorbat (M^{n+}) à l'équilibre (mg/L), **X_m** (mg/g) = masse d'adsorbat retenue par l'adsorbant à saturation (capacité maximale d'adsorption), **X** = masse d'adsorbat adsorbée à l'équilibre (mg/g d'adsorbant).

Les isothermes d'adsorption obtenues lors de nos différents tests d'adsorption en phase aqueuse ont été dérivées de ce modèle, ce qui est vraisemblable car l'adsorption des cations par les argiles-thiolées ne peut être qu'à monocouche à saturation.

Notons que l'isotherme de Langmuir décrit assez bien la chimisorption, car la formation des liaisons chimiques à la surface des atomes est limitée à la formation

d'une monocouche d'adsorbats. Cette isotherme n'est pas appropriée pour décrire la physisorption qui implique l'adsorption à multicouches. L'adsorption à multicouche commence avant que celle à monocouche ne soit complète donnant lieu à d'autre type d'isothermes d'adsorption. Cette adsorption physique à multicouches est décrite par le modèle BET.

2.7.6.3 Equation BET et mesures de la surface spécifique et de la Porosité

Les solides poreux sont susceptibles d'adsorber un volume relativement grand de gaz condensables. Ce phénomène d'adsorption repose essentiellement sur deux facteurs complémentaires, c'est-à-dire, la surface exposée et la porosité. Il s'ensuit alors que la mesure de l'adsorption de vapeur ou de gaz permet d'obtenir des informations sur la surface spécifique et la structure des pores des solides.

L'application de la méthode d'adsorption pour l'étude des surfaces et de la porosité est strictement limitée aux solides qui sont soit très finement divisés ou qui possèdent un système de pores extensifs. Un corps finement divisé est constitué de particules formant soit des agrégats (forces de cohésion étant alors faibles), soit des agglomérats (forces de cohésion fortes, engendrées par des contraintes mécaniques ou par élévation de température). Dans de tels assemblages d'agrégats et d'agglomérats se constituent des systèmes de pores (fig. 21). Ceci est le cas par exemple des silicalites au titane ou des zéolithes. Les argiles quant à elles ne

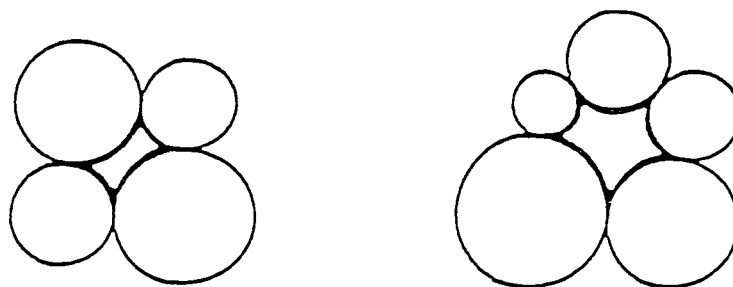
présentent pas une telle structuration conduisant à la formation de pores, cependant la porosité peut être créée par exemple par l'intercalation entre les couches du phyllosilicate en question de cations polyhydroxy métalliques qui, sous l'influence de la calcination à température élevée, se transforment en piliers d'oxydes, maintenant ainsi les couches de l'argile écartées les unes des autres, en y créant la porosité.

Pour une masse de solide sphérique ou cubique donnée, la surface spécifique A (pour 1g de solide) est représentée par la formule :

$$A (m^2/g) = \frac{6}{\rho l} \quad (4)$$

ρ = Densité du solide l = Dimension des particules

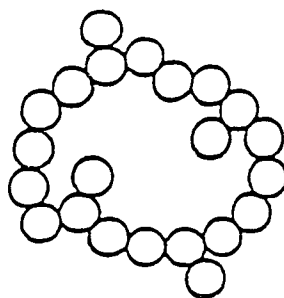
En général on a une distribution hétérogène au niveau de la taille des particules plutôt qu'une simple uniformité, et un nombre d'entre elles sont de formes irrégulières, ce qui fait que cette relation n'est pas toujours vérifiée.



a). Pores dans les agrégats composés de particules sphériques.



b). Pores dans les agrégats composés de particules en forme de plaques



c). Agrégats de particules sphériques, ayant une structure très ouverte.

Fig. 21: Schémas des différents types de constitution particulaire d'un corps finement divisé [111].

2.7.6.3.1 Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un solide est exposé dans une enceinte close à une vapeur gazeuse sous une pression définie, le solide commence à adsorber ce gaz (c'est-à-dire qu'on a une condensation de gaz à la surface libre du solide), il augmente alors en poids et par conséquent la pression du gaz diminue. Après un certain temps la pression devient constante (p) et le poids du solide cesse d'augmenter. La quantité de gaz adsorbée peut alors être calculée à partir de la chute de pression selon les lois des gaz si le volume de l'enceinte et celui du solide sont connus. Cette quantité de gaz adsorbée par un échantillon de solide est proportionnelle à la masse m de l'échantillon et dépend de la température T , de la pression de vapeur p ainsi que de la nature du solide et du gaz. Si n est la quantité de gaz adsorbé exprimée en mole/g de solide, et si la température T est voisine de la température critique du gaz alors l'expression de l'isotherme d'adsorption est donnée par l'équation ci-dessous.

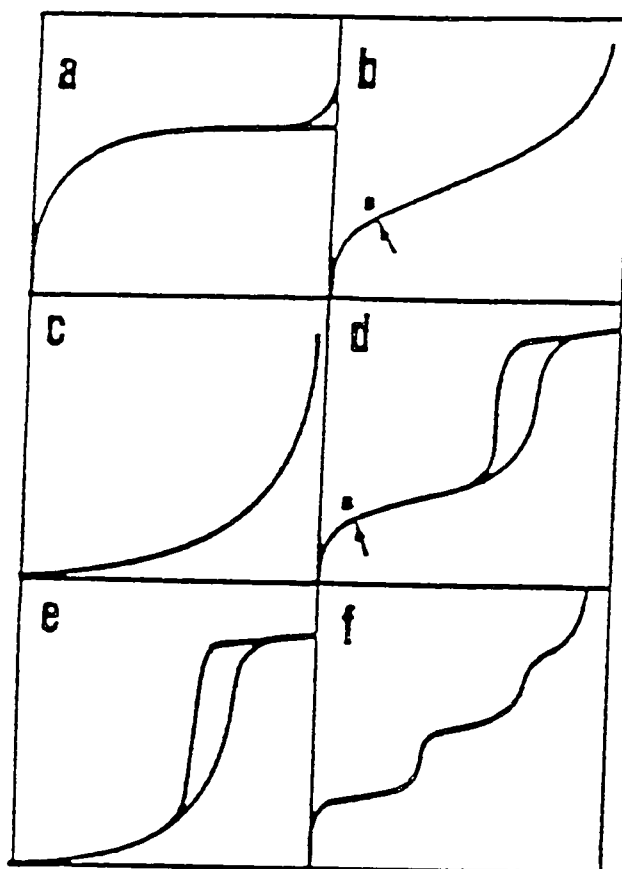
$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_{T, \text{ gaz, solide}} \quad (5)$$

p^0 = Tension de vapeur saturante du gaz.

Les isothermes d'adsorption caractéristiques de l'adsorption physique peuvent être regroupées en cinq classes, de types **I**, **II**, **III**, **IV** et **V** (fig.22). Cette classification proposée originellement par Brunauer, Deming, Deming et Teller (**BDDT**) est souvent désignée sous le nom de celle proposée par Brunauer, Emmett et Teller (**BET**) [111].

Notons que la particularité des isothermes de types **IV** et **V** réside en la présence dans leur allure générale d'une **boucle d'hystérésis**. La partie inférieure de cette boucle représente la courbe d'adsorption du gaz et la partie supérieure celle de la désorption du gaz, on a ainsi une **courbe d'adsorption-désorption**.

Quantité de gaz adsorbé



Pression relative, p/p^0

- a. Isotherme de type I b. Isotherme de type II c. Isotherme de type III
 d. Isotherme de type IV e. Isotherme de type V f. Isotherme en escalier

Fig. 22: Représentation des différents types d'isothermes selon la classification BDDT ainsi que de celle en escalier [111].

2.7.6.3.2 Application des méthodes d'adsorption

Des informations notables peuvent être obtenues à partir de l'adsorption d'un gaz sur un solide en particulier sur la surface et la structure des pores. Ce but peut être atteint en utilisant un adsorbat gazeux approprié tel que l'azote à son point d'ébullition (77 K).

A partir des isothermes de types II et IV, on peut déterminer la surface spécifique du solide en absence de certaines complications. L'isotherme de type II est caractéristique des solides non poreux et permet en principe de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche, par conséquent de déduire la surface spécifique du solide par opposition à l'isotherme de type IV qui est caractéristique des solides mésoporeux et permet une évaluation de la distribution de la taille des pores.

- L'isotherme de type I est caractéristique des solides microporeux et permet une estimation totale du volume microporeux, mais cette estimation reste grossière quant à la distribution de la taille des pores.

- Les isothermes de type III et V sont caractéristiques des systèmes dans lesquels l'interaction adsorbant-adsorbat est exceptionnellement faible. Le type III précise la non porosité alors que le type V caractérise la présence de la porosité et permet une évaluation restreinte de la surface et de la distribution de la taille des pores du solide.

2.7.6.3.3 Le modèle BET

Le principe du BET est basé sur le modèle cinétique du processus d'adsorption établi par Langmuir, dans lequel la surface du solide est vue comme un arrangement de sites d'adsorption. Dans ce modèle on suppose un état d'équilibre dynamique dans lequel la vitesse de condensation des molécules de la phase gazeuse sur les sites libres est égale à la vitesse d'évaporation des molécules au niveau des sites occupés.

En considérant le mécanisme de Langmuir et en supposant que la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur molaire de condensation (q_L), que les conditions d'évaporation-condensation sont identiques dans toutes les couches du solide exceptées la première, et lorsque $P = P^0$, la substance susceptible d'être adsorbée se condense entièrement en liquide à la surface du solide de telle sorte que **le nombre de couches devient infini** (adsorption multicouches), Brunauer, Emmet et Teller établirent l'équation générale:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C(p/p^0)}{(1 - p/p^0)} \left(\frac{1}{[1 + (C - 1) p/p^0]} \right) \quad (6)$$

n = Quantité de substance adsorbée exprimée en mole.

n_m = Capacité de la monocouche (quantité d'adsorbat qui peut se loger dans une monocouche complètement comblée rapportée à la surface de masse unitaire (1g) du solide).

C = Paramètre de BET tel que $C = e^{(q_1 - q_L)/RT}$ avec $q_1 - q_L$ = chaleur nette d'adsorption.

Notons que n_m (capacité de la monocouche) est relié à A (surface spécifique (m^2/g)) par la relation :

$$A = n_m \times a_m \times L \times 10^{-20} \quad (7)$$

$$\text{ou encore } A = X_m/M a_m L \times 10^{-20}$$

X_m = Capacité de la monocouche en g d'adsorbat par g d'adsorbant.

a_m = Aire moyenne occupée par une molécule d'adsorbat dans la monocouche complète (\AA^2).

L = Nombre d'Avogadro

M = Poids moléculaire de l'adsorbat

La représentation graphique de $p/n(p^0 - p)$ en fonction de p/p^0 à partir de l'équation du BET est une droite de pente $S = C-1/n_m C$ et d'ordonnée à l'origine $I = 1/n_m C$. La validité (linéarité) de cette équation ne s'étend pas toujours au delà des pressions relatives de l'ordre de 0.05 à 0.30. Par exemple pour le NaCl, cette validité se situe dans l'intervalle 0.01 à 0.1.

En résumé, la détermination de la surface spécifique (A) à partir des isothermes d'adsorption par le modèle BET suppose d'abord l'évaluation de n_m de l'isotherme et sa conversion en A par l'intermédiaire de a_m (aire moléculaire).

Cette évaluation est satisfaisante si le paramètre de BET (C) n'est pas trop élevé ou trop petit (cas rencontré avec l'azote liquide comme adsorbat), ce qui se traduit par un point d'inflexion bien défini et un point B bien démarqué. Le point B est le début de la portion linéaire de l'isotherme où l'adsorption a été définie comme étant égale à la capacité de la monocouche car celle-ci y est complète.

Par contre, une valeur trop élevée de C indique la présence de micropores dans le solide et par conséquent on obtient des surfaces spécifiques de BET très élevées. En particulier, une surface spécifique de BET supérieure à $500 \text{ m}^2/\text{g}$ est caractéristique de la présence d'une microporosité considérable dans le solide. Aussi une valeur de C de l'ordre de plusieurs milliers est indicatrice, soit de la présence de la microporosité, soit de l'adsorption sur les sites actifs ou, même de chimisorption. Ceci doit être pris en compte dans le calcul de la surface.

Etant donné que les solides faisant l'objet d'une partie de cette thèse sont non poreux ou microporeux/mesoporeux (porosité provoquée par intercalation), nous nous intéresserons uniquement à l'interprétation des isothermes de types III, I et IV, c'est-à-dire des solides non poreux, microporeux, microporeux et mésoporeux. En fait, dans le cas des argiles intercalées qui sont des zéotypes (tamis moléculaires), la microporosité et la mésoporosité coexistent et l'isotherme obtenue sera de type IV avec toutes les caractéristiques de l'isotherme de type I.

2.7.6.3.4 Classification des pores en micropores, mésopores et macropores.

Le système de pore peut varier en forme et en dimension à l'intérieur d'un même solide et entre différents solides. Généralement les solides sont classés en fonction du diamètre de leurs pores (tableau 5). Chaque intervalle de diamètre défini dans cette classification correspond à un effet caractéristique d'adsorption présenté par les différents types d'isotherme.

En effet, dans les **micropores** le potentiel d'interaction est plus élevé, que dans les pores larges, et la quantité de gaz adsorbé (à une pression relative donnée) est conséquemment élevée. Dans les **mésopores**, on a la condensation capillaire avec la boucle caractéristique d'hystérésis et dans les **macropores**, les pores étant très larges et la pression relative (p/p^0) proche de l'unité, il devient pratiquement impossible de décrire en détail l'isotherme d'adsorption.

Tableau 5: Classification des pores des solides en fonction de leur diamètre [88].

	Diamètre
Micropores	moins de 20 Å (2 nm)
Mésopores	entre 20 et 500 Å (2 - 50 nm)
Macropores	plus de 500 Å (50 nm)

2.7.6.3.5 Adsorption physique de gaz par les solides microporeux et mésoporeux: Isothermes de type I et de type IV.

L'adsorption physique de gaz par les solides microporeux est caractérisée par l'isotherme de type I. Cette isotherme présente un plateau qui est, ou presque, horizontal et qui intercepte l'axe p/p^0 au point 1. Beaucoup d'isothermes de ce type ne présentent pas de boucle d'hystérésis, par contre, d'autres en présentent une bien définie et dans d'autres encore cette boucle peut ou non persister aux faibles pressions (hystérésis de faible pression). Ce type d'isotherme se rencontre avec les solides tels que les xérogels de silice, de titane et d'alumine. Les zéolithes définissent particulièrement bien ce type d'isotherme ainsi que les minéraux argileux expansibles (smectites).

Notons que dans l'isotherme de type I la quantité adsorbée n'augmente pas continuellement comme dans le cas de l'isotherme de type II, mais atteint une valeur limite qui se manifeste par un plateau. Cette limite existe à cause de l'étroitesse des pores qui ne peuvent contenir plus d'une seule couche monomoléculaire dans leur parois. Le plateau correspond ainsi à la monocouche complète.

Selon le mécanisme impliqué, on peut distinguer deux sous-régions microporeuses c'est-à-dire une sous-région de faible pression et une sous-région de haute pression. La sous-région de faible pression est caractérisée par une exaltation

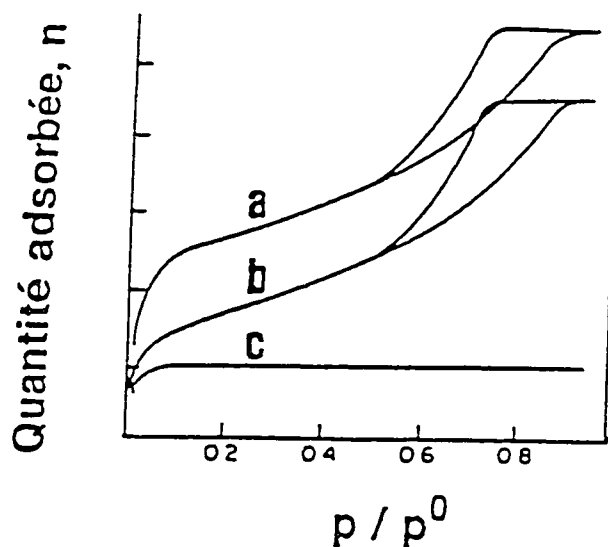
considérable du potentiel d'interaction et alors de l'enthalpie d'adsorption. Conséquemment, les pores deviennent entièrement remplis d'adsorbat à une pression relativement très faible ($p/p^0 \leq 0.01$), ainsi, l'isotherme comporte une pente élevée à l'origine. L'augmentation de l'énergie d'adsorption et la valeur de la pente initiale de l'isotherme dépendent de la nature de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat et de la polarisabilité de l'adsorbat. Dans la sous-région de haute pression qui peut être étendue aux pressions relatives au-dessus de 0.1 à environ 0.2, l'exaltation de l'énergie d'interaction et de l'enthalpie d'adsorption est par contre relativement petite et l'augmentation de l'adsorption est maintenant le résultat d'un effet commun. Cette seconde région se caractérise par une inflexion arrondie au niveau de l'isotherme. Ainsi un solide purement microporeux donnera un isotherme de type I avec une pente initiale très abrupte qui s'atténue progressivement vers le plateau. L'augmentation de l'enthalpie d'adsorption dans cette seconde sous-région est très petite dans la région des hautes pressions et même, à la limite du seuil détectable. La cause majeure de l'exaltation de l'adsorption est une augmentation de l'entropie d'adsorption reflétant l'importance des facteurs configurationnels (géométrie des pores par exemple, etc.). Si, en plus des micropores, on a des mésopores alors on obtient une isotherme de type IV avec la caractéristique boucle d'hystérésis. Cette boucle d'hystérésis indique la présence du phénomène de la condensation capillaire. La condensation capillaire, selon l'interprétation thermodynamique qu'en a donnée Thompson, stipule que la pression de vapeur d'équilibre, p , au-dessus d'un liquide formant un ménisque concave doit être inférieure à la tension de vapeur saturante, p^0 , à la même température; ce qui implique

que la vapeur est susceptible de se condenser en liquide dans les pores du solide, même si sa pression relative est inférieure à l'unité. En fait elle apparaît, lorsque, dans les solides poreux, l'adsorption multicouches à partir de vapeur, a lieu au niveau des espaces des pores, remplis de liquide, séparés de la phase gazeuse par un ménisque.

2.7.6.3.6 Evaluation de la microporosité.

Si une isotherme de type I possède un point d'inflexion net et un plateau horizontal, la quantité adsorbée (n_g) à un point très proche de la saturation ($p/p^0 = 0.95$) détermine la mesure du volume microporeux (fig. 23). Convertie à un volume de liquide (par l'intermédiaire de la densité du liquide susceptible d'être adsorbé), cette quantité peut être prise comme égale au volume microporeux. Le plus souvent, la microporosité est associée avec une surface externe appréciable ou avec la mésoporosité ou encore avec les deux à la fois. Dans le cas où la microporosité coexiste avec la mésoporosité, l'isotherme somme obtenue est de type IV avec une branche initiale de pente élevée (fig. 24), et une valeur de la constante BET (C) élevée.

Il s'ensuit alors que, si l'isotherme de type IV caractérise la présence de la mésoporosité, elle n'exclut pas la présence de la microporosité. Une valeur de C élevée est une indication très utile de la présence de la microporosité dans le solide.



a. Solide mésoporeux et microporeux, dont le volume total microporeux est donné par le plateau de l'isotherme c. b. Solide à grains mésoporeux. c. Solide entièrement microporeux.

Fig. 23: Allure des isothermes d'adsorption en fonction de la porosité du solide [111]

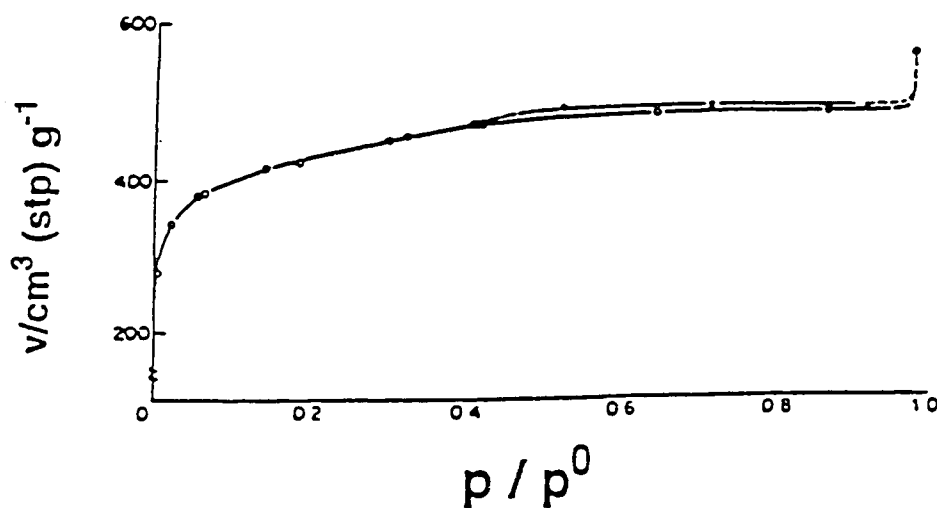


Fig. 24 - Isotherme d'adsorption de type IV, obtenue avec un solide, à la fois, microporeux et mésoporeux: cas du charbon [111].

2.7.7 Caractérisation de l'acidité par adsorption de la pyridine

L'importance des catalyseurs acides dans les procédés pétroliers a beaucoup stimulé le développement de la recherche sur les propriétés acides et adsorptives des surfaces des solides. De nombreuses techniques ont été utilisées pour mesurer l'acidité telles que: les indicateurs colorés, titrations des bases en présence d'indicateurs, la mesure de la quantité de base (pyridine, ammoniacque) adsorbée à l'état gazeux à différentes températures, l'utilisation des vitesses de déalkylation, d'isomérisation et de déhydratation, et la détermination des spectres infrarouges des espèces basiques chimisorbées. Nous référons le lecteur aux nombreux résultats existants sur la détermination des spectres infrarouges des espèces basiques chimisorbées pour déterminer l'acidité de type Brønsted (acidité protonique ou de coordination), et celle de type Lewis (acidité aprotionique) [117, 185] en ce qui concerne les argiles échangées et à piliers de métaux de transition. Par conséquent, le caractère acide de nos argiles modifiées sera mis en évidence lors de leur utilisation dans les tests catalytiques.

Néanmoins l'origine de cette acidité peut s'expliquer comme suit. Les structures pouvant générer des sites acides comme par exemple le mélange d'oxydes tel que celui d'alumine-silice, ont été ainsi définie sur la base suivante: Si un ion Al^{3+} est substitué de manière isomorphe par un ion Si^{4+} dans le réseau silicaté, la charge négative nette doit être stabilisée ou neutralisée par une charge positive, par exemple par un proton. Ainsi, une telle structure aura une acidité de type Brønsted, à la

condition qu'un proton soit présent dans le milieu ambiant, ce qui est toujours le cas en milieu aqueux, à cause de la réaction favorisée entre les molécules d'eau et la surface très réactive des oxydes. Notons que, l'eau d'hydratation des argiles naturelles, est la source génératrice de l'acidité de Brönsted [118].

Les couches des argiles sont seulement faiblement acides, avec des sites acides actifs localisés dans l'espace interlamellaire, et au niveau des sites d'échanges cationiques. Peu de sites acides sont liés aux groupes OH (site acide Brönsted) localisés aux bordures aplaties, au niveau des encoignures et aux lieux de cassures (irrégularités). A ces endroits, à cause de ces irrégularités de structure, les OH de la couche octaédrique sont exposés [119]. Ainsi, on peut supposer que l'introduction par échange cationique de métaux de transition, et par intercalation d'espèce cationique d'oxy-hydroxy de métal dans l'espace interlamellaire, engendrera une augmentation de l'acidité [119].

En effet, l'acidité de type Lewis et Brönsted dans les argiles intercalées ou étançonnées est liée aux propriétés des couches du minéral, aussi bien qu'aux centres acides, introduits sous la forme de piliers d'hydroxydes polycationiques ou d'oxydes [117]. Lorsque les piliers sont constitués d'oxydes de métaux ou d'hydroxydes polycationiques tels que ceux d'aluminium, de fer, de zirconium etc..., l'acidité de la surface de l'argile est augmentée [117]. Cette augmentation de l'acidité est fonction de la densité du pilier introduit [119]. Dans le cas des argiles les deux types d'acidité

disparaissent sous l'effet de la calcination (cet aspect sera discutée lors de l'utilisation des argiles modifiées comme catalyseurs dans l'hydratation des oléfines), ce qui est contraire dans les zéolithes où l'acidité de Lewis l'emporte au dépend de celui de Brönsted lors du même traitement [119].

2.7.8 Spectroscopies d'absorption atomique (SAA) et ICP/SEA

Les spectroscopies d'absorption atomique (SAA) et d'émission atomique (SEA) sont deux techniques analytiques largement utilisées pour la détermination qualitative et quantitative de la concentration des analytes en métaux. Dans les deux cas, l'analyte (la solution à analyser) est aspiré à l'aide d'un capillaire au brûleur, pour y être finalement vaporisé et atomisé.

Le principe de l'absorption atomique est basé sur le fait que tous les atomes absorbent les radiations lumineuses ($h\nu$) d'une lampe spécifique, à une longueur qui leur sont propres, provoquant ainsi la transition d'énergie de leurs électrons dans des états dits excités. La quantité de lumière absorbée est proportionnelle au nombre d'atome présent dans le faisceau lumineux selon la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l N \quad (8)$$

A = Absorbance, I = Intensité lumineuse absorbée, I_0 = Intensité lumineuse incidente provenant de la flamme, l = Longueur du faisceau, N = Nombre d'atome métallique, ϵ = Coefficient d'extinction molaire.

Dans l'émission atomique (EA), les atomes dans leurs états excités, lors des transitions vers le niveau fondamental, émettent des radiations lumineuses de longueurs d'ondes qui leur sont propres. L'intensité lumineuse émise est aussi proportionnelle au nombre d'atome de cet élément dans la flamme. Notons que dans l'émission atomique point n'est besoin de lampe car l'énergie d'excitation est fournie par la flamme du brûleur elle-même. Le ICP est une technique nouvelle de spectrométrie d'analyse quantitative d'élément en faible concentration ($< 0.005\%$) (trace), et en très faible concentration (ultratrace). L'acronyme ICP veut dire "Inductively Coupled Plasma". Le plasma est un gaz fortement ionisé dans lequel le nombre des charges positives est égal à celui des charges de négatives. Du fait qu'il n'ya pas de connexion directe par fil entre le plasma et la source d'énergie, le plasma est dit "coupled inductively" à la source d'énergie, d'ou la dénomination "Inductively Coupled Plasma torch" (ICP). Le principe de fonctionnement de cette torche qui est la source d'émission atomique est présenté à la figure 25. L'argon ionisé (plasma) est excité par une énergie de radiofréquence à partir d'une bobine à la base de la plume. L'analyte est injecté dans le plasma pour y être nébulisé. Les gaz porteur de l'échantillon nébulisé coule de bas en haut, séparément du courant gazeux qui refroidit le verre de silice. La plume du plasma est suspendue et isolée de la paroi par une combinaison de courant gazeux, et par la forme du champ électromagnétique de radiofréquence, pour éviter que sa température élevée (10 000 K) ne fasse fondre le verre de silice. Les molécules en solution de l'échantillon, sont brisées en leurs formes élémentaires, pour être simultanément ionisées comme dans la technique de l'absorption atomique. La précision analytique de l'ICP-AES est de l'ordre de 1-2% alors que celle de la SAA est de 0.25%-0.5%.

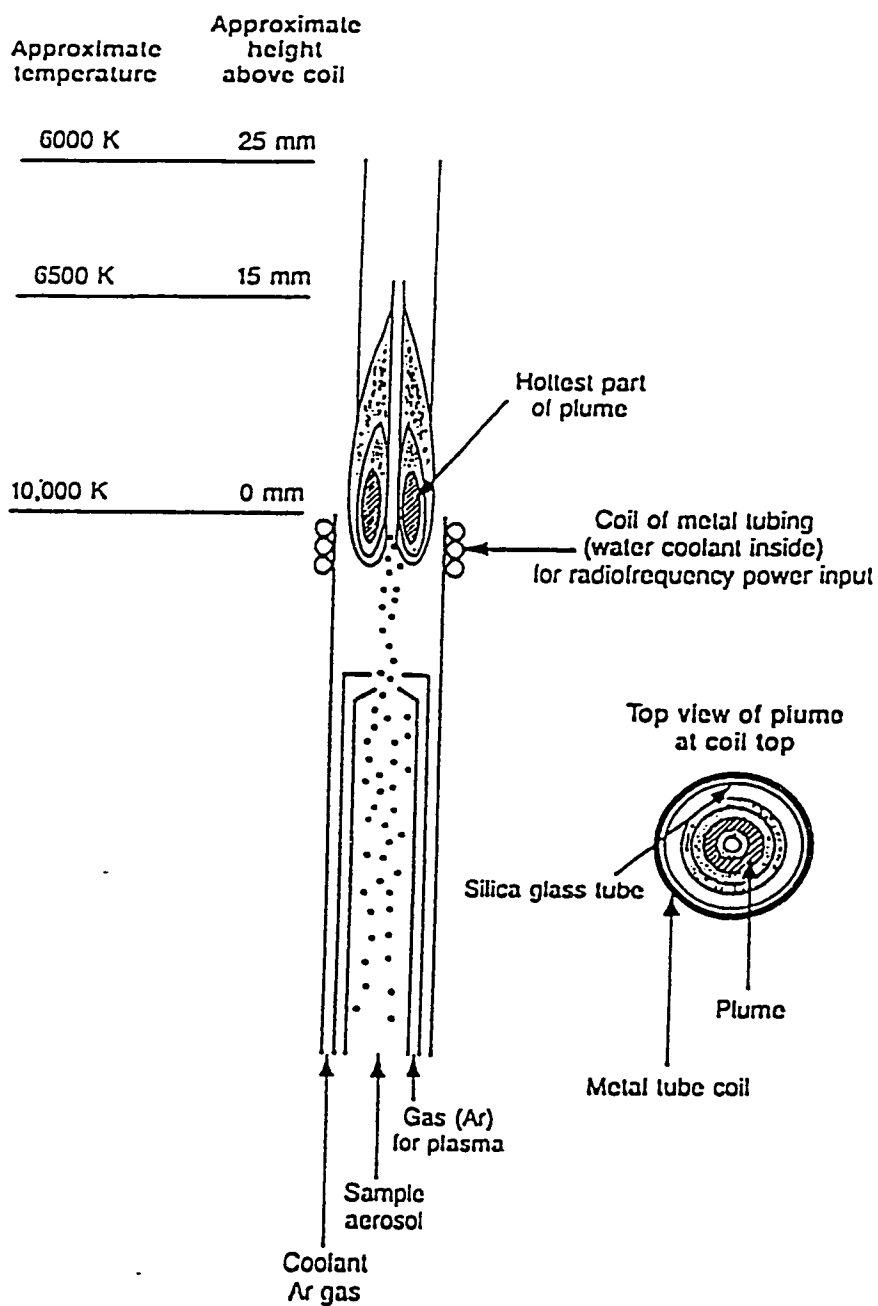


Figure 25 : Diagramme Schématique de "l'Inductively Coupled Plasma torch" [180]

2.7.9 Résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide

2.7.9.1 RMN du ^{29}Si

L'unité de construction fondamentale de nombreux matériaux inorganiques incluant les silicates à feuillets, les aluminosilicates et les zéolites naturelles et synthétiques est le tétraèdre SiO_4 . La ^{29}Si est un noyau dipolaire ($I = 1/2$), d'abondance naturelle de 4.7%, et de réceptivité par rapport au ^{13}C égale à 2.09 [168]. Ces propriétés magnétiques intéressantes, permettent la caractérisation de son environnement, en utilisant la RMN ^{29}Si MAS (Rotation à Angle Magique $54^\circ 44'$) et la $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP-MAS (Polarisation Croisée à l'Angle Magique) [169, 170, 171]. Notons tout simplement que la différence entre le MAS et le $^1\text{H}/\text{CP-MAS}$ vient du fait que le $^1\text{H}/\text{CP-MAS}$ permet de distinguer uniquement les atomes de silice liés ou proches de groupements hydroxyles (-OH) de la charpente, étant donné que la magnétisation de la silice provient du système de spin du proton (H). Ce transfert de magnétisation par polarisation croisée qui permet une meilleure résolution du signal par rapport au bruit, est possible en appliquant une pulsation de 90° aux deux vecteurs de magnétisation de ^1H et de ^{29}Si , suivie de la "fermeture" conjuguée des deux spins des deux noyaux, par application d'un champ de fermeture de spin dans les conditions de Hartmann-Hahn ($\gamma_{\text{H}} \cdot H_{1\text{H}} = \gamma_{\text{Si}} \cdot H_{1\text{Si}}$, où γ représente la constante gyromagnétique du noyau et H_i l'intensité du champ de radiofréquences associé à chaque signal) [172] (figure 26b). Dans le MAS nous appliquons tout simplement une pulsation de 90° pour exciter le noyau ^{29}Si , et le signal est acquis lors de la période de relaxation (fig. 26 b).

La RMN de la ^{29}Si permet d'observer différents signaux pour le noyau de la ^{29}Si en fonction du type d'environnement (ou site) crée par la coordination d'autres atomes de silice aux quatre atomes d'oxygènes du tétraèdre fondamentale SiO_4 . En fonction du nombre total (n) des autres atomes de silice coordonnés aux oxygènes du tétraèdre de base (par exemple lors du greffage des alcoxysilanes), et selon la nomenclature universelle, les différents types d'environnements de la silice sont désignés par le symbole Q^n (avec $n = 0, 1, 2, 3, 4$) [172]. Les valeurs des déplacements chimiques de ces différentes unités Q^n pour la RMN de l'état solide sont environ de -70, -80, -90, -100 et -110 ppm, respectivement pour n égal à 0, 1, 2, 3, et 4 [172].

2.7.9.2 RMN du ^{13}C

Comme expliqué ci-haut pour la RMN de ^{29}Si CP-MAS, nous utiliserons la RMN du ^{13}C CP-MAS qui permet le transfert de la magnétisation des protons aux carbones couplés ou porteurs d'hydrogènes, donnant ainsi lieu à des signaux spectraux plus intenses. Cette technique permettra de mettre en évidence la présence de la chaîne organique des molécules greffées ainsi que le degré d'hydrolyse des groupes méthoxy [169, 171, 173]. Par contre, le degré de liberté des espèces greffées sera mise en évidence par une autre technique RMN qui est le déphasage dipolaire [169, 174] (fig. 27). La séquence de pulsation de cette technique est identique à celle de la CP-MAS, à l'exception qu'un temps de déphasage de 0 à 100 μs est appliqué entre la période d'acquisition et la polarisation croisée, ce qui permet l'atténuation de la Magnétisation du ^{13}C à cause de l'interaction dipolaire ^{13}C - ^1H . Comme conséquence on obtient un

spectre ^{13}C d'intensité de signaux réduite, comparé à celui de la CP-MAS simple (sans déphasage dipolaire). Ainsi, plus le degré de liberté des molécules est réduit, plus l'atténuation des signaux est grande à cause du mécanisme dipolaire de relaxation qui devient important.

L'utilisation de la RMN $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP-MAS et de celle du ^{13}C CP-MAS sera très déterminante dans la caractérisation de l'environnement moyen de la silice des spectres des différents adsorbants, préparés par immobilisation de groupements akoxysilanes sur des supports insolubles argileux. Il sera aisé de distinguer les pics correspondants à la silice de la charpente mère, de ceux des entités greffées à la surface des solides par la ^{29}Si CP-MAS. La RMN ^{13}C CP-MAS et le déphasage dipolaire aideront à la mise en évidence de la chaîne carbonée greffée et de son degré de mobilité.

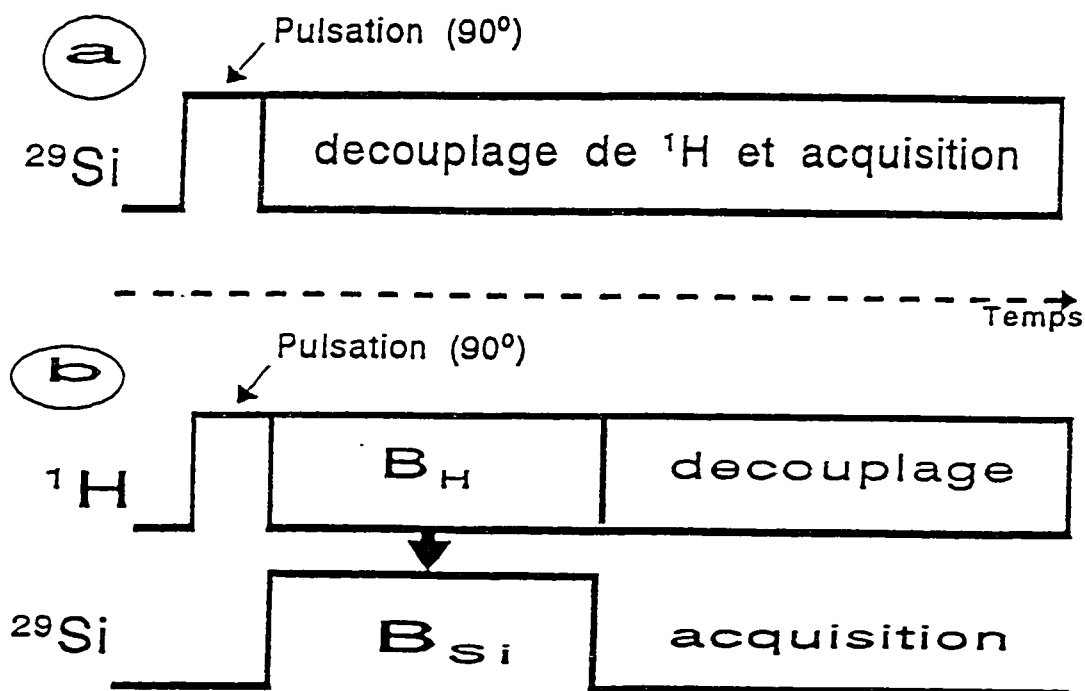


Figure 26: Séquence de pulsation: a) "MAS" RMN et b) "CP-MAS" RMN

B_H et B_{Si} = Champs de fermeture des spins des noyaux ^1H et ^{29}Si

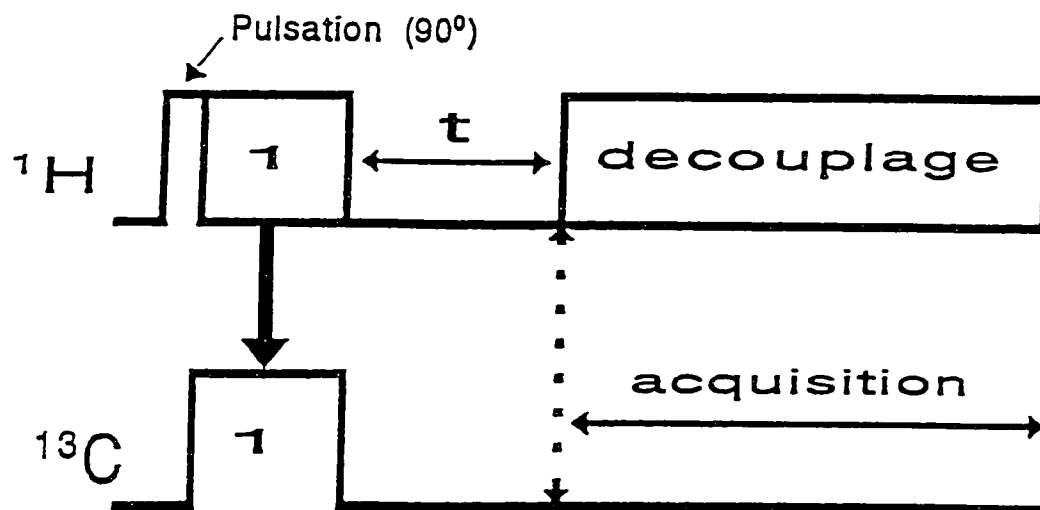


Figure 27: Séquence de pulsation du déphasage dipolaire pour le ^{13}C "CP-MAS" RMN.

1 = Fermeture de spin

CHAPITRE 3.

DESCRIPTION DES PROCEDURES EXPERIMENTALES

3.1 PURIFICATION DES ARGILES

La procédure de purification que nous avons adoptée pour la montmorillonite (SWy-1) et l'hectorite (SHCa-1) est celle qui est décrite dans le chapitre I [14, 16]. Elle a été faite par le traitement physico-chimique c'est-à-dire, par ajout de base et d'acide et par décantation. La purification des nontronites (NG-1 et SWa-1) s'est faite uniquement selon le traitement physique basé sur la densité (granulométrie), et les différences de propriétés magnétiques des oxydes de fer (goéthite et hématite) lorsque cela s'avérait être nécessaire. Notons ici que la présence de la goéthite et de l'hématite dans les nontronites est due à leur haute teneur en fer (tableau 14, p.188). Cette haute teneur en fer dans les nontronites par rapport à la SWy-1 et SHCa-1, favorise dans le milieu naturel d'une part, la formation de la goéthite aux basses températures, donnant ainsi la couleur jaune à jaune-orangé aux argiles, et d'autre part, la formation de l'hématite aux hautes températures, donnant la teinte allant de marron foncé à rouille [34]. L'existence de ces deux phases dans les nontronites sera discutée ultérieurement et leur mise en évidence sera faite par diffraction des rayons x et par SM (spectroscopie Mössbauer).

Dans cette étude, les argiles purifiées sont la montmorillonite SWy-1 de type Wyoming [20], l'hectorite SHCa-1 [20] de San Bernadino (Californie), et les nontronites NG-1 et SWa-1, provenant respectivement de Hohen Hagen, République Fédérale d'Allemagne et de Grant county, Washington, USA. Toutes ces argiles ont été fournies par le dépositaire d'argile de l'université du Missouri (USA). 60 g de chaque échantillon d'argile à l'état brut ont été traités. La quantité de HCl et le temps mis, pour le traitement, varient d'échantillon en échantillon. En effet nous avons constaté que le traitement exigeait beaucoup plus de temps et de quantité de HCl pour l'hectorite que pour la montmorillonite. Ceci peut s'expliquer par la présence dans l'hectorite de beaucoup plus de carbonate [20] que dans les autres échantillons, tel que déjà mentionné dans la partie bibliographique [21]. A ce sujet, il est indiqué par la source de provenance que l'hectorite utilisée contient du CaCO_3 . La présence du carbonate sera aussi discutée dans la section portant sur l'analyse thermogravimétrique.

Concernant les deux nontronites (NG-1 et SWa-1), leur purification a été faite de la même manière, à la seule différence qu'il n'y avait pas d'hématite dans la SWa-1. Lors de la purification par la base et l'acide, nous avons constaté que les variations de pH étaient très brutales, et les quantités utilisées étaient négligeables. Ce qui veut dire que leur teneur en composés carbonatés était négligeable et aucune défloculation (ajout de NaOH) n'a été nécessaire. Ainsi, le traitement chimique n'est donc pas nécessaire pour ces deux nontronites. Compte tenu du fait que le pourcentage en sable des échantillons de nontronite disponible est élevé (84 %), la

décantation des particules de quartz est très rapide (5 secondes) par rapport à celles de la nontronite. C'est ainsi que dans une première étape, en alternant l'agitation et la décantation, nous arrivons à éliminer une grande partie du quartz. L'élimination est complétée après séchage par tamisage (tamis de 250 μm de diamètre). Par ailleurs nous avons constaté qu'en plus de la présence du quartz constituant la phase sableuse, deux autres phases existaient (oxyhydroxyde et oxyde de fer): L'une (goéthite) est de couleur jaune-orangé, totalement miscible à l'eau et restant en suspension avec de fines particules de nontronites. Elle est éliminée de l'ensemble par simple siphonnage. L'autre (hématite) de couleur marron foncée ou rouille, est non soluble, et mélangée à la majeure partie de la nontronite (vert-jaunâtre), possède des propriétés magnétiques. Elle est séparée de la nontronite par agitation repérée à l'aide d'un barreau aimanté en solution aqueuse [24]. La seconde étape de la purification consiste donc à éliminer ces deux phases comme expliqué ci-dessus. La fin de la purification est atteinte lorsqu'on constate que le surnageant est limpide ou de couleur verdâtre (due aux particules de nontronite restant en suspension). Notons qu'une seule phase d'oxyhydroxyde de fer (goéthite) a été observée dans le cas de la SWa-1.

La purification complétée, la conversion des différents échantillons sous la forme monoionique sodique est faite, par traitement répété à l'aide de 500 mL d'une solution saturée de NaCl. L'excès de Na^+ et de Cl^- est ensuite éliminé par lavages successifs et centrifugation, et ce jusqu'à défloculation. Le chlore résiduel persistant est finalement éliminé, progressivement, par dialyse. Dix jours plus tard, la

confirmation de l'absence totale du chlorure a été faite par un simple test au nitrate d'argent (AgNO_3). Une fraction des solutions de minéraux argileux monoionique sodique, ainsi obtenue, est transvasée dans des contenants en pyrex appropriés, pour le séchage par la technique de lyophilisation, pendant trois jours. Une autre fraction aqueuse est séchée par évaporation, à l'étuve à 70°C , pendant 24 h.

3.2 MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES ARGILES

Les procédures générales que nous avons adoptées pour l'échange cationique et pour l'étañonnage des argiles sont des modifications par adaptation, respectivement de celles décrites par Jun-ichi et collaborateurs [112], et par Brindley et collaborateurs [113].

3.2.1 Echange cationique

Les différentes argiles échangées (M^{n+} -Argiles) ont été préparées comme suit: 0.25g de chaque argile prise séparément est dispersé dans 50% d'une solution aqueuse d'acétone (17 mL) sous une vigoureuse agitation, à l'aide d'un barreau aimanté, dans un ballon en pyrex à tricol sous reflux à 50°C pendant 1h. L'acétone est ensuite évaporée à la même température et, à l'aide d'une ampoule à brome, 50 mL de la solution aqueuse à 1M contenant le sel métallique désiré (par exemple $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est ajouté goutte à goutte,

sous une vigoureuse agitation, à la suspension argileuse précédente. Le mélange ainsi obtenu est chauffé à 50 °C, pendant 24h. Le produit de la réaction est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée (4 x 500 mL) sous agitation magnétique, récupéré sur du papier filtre Wattman no.1, séché à l'étuve à 70 °C pendant une nuit. L'argile échangée ainsi obtenue est finalement passée au mortier et tamisée (250 μ m).

3.2.2 Intercalation et Etançonnage

La procédure de l'intercalation suit celle de l'échange cationique, à la seule différence que nous avons ajouté à la suspension argileuse contenant 1g de l'argile à intercaler, une solution aqueuse de sel métallique, de rapport molaire base sur métal égal à deux ($\text{OH}^-/\text{M} = 2$). Ce rapport est considéré comme le rapport optimal d'intercalation [110], ce qui justifie son choix. La solution aqueuse intercalante de sel métallique, a été préparée en dosant 300 mL d'une solution aqueuse 1M de sel métallique par une solution aqueuse 1M de NaOH de manière à avoir le rapport $\text{OH}^-/\text{M} = 2$. Le dosage est fait lentement sous une vigoureuse agitation magnétique, afin d'éviter la concentration locale de NaOH qui occasionnerait la formation de précipité d'hydroxyde métallique. Cette solution est abandonnée pendant 24h à la température ambiante, sous agitation magnétique, filtrée à l'aide de papier Wattman no. 1 pour éliminer toute impureté solide, et **s'assurer de l'absence de tout précipité de fer**. 100 mL de la solution claire ainsi obtenue sont prélevés pour effectuer l'intercalation des différentes argiles.

Notons que l'intercalation de toutes les argiles a été faite à 50 °C pendant 5h. La solution aqueuse intercalante de sel métallique a été ajoutée goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, sous forte agitation magnétique. La réaction est arrêtée, au bout de 5h, par addition de 200 mL d'eau distillée froide à la suspension contenue dans le réacteur. Le pH du mélange mesuré est égal à 1.7 pour toutes les solutions argileuses. Le produit réactionnel est respectivement, récupéré à l'aide d'un papier filtre Wattman no.1, séché à l'étuve à 70 °C pendant une nuit, passé au mortier et tamisé (250 μ m). La fraction fine ainsi obtenue est dispersée dans 500 mL d'eau distillée sous forte agitation magnétique (pour dissoudre toute impureté soluble à froid), filtrée et lavée plusieurs fois par de l'eau distillée (4 x 500 mL) par essorage sous vide. Après séchage à l'étuve pendant 8h, le produit est encore tamisé (250 μ m) et récupéré dans de petites bouteilles en verre de pyrex.

Dans le cas de l'intercalation par le zirconium, aucune base ($R = OH/Zr = 0$) n'a été ajoutée à la solution aqueuse 0.1M du sel métallique. En effet, la solution mise à reflux donne rapidement plusieurs espèces oligomériques, même des tétramères. L'argile utilisée est la NG-1 purifiée et mise sous forme sodique, dont une fraction a été séchée par lyophilisation et l'autre à l'étuve. L'étude de l'influence du mode de séchage de l'argile et des conditions de la réaction de l'intercalation seront étudiés ici. Préalablement à l'intercalation, la solution aqueuse de zirconium a tout simplement été mise sous reflux à 100 °C pendant 24h, pour permettre une meilleur oligomérisation. Une fraction de 100 mL de cette solution a été utilisée pour effectuer la réaction sous

reflux à 100 °C pendant 24h. Une seconde solution de zirconium non préalablement mise à reflux a été préparée, et 100 mL de cette solution a été utilisée pour effectuer l'intercalation à 25 °C, pendant 24h. Ceci pour éliminer toute influence de température sur la solution de zirconium.

Notons que dans le cas où des sels métalliques de nitrate ont été utilisés, l'absence des nitrates a été vérifiée par spectroscopie infrarouge après lavage des produits de la réaction. Dans le cas des sels métalliques de chlore, l'absence du chlore a été vérifiée par le test au nitrate d'argent.

3.2.3 Greffage covalent et fonctionnalisation

Le greffage covalent et la fonctionnalisation des argiles ont été faits selon les modes opératoires suivants:

3.2.3.1 Préparation des argiles protoniques (H-argiles)

Toutes les argiles protoniques (H-SWa-1, H-SWy-1, H-SCaH-1 et H-SCa-3) ont été préparées selon la procédure suivante: 4g de leurs différentes formes sodiques (Na-argiles) (Na-SWa-1, Na-SWy-1, Na-SHCa-1, Na-SCa-3) a été préalablement dispersé dans 200 mL d'eau distillée sous forte agitation, jusqu'à l'obtention d'une phase homogène. Ensuite le pH de cette phase homogène a été ajusté à 1.5 - 2 par addition d'une solution aqueuse diluée de HCl. L'agitation est maintenue pendant 48

heures à 25 °C. Les argiles protoniques résultantes sont lavées plusieurs fois avec 250 mL d'eau distillée, centrifugées jusqu'à peptisation, et placées dans des membranes de dialyse jusqu'à ce que le dialysat soit libre de toute trace de chlorure, confirmé par un test au nitrate d'argent. Le séchage est alors fait à l'étuve à 40 °C pendant 72 heures. Les H-argiles obtenues sont hydrophiles.

3.2.3.2 Préparation des argiles greffées chlorées (Cl-Argiles)

Deux procédures expérimentales ont été suivies pour le greffage des différentes argiles:

- La première est une procédure combinée et modifiée, de celle de Tsuneo et coll. [128], Lagaly et coll. [129, 130] et de Choudary et coll. [131]. D'abord, nous synthétisons les composés organo-argileux intercalés par échange des ions sodiums de l'espace interlamellaire par des sels d'halogénure d'alkylammoniums aliphatiques en phase aqueuse [128-130]. Les organo-argiles ainsi obtenues à partir des argiles sodiques (Na-Argiles) ont une distance interlamellaire supérieure à celle d'une épaisseur unimoléculaire d'eau observée avec les argiles monoionique protonique (H-argiles). Ensuite nous procédons à la dérivatisation par des groupements fonctionnels organochlorosilanes (alkylalkoxychlorosilanes, alkylchlorosilanes...), des silanols internes de l'espace interlamellaire des organo-argiles [128, 130].

A cet effet, à 2g des différentes Na-argiles, est ajouté 8 mmoles de bromure de

tétraoctylammonium dans 80 mL d'une solution aqueuse méthanolique à 85 %, sous agitation pendant 4 jours à 65 °C [129, 130]. Après réaction les échantillons sont filtrés sur du papier Wattman no. 1 du restant de bromure d'alkylamonium et d'alkylamine, en lavant plusieurs fois au méthanol pur et au mélange 1:1 méthanol-eau. Après séchage à l'étuve à 60 °C, les échantillons **RNH⁺₃Br-argiles** sont méticuleusement broyés et caractérisés par DRX et TGA. Une fraction est séchée sous vide à 65 °C en présence de P₂O₅ et mise en réaction avec l'organoalkoxychlorosilane.

- La seconde procédure est celle qui se fait à partir des **H-argiles** et non des argiles intercalées. Cette seconde voie est due au fait que le traitement des Na-argiles par des solutions diluées de HCl augmente le nombre des groupements silanols sur la surface externe/interne des argiles ainsi qu'aux extrémités.

2 g des différentes H-Argiles préalablement tamisés (150 μ m) sont séchées à 120 °C/6 heures (température de séchage préalablement déterminée par TGA correspondant au départ de toute eau physisorbée) sous vide, en présence d'un desséchant (P₂O₅). Ce séchage primordial permet d'enlever toute l'eau physisorbée, évitant ou limitant les réactions secondaires d'hydrolyse des groupements methoxy des alkoxychlorosilanes avant et après leur réaction avec les silanols internes des argiles [126, 127]. Ceci voudra aussi dire que toutes les **réactions de greffages** se feront dans des solvants anhydres, sous atmosphère inerte d'azote et isolées de l'humidité atmosphérique en utilisant des tubes de CaCl₂.

3g des H-argiles et 3g de RNH^+_3Br -argiles sont séparément traitées par 9mL de 3-chloropropyltriméthoxysilane (Aldrich, 97 %), respectivement dans 50 mL de toluène (préalablement distillé sous CaCl_2) et dans 100 mL d'acétone (préalablement séché). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 4 jours [131]. Après réaction, les produits ^aCl -argiles (obtenu à partir des RNH^+_3Br -argiles) et ^bCl -argiles (obtenu à partir des H-argiles) sont filtrés, lavés par du toluène (fraîchement distillé) et par de l'éther (préalablement séché) avant d'être séchés à l'étuve à 65 °C et tamisés (150 μm). Les produits ainsi obtenus sont séchés à 110 °C sous vide en présence d'un desséchant (P_2O_5). Notons que la couleur de toutes les argiles virent au noir lorsque lavées avec le toluène. Une fois les argiles lavées à l'éther et séchées, elles deviennent verte noirâtre (**Cl-SWa-1**), gris cendre (**Cl-SWy-1**) et blanchâtres (**Cl-SHCa-1** et **Cl-SCa-3**). 1 g des différents produits est utilisé pour être thio-fonctionnalisé par substitution nucléophile par réaction avec NaSH.

3.2.3.3 Fonctionnalisation des Cl-argiles par substitution nucléophile (SH-argiles)

1 g de ^aCl -argiles et ^bCl -argiles sont traités séparément dans des réacteurs en pyrex sous reflux, par 4g de $\text{NaSH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) sous agitation dans 75 mL d'éthanol pendant 65 heures [132]. Après réaction, le mélange réactionnel est filtré et lavé par de l'eau distillée suivie de méthanol. Après séchage à l'étuve à 60 °C pendant une nuit, les produits sont respectivement de couleur verte noirâtre (**SH-SWa-1**), bleuâtre (**SH-SWy-1**) et blanchâtre (**SH-SHCa-1** et **SH-SCa-3**). Notons que de bons résultats ont été obtenus avec les ^bCl -argiles qu'avec les ^aCl -argiles, sans doute à cause de l'agrégation des intercalats dans leur espace interlamellaire, rendant les sites Si-OH inaccessibles. Les SH-argiles obtenues sont très hydrophobes.

3.3 TESTS CATALYTIQUES

3.3.1 Hydratation du styrène et de ses dérivés

Le test catalytique de l'hydratation du styrène et de ses dérivés par les argiles modifiées a été effectué en collaboration avec le laboratoire du Docteur Howard Alper (département de Chimie de l'Université d'Ottawa) dans le cadre d'une recherche conjointe [156]. Néanmoins nous en donnons ici les principales étapes opératoires et un résumé succinct des résultats sera fait dans le chapitre 4.

Les tests catalytiques ont été effectués dans une autoclave de 45 mL équipée d'un cylindre en verre, contenant 2 mL de solvant, 0-14 mmole d'eau, 1-10 mL de dérivés de styrène en présence de 0-500 mg de catalyseurs de types variés à base de NG-1, SWa-1, SWy-1 et SHCa-1. Ces catalyseurs ont été utilisés sous leurs formes sodique, échangée (fer, zirconium (NG-1), chromique (SWy-1) et intercalée (fer, zirconium (NG-1)) comme décrits antérieurement.

Le mélange réactionnel est porté à la température désirée et sous agitation magnétique après une purge sous courant d'azote. Après la réaction, l'autoclave, est refroidie à la température de la pièce et le produit brut de la réaction est récupéré après filtration, séchage par MgSO_4 et évaporation. Ce mélange réactionnel brut est analysé par la chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un instrument de type Hewlett 5890, Packard Séries II, garni d'une colonne de 10 m de 1.5% OV-17 et

1.95% OV-210 comme phase stationnaire. Le rendement des produits isolés est déterminé en utilisant comme standard interne le t-butylbenzene après purification par chromatographie éclair à l'aide de pentane suivie d'un mélange 9:1 de pentane/éthyle acétate comme éluant. Le spectre $^1\text{HMRN}$ a été enregistré sur un spectromètre de type Varian Gemini 200 MHz en utilisant comme solvant le CDCl_3 par rapport au tétraméthylsilane comme standard interne de référence [156].

3.3.2 Réduction de l'oxyde nitrique (NO_x)

Le test catalytique de la réduction de l'oxyde d'azote a été effectué en collaboration avec le Dr. Ravi M. Sarma dans le laboratoire du Professeur Christian Detellier (département de Chimie de l'Université d'Ottawa) dans le cadre d'une recherche interne [157]. Nous en donnons ici les principales étapes opératoires et un résumé succinct des résultats sera fait dans le chapitre 4.

0.5 g de catalyseur (NaNG-1B1, FeNG-1B1E ou FeNG-1B1I₂) est dégazé à 723 °K pendant 15 mn sous vide dynamique, et refroidi à la température de la pièce, dans un ballon à fond rond muni d'un septum. L'oxyde nitrique (Aldrich 98.5%, 1.3×10^4 Pa (1.71 μmoles)) y est introduit et chauffé à 673 °K pendant 6, 15, 24 et 40 heures. Le réacteur est ensuite refroidi à la température de la pièce, et les produits gazeux prélevés à travers le septum avec une seringue appropriée, sont analysés par FTIR en utilisant une cellule à ouverture en CaF_2 pour confirmer la présence de N_2O . Un chromatographe en phase gazeuse garni d'une colonne en carboxen ¹⁰⁰⁰ (Supelco) et

muni d'un détecteur à conductivité thermique est utilisé, pour la séparation de NO, N₂O, N₂ et O₂. Le pourcentage de conversion de l'oxyde nitrique et celui de la formation de N₂O, N₂ et de O₂ sont calculés à partir de la courbe d'étalonnage préalablement établie.

Afin de s'assurer de la continuité catalytique, une expérience de recirculation a été faite dans les mêmes conditions que ci-dessus. Les produits ont été analysés et évacués à des intervalles de 15 h. Entre les quatre cycles effectués, le catalyseur a été réactivé et totalement dégazé à 723 °K sous vide dynamique [157].

3.4 ADSORPTION EN PHASE AQUEUSE DES METAUX LOURDS

Les tests d'adsorption des métaux lourds (Cu²⁺, Zn²⁺ et Cd²⁺) se feront respectivement avec les Na-argiles (Na-NG-1, Na-SWa-1, Na-SWy-1, NaSHCa-1, Na-Sca-3) les H-argiles (H-SWa-1, H-SWy-1, H-SHCa-1, H-SCa-3), et avec les différentes SH-argiles (SH-SWa-1, SH-SWy-1, SH-SHCa-1, SH-SCa-3). Ceci nous permettra de faire la différence entre la capacité et le mécanisme d'adsorption des argiles naturelles et modifiées. D'autres tests d'adsorption de métaux lourds seront effectués avec les argiles intercalées au fer (argiles-I), leurs homologues étançonnées à différentes températures (350 °C et 600 °C/3 heures), et cela comparativement à l'hématite pure commerciale (Fe₂O₃). Nous étudierons respectivement:

- l'adsorption des métaux en solution aqueuse en fonction de la concentration du métal. Le pH des solutions étant celui des solutions des sels des différents métaux

($\text{pH}_i = 4.50$ pour le Cu^{2+} , 5.24 pour Zn^{2+} et 5.14 pour le Cd^{2+}).

- l'adsorption des métaux en solution aqueuse à pH_i (initial) en fonction de la masse de l'adsorbant pour une concentration fixe de métal.

- la réversibilité de cette adsorption, c'est-à-dire la désorption-adsorption ou test de la régénération.

- et enfin l'étude de l'adsorption compétitive des différents cations en présence des différents adsorbants individuels.

La procédure expérimentale générale sera la suivante pour tous les tests sauf avis contraire:

Toutes les préparations et les tests d'adsorption ont été faits dans des fioles en nalgène de 100 mL préalablement imprégnées dans une solution aqueuse 1M de HCl pendant une nuit puis rincées à l'eau distillée pour prévenir toute perte de métal par adsorption sur les parois et toute contamination [133].

Des solutions aqueuses standard à 1000 ppm de sel de nitrate des différents métaux $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich; réactifs ACS) ont été préparées. 10 mg de chaque adsorbants, pesés avec précision sont ajoutés aux différentes solutions diluées de 0-50 ppm dérivées des solutions standards. La solution ainsi obtenue est agitée vigoureusement à la main avant d'être soumise à une agitation continue à une vitesse de 200 rpm pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur de type "Enviro-shaker", à 25 °C. Comme nous l'avons précisé ci-dessus, tous les tests d'adsorption ont été effectués sans modifier le pH_i (pH initial) de la solution mère du sel métallique. Toutefois, notons que le pH_i varie légèrement avec le type d'adsorbant

utilisé. Le pH_f (pH après 24 heures) mesuré après 24 heures est indicatif de l'ampleur de l'adsorption. Les concentrations initiale (C_i) et d'équilibre (C) des solutions en métaux sont respectivement déterminées en analysant une fraction préfiltrée de 5 mL à l'aide de papier filtre Wattman No. 1 et si nécessaire No. 41), avant (test en blanc) et après traitement par les différents adsorbants individuels. L'ICP/AES a été utilisé comme spectroscopie d'analyse.

Effet de la masse de l'adsorbant: 10 mg et 20 mg des SH-argiles ont été utilisés pour 50 mL de solution de sel métallique dans les conditions précédentes.

Etude de l'adsorption compétitive: Un volume total de 45 mL de solution est obtenu en mélangeant 15 mL des différentes solutions prélevées de solutions diluées à 40-42 ppm de chaque métal. 10 mg d'adsorbants (SH-argiles) spécifiques est utilisé dans les conditions décrits ci-haut.

Tests de désorption-adsorption (régénération): 50 mg de chaque adsorbant (SH-argiles) sont placés dans des solutions concentrées des différents sels de métaux (10 g dans 250 mL d'eau distillée) dans les conditions décrites précédemment. Après 24 heures, les différents adsorbants saturés de métaux spécifiques sont séchés à l'étuve à 100 °C pendant une nuit avant d'être analysés par XRF. Ils sont alors soumis à des traitements alternés à l'HCl 1N et 0.1 N, suivis d'un lavage final à l'eau distillée, dans des tubes à essais pour centrifugeuse. Les adsorbants ainsi régénérés sont séchés à 100 °C à l'étuve avant d'être analysés par XRF pour s'assurer de la désorption effective des métaux avant les tests de réadsorption.

3.5 CARACTERISATION DES ARGILES PURIFIEES ET MODIFIEES

Les différentes argiles purifiées (sodique et non sodique) et non purifiées (brutes) sont caractérisées par la diffraction des rayons-x, la thermogravimétrie et par les spectroscopies infrarouge et Mössbauer. Le suivi du degré de purification des différentes argiles étant fait, par DRX et par thermogravimétrie, en comparant les spectres des échantillons bruts et purifiés. La spectroscopie Mossbauer a été utilisée en plus, dans le cas des nontronites, pour s'assurer de l'absence des oxydes de fer.

3.5.1 Diffraction des rayons-X (DRX).

Les analyses aux rayons x ont été faites sur un spectromètre de type PHILIPS PW 3710, avec un tube en cuivre et un générateur de 45 kV et 40 mA. L'angle de balayage est de deux thêta (2θ) entre 3 et 90° , et le balayage se fait par étape de 0.02° . L'enregistrement des diffractogrammes des rayons-X est fait en plaçant en abscisse 2θ et en ordonnée l'intensité des diffractions.

3.5.1.1 Préparation des échantillons

Différents échantillons ont été préparés respectivement à partir des argiles brutes (**SWy-1B0**, **SHCa-1B0**, **NG-1B0** et **SWa-1B0**), purifiées non sodique (**SWy-1B1**, **SHCa-1B1** et **NG-1B1**), et purifiées sodique (**NaSWy-B1**, **NaSHCa-B1**, **NaNG-B1** et **NaSWa-1B1**), selon la méthode des agrégats orientés. 40 mg de chacun d'eux ont été dissous, dans 2 mL d'eau distillée. A l'aide d'une pipette, les solutions sont déposées

sur des portes échantillons sphériques en verre, et ainsi abandonnées au séchage à la température et à l'humidité ambiante du laboratoire pendant une nuit. Les échantillons supportés, ainsi obtenus sont placés dans un dessiccateur à humidité constante, pendant quatre à huit heures, et analysés par diffraction des rayons-X.

L'influence de la température de calcination sur la distance interréticulaire d_{001} (espacement basal) des différents échantillons purifiés sous forme sodique non intercalés, et intercalés à l'aide de substances étrangère d'origine minérale (oligomère de métaux) a été étudiée. Cette précédente étude, ainsi que le suivi de la transformation de phase de la goéthite à l'hématite, dans les échantillons intercalés et non intercalés, a été faite à différentes températures de calcination: 150, 300, 450 et 600 °C. La température du four étant programmée en raison d'une élévation de 15 °C/mn pour une durée de calcination fixe de 3h. Les différents échantillons sur leur support, sont ensuite refroidis dans le dessiccateur pendant une heure, pour être finalement analysés par rayons-x.

Notons aussi que l'influence de l'intercalation sur la NG-1 due au mode de séchage par lyophilisation et par étuvage à été étudiée par diffraction des rayons x.

3.5.2 Analyses thermiques (ATG/DTA)

Les analyses thermiques gravimétrique et différentielle des échantillons bruts (**SWy-1B0**, **SHCa-1B0**, **SWa-1B0**), purifiés sodiques (**NaSWy-1B1**, **NaSHCa-1B1**, **NaSWa-1B1** et **NaNG-1B1**), échangés (**Fe₁SWy-1B1E**, **Fe₁SHCa-1B1E**, **Fe₁SWa-1B1E** et **Fe₁NG-1B1E**), intercalés (**FeSWy-1B1I₂**, **FeSHCa-1B1I₂**, **FeSWa-1B1I₂** et **FeNG-1B1I₂**), du précipité de fer de la solution ferrique partiellement neutralisée par NaOH et vieillie (**Fe(NO₃)₃** (**FePTE**)), ainsi que celle de l'hématite pure et des argiles protoniques (H-argiles) et greffées (Cl-argiles et SH-argiles), ont été faites sur un appareil de type PERKIN-ELMER STA 1500 H.

Environ 17g des différents échantillons, ont été utilisés après les avoir mises au four à 100 °C pendant une nuit. Le refroidissement a été fait au dessiccateur en présence de drierite (desséchant solide), pour rendre constant ou réduire l'effet de la pression partielle de l'eau (P_{H_2O}) du milieu ambiant auquel les échantillons sont exposés avant l'analyse. Nous pouvons donc supposer que les échantillons ont été soumis au même taux d'humidité relative. La vitesse de chauffe choisie est de 20 °C/mn entre 25 °C et 1100 °C, dans un courant dynamique d'azote.

Les analyses thermogravimétrique et différentielle nous permettront de vérifier la pureté de nos argiles, d'étudier l'influence de l'échange cationique et de l'intercalation sur la stabilité des matériaux obtenus. Les différentes pertes de masse des argiles greffées comparativement aux argiles protoniques ou sodiques seront indicatives de la nature du greffage.

3.5.3 Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les échantillons à analyser ont été préparés sous forme de pastilles en mélangeant 15mg de l'argile donnée avec 300 mg de KBr. 60 à 80 mg de ce mélange a été utilisé pour la conception des pastilles réalisées à l'aide d'une presse manuelle. Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 300-4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre BM-100 de type Bomem Michelson. Le nombre de balayage étant de 30 avec une résolution de 4 cm^{-1} .

3.5.4 Spectroscopie de Fluorescence des Rayons X (XRF)

L'analyse par la fluorescence des rayons x a été faite sur 1g des différents types d'échantillons (mis sous forme de poudre) à l'aide d'un fluoromètre Phillips PW2400. Préalablement à l'analyse, les échantillons ont été séchés à l'étuve à 100 °C pendant une nuit, et refroidis au dessiccateur en présence de drierite. Particulièrement, pour les argiles greffées, les analyses ont été faites par référence au mélange stoechiométrique de SiO_2 , Al_2O_3 et de NaCl, au soufre élémentaire (S), et à la leucine, pour éliminer l'effet de matrice observé entre C, Cl, S et le silicium (Si). Cet effet de matrice minimise la teneur en silice dans ces échantillons. Pour l'analyse du Cu, Zn et Cd, l'analyse a été faite en prenant comme référence leur oxyde pur (Aldrich, 99.99 %) correspondant.

3.5.5 Spectroscopie Mössbauer

La masse d'échantillon utilisée pour la préparation des différents absorbeurs, est calculée à partir de la formule chimique du minéral argileux en question par l'intermédiaire d'un ordinateur avec un programme approprié. L'absorbeur, contenant environ 68 mg Fe/cm², a été obtenu en pressant l'échantillon sous forme de poudre entre deux morceaux de papiers minces, dans des porte-échantillons appropriés.

Les spectres de transmission Fe-57 Mössbauer de tous les échantillons (brut purifié et modifié) ont été enregistrés dans le laboratoire de spectroscopie Mössbauer de l'université d'Ottawa, à la température ambiante (25 °C) comme décrit par D.G. Rancourt [114]. La source radioactive utilisée est le Co-57 dans une matrice de rhodium (Rh), et l'enregistrement a été fait avec une vitesse de l'ordre de ± 4 mm/s sous une accélération constante. Les données ont été collectées sur un ordinateur à 1024 canaux ajusté pour donner un fond plat. La position de la vitesse γ a été également ajustée à zéro, conformément au CS de α -Fe métallique à la température de la pièce (température ambiante) du spectre calibré dans les 512-canaux.

Le but de l'analyse des différents échantillons (purifié et modifié) par spectroscopie Mössbauer est de vérifier le degré de purification des échantillons qui contenaient au départ des impuretés d'oxydes de fer, de caractériser le/les états de la valence du fer, et en ce qui concerne les échantillons modifiés par échange cationique et par étançonnage, de suivre progressivement à différentes températures, l'effet de la calcination sur l'apparition d'oxyde de fer par la morphologie spectrale.

3.5.6 Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA et ICP-AES)

3.5.6.1 Analyse des échantillons argileux

L'analyse chimique des différents échantillons sodiques, échangés, intercalés et étançonnés, a été faite par absorption atomique avec un spectromètre de type Varian SpectrAA 250 plus. Le but de cette analyse est de déterminer les teneurs en fer (ou du métal en question) et en sodium de ces différents échantillons. Pour ce faire, on ajoute à 10 mg d'échantillon des différentes argiles contenues dans des flacons en nalgène, respectivement 50 mL de HCl (10 %), et 2 mL de HF (49 %). Le mélange ainsi réalisé est agité à 70 °C pendant une nuit à l'étuve, afin de parfaire la dissolution complète des échantillons. Parallèlement à ce mélange, des mélanges témoins, servant de référence, et ne contenant aucun échantillon, sont aussi préparés pour le tracé de la courbe d'étalonnage.

Les différents échantillons sont alors analysés par absorption atomique pour le fer avec une lampe à base de fer de 25 mA, et par émission en ce qui concerne le sodium. Le dosage du sodium dans les échantillons purifiés mis sous forme sodique permet de déterminer la capacité d'échange cationique du minéral argileux en question.

3.5.6.2 Analyse de la quantité de métaux lourds adsorbés

La concentration des différents métaux est déterminée avant et après traitement par l'adsorbant, par ICP-AES. Après filtration, 5 mL du volume total des différentes solutions de sels métalliques de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, après dilution appropriée, est dosé pour sa teneur en métal par ICP-AES. Notons que l'analyse des solutions a été effectuée après standardisation de la machine par des solutions standards commerciales contenant les mêmes éléments que ceux soumis à l'analyse.

3.5.7 Adsorption, Surface spécifique et Porosité (BET)

La détermination de la surface spécifique et du volume microporeux a été effectuée par adsorption de l'azote liquide à l'aide d'un instrument de marque COULTER OMNISORP de modèle 100, version 1F, à la pression relative de $p/p^0 \leq 0.1$. La figure ci dessous représente le schéma du dispositif expérimental ayant servi à cette détermination. Cet appareil comprend deux compartiments essentiels: un compartiment (I) de prétraitement qui correspond au four (déshydratation de l'échantillon) ainsi qu'au dégazage, et un compartiment (II) où s'effectuent les phénomènes d'adsorption/désorption. Ce dernier compartiment comprend deux supports, l'un contenant l'échantillon à étudier et, l'autre servant de référence, pour contrôler la pression saturante de l'adsorbat. Ces deux supports baignent dans de

l'azote liquide contenu dans un vase à vide de type Dewar. Le dispositif expérimental est muni d'un système de vannes permettant la connexion des deux compartiments et la réalisation des différentes phases de l'étude en question. Enfin, un ordinateur relié au système permet la mise en marche de l'expérience et le traitement des données et des résultats expérimentaux.

Dans notre étude, nous avons prétraité 0.050 g des divers échantillons obtenus, à 300 °C pendant au moins trois heures, dans le four, au compartiment (I). Après dégazage par un vide de l'ordre de 10^{-4} torr et refroidissement à l'air ambiant, l'échantillon est porté, à l'aide de son support, dans le compartiment (II) et connecté au circuit permettant de réaliser l'étude de l'adsorption/désorption. L'expérience est alors mise en marche pour une nuit.

OMNISORP 100

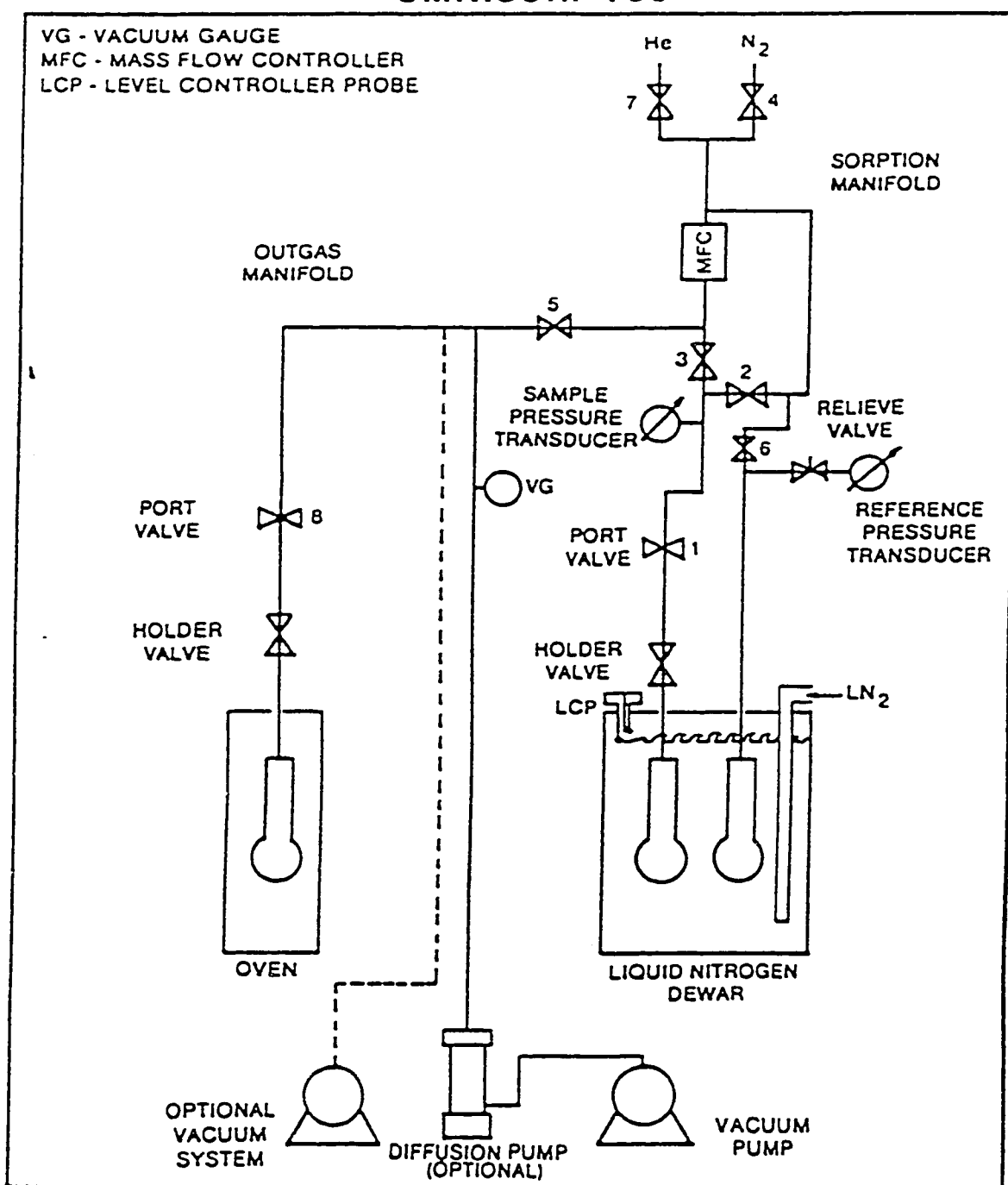


Fig. 28: Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de BET

3.5.8 Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN de l'état solide du ^{29}Si des différents matériaux ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker ASX-200, à 39.76 MHz avec une largeur de pulsation de $4.5 \mu\text{s}$ en utilisant à la fois le MAS (temps de répétition des pulsations de 120 s) et le CP-MAS (temps de contact de spin 10 ms et un temps de répétition des pulsations de 2s). Le CP-MAS permet le transfert de la magnétisation des hydrogènes aux siliciums voisins, augmentant ainsi le signal à l'acquisition.

CHAPITRE 4.

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 PURIFICATION DES ARGILES

4.1.1 OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES

Après purification et séchage par lyophilisation, nous avons obtenu des minéraux argileux sous forme de flocons très légers de couleur variable: blanc cassé pour la montmorillonite (**NaSWy-1B1**), rose pâle pour l'hectorite (**NaSHCa-1B1**), jaune clair pour la nontronite **NaNG-1B1**, et vert-olive pour la nontronite **NaSWa-1B1**. La couleur de la solution mère est identique à celle des flocons obtenus après lyophilisation pour la montmorillonite et l'hectorite, alors qu'on observe une nette différence dans le cas de la nontronite (NG-1) ou on passe du **vert-jaune** (non lyophilisé) au **jaune clair** (lyophilisé). Notons que ce changement apparaît également pour la nontronite NaSWa-1 lors de la congélation dans l'acétone, à l'aide de la neige carbonique (glace sèche), mais il n'est pas persévérant en fin de séchage. Ce changement de couleur, observé seulement au niveau des deux types de nontronites lors de la congélation dans l'acétone à l'aide de la neige carbonique (glace sèche), sera discuté plus en détail ultérieurement. Par contre, le séchage à l'étuve, par évaporation constante et progressive de l'eau, a donné non seulement des échantillons sous

formes de lamelles empilées les unes sur les autres (ce qui est caractéristique des phyllosilicates) mais aussi sans aucune variation de couleur comparativement à la couleur initiale des différentes argiles. Ce dernier mode de séchage est, sans doute, celui existant dans l'environnement naturel où se trouvent ces argiles, et c'est ce dernier mode que nous avons adopté, par la suite, pour le séchage de tous nos échantillons d'argile.

4.1.2 Interprétations du changement de couleur dans les nontronites

Dans ce paragraphe, nous rapportons les différentes interprétations données au changement de couleur de la nontronite NG-1, comme publiée par certains auteurs [38], en vue d'apporter notre contribution à la compréhension de ce phénomène.

Selon Peter Komadel et collaborateurs [38], la couleur vert-olive (nous avons observé plutôt une couleur vert-jaune) de cette smectite ferrugineuse, témoigne du degré de présence du Fe(II) dans la structure du cristal, à cause du phénomène de transfert de bande d'électron intervalentiel, qui y a lieu, étant donné que le fer dans les sites octaédriques existe dans des états d'oxydation variable et mixte [38]. Cette couleur vert-olive témoigne de l'existence simultanée de Fe(II) et de Fe(III) dans des sites adjacents [38], et elle vire complètement au jaune sous l'effet du séchage par lyophilisation, ce que nous avons également observé.

Toujours selon Peter Komadel et coll. [38], la réduction et la réoxydation de la

nontronite, respectivement, en présence du dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), et de l'oxygène (O_2), permettent d'expliquer les variations de couleur observées. La technique de séchage par lyophilisation occasionnerait aussi cette oxydation de Fe(II) en Fe(III) dans la nontronite [38]. Selon cette même étude, l'oxydation totale de Fe(II) en Fe(III) serait à l'origine de cette coloration jaune. La réaction globale d'oxydoréduction alors proposée s'écrit comme ci-dessous:

Réduction →



← Oxydation

La réduction totale de la nontronite, toujours selon la référence [38], conduit à une couleur gris-claire ("gray light") de l'échantillon. La couleur indique que les électrons deviennent plus mobiles ou plus délocalisés dans la structure du cristal pendant la réduction, ce qui en retour peut perturber la distribution de la densité électronique, et augmenter la polarisabilité des électrons dans les orbitales des ions oxygènes de surface [38]. La modification dans la densité électronique et de la polarisabilité est très importante pour comprendre comment Fe(II) dirige, et contrôle les propriétés de surface de l'argile, car ces propriétés influencent les liaisons hydrogènes, les forces de nature van der Waals et d'hydratation de surface [38].

L'information que nous voulons apporter ici, quant à ce changement de couleur de la NG-1, s'oppose aux interprétations données par ce groupe de chercheurs.

L'approche que nous avons adoptée est basée tout simplement sur des observations macroscopiques durant les étapes de la purification, et sur la caractérisation de l'état de valence du fer dans la NG-1, par la spectroscopie Mössbauer dans les échantillons séchés différemment (Lyophilisation et étuvage). Cette approche a été aussi appliquée aux autres argiles purifiées en particulier la SWa-1 qui, constitutionnellement, est chimiquement proche de la NG-1. Le schéma ci-dessous décrit bien les observations faites.

Il ressort clairement de ce schéma que le changement de couleur observé est attribuable au processus de séchage par lyophilisation, et que la couleur jaune-pâle est persévérante lorsque l'échantillon est sous la forme sodique. Ceci veut dire que la couleur jaune pâle observée en fin de séchage avec l'échantillon sodique (NaNG-1B1L), est aussi observée avec l'échantillon non sodique purifié (NG-1B1) mais qu'en fin de séchage cette couleur disparaît dans ce dernier cas. Rappelons que le processus de lyophilisation implique deux étapes:

- la congélation de l'échantillon, à l'aide de la glace sèche carbonique dans l'acétone, et le séchage sous vide à l'aide d'une pompe.

La première étape (procédé physico-chimique) est responsable du changement de couleur observé. L'action floculante du NaCl, c'est-à-dire faisant passer l'argile de la forme de particule à la forme de flocon, permet la persistance de la couleur à la fin du séchage. Notons que le même effet a été noté avec la SWa-1, mais même sous la forme sodique, le changement de couleur n'est pas persistant en fin de séchage. Les autres échantillons, c'est-à-dire la SWy-1 et la SHCa-1, ne manifestent aucun changement de couleur à aucune des phases de la purification. Ce résultat est important et nous amène à dire que ce changement de couleur lors de la congélation dans la glace sèche acétonique, est propre, sans doute, aux smectites ferrugineuses. Cette seconde hypothèse semble être conforme à l'interprétation faite par Velde [38] selon laquelle, les basses températures favoriseraient la formation de la goéthite (α -FeOOH), donnant ainsi la coloration jaune à jaune-orangée aux argiles, et que les principaux agents responsables de la coloration des argiles dans leur lieu de formation sont les oxyhydroxydes et oxydes de fer. Nous comprenons alors bien, que l'action

de la congélation de ces argiles à l'aide de la glace sèche carbonique dans l'acétone, agit sur les propriétés macroscopiques de ces argiles ferrugineuses.

Ce résultat, corrélé avec les résultats de l'analyse par la spectroscopie Mössbauer (figures 38 (p.189) et 39 (p.192)) qui montrent que l'échantillon, quel que soit le mode de séchage choisi, ne contient que du fer à l'état de valence III (Fe^{3+}) en site octaédrique ($\delta = 0.35$ mm/s et $\Delta = 0.46$ mm/s). Notons que la présence du fer III en site tétraédrique n'est pas à exclure vu que le rapport molaire $\text{Al/Si} = 0.18$ (tableau 14, p. 187) pour la NaNG-1 est très faible, et ceci s'explique sans doute par les substitutions de l'aluminium par le fer III, à la fois dans les sites tétraédrique et octaédrique. Ce résultat, nous permet de contredire les interprétations de Komadel et Collaborateurs [38], selon lesquelles la coloration serait liée à l'état valentiel variable et mixte du fer et au transfert électronique entre ces deux états valentiels du fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}), suite à différents traitements d'oxydoréduction appliqués à la NG-1. En guise de conclusion nous pouvons retenir que le changement de couleur n'est qu'induit par le processus de séchage par lyophilisation, qui implique des basses températures, suite à l'utilisation de la glace sèche acétonique. La teneur en fer de l'argile étant le facteur limitant à la formation de la goéthite (mais en très faible teneur et non détectable par rayons-X). Ceci peut sans doute expliquer pourquoi, dans le cas de la SWa-1, la coloration n'est pas persistante à la fin du séchage, ni qu'elle n'est pas observable pour la SWy-1 et la SHCa-1. La floculation de l'argile induite par le NaCl (argile sodique), en plus de la teneur en fer sont essentielles à l'observation de cette couleur en fin de séchage.

4.2 CARACTERISATION DES ARGILES

4.2.1 Diffraction des rayons-X (DRX).

Les minéraux argileux étudiés ici sont des smectites dioctaédriques (montmorillonite et nontronite), et trioctaédrique (hectorite). Comme nous l'avons précisé au chapitre 1, elles ont toutes une structure de couche de type 2:1, dont la charge électronique est balancée par des cations échangeables, qui sont solvatés par des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire. Les diffractogrammes de rayons-X des smectites présentent principalement des raies de diffraction basales 00l, et des bandes de diffraction bidimensionnelle hk. L'identification des smectites repose sur les réflexions basales qui correspondent aux distances interlamellaires d. Ces réflexions basales (espacements lamellaires) dépendent du type du minéral argileux, de la nature des cations de l'entrecouche, du degré d'hydratation des cations, et de la présence d'intercalats [1, 22].

Le but de cette étude de diffraction des rayons-X est de caractériser ces minéraux argileux, en se basant sur les valeurs de leurs espacements basaux (distance interlamellaire), et de vérifier, par comparaison des différents diffractogrammes (brut et purifié) obtenus, l'efficacité du traitement de purification et la cristallinité des matériaux utilisés. Cette étude nous permettra également de suivre l'évolution de l'espacement basal d_{001} lors des différentes modifications physico-chimiques infligées

à ces argiles purifiées. Une bonne purification (condition critique de la réussite de cette étude), et une bonne caractérisation des argiles modifiées, permettront leur utilisation future, comme adsorbants (purification des effluents de métaux lourds divalents) et comme catalyseurs (synthèse de composés organiques, réduction de NO_x). Nous présenterons successivement et individuellement, le résultat de ces travaux de purification pour chaque type d'argile, ensuite les résultats de leurs modifications physico-chimiques. Nous référons le lecteur à l'appendice A et B (p. 339-341) pour les symboles et abréviations utilisés.

4.2.1.1 Montmorillonite (SWy-1)

La comparaison des diffractogrammes de la montmorillonite brute (SWy-1B0) et purifiée (NaSWy- 1B1) montre que la purification a été efficace. Suite à cette purification, nous pouvons aisément observer sur le diffractogramme deux pics très intense, correspondant aux réflexions 001 (12.51 Å) et 004 (3.12 Å). Trois autres réflexions moins intense, 002 (6.2 Å), 003 (4.26 Å) 006 (2.08 Å) sont observables. Ces différentes réflexions sont situées respectivement aux angles de diffraction $2\theta = 7.06, 14.3, 20.83, 28.51$ et 43.37 . Les valeurs d_{001} des différents échantillons (tableau 6) sont calculées à partir de la relation:

$$d_{001} = (d_{001} + 2d_{002} + 3d_{003} + 4d_{004} + \dots)/n \quad (n = 1, 2, 3\dots).$$

Notons qu'aucune réflexion caractéristique ni de la goéthite, ni de l'hématite n'a été observée dans les échantillons de la SWy-1 purifiée, même après calcination

à 300°C (fig. 30).

D'autres pics apparaissent respectivement à $2\theta = 19.81, 26.66, 43.37$ et 51 . Ils sont attribués à des impuretés persistantes, mais de quantité faible, de quartz et/ou de cristobalite (19.81, 26.66, 51). Notons que nous n'avons observé aucune trace de NaCl résiduel dans le diffractogramme de l'argile traitée, preuve que la dialyse a été totale en conformité avec le test du nitrate d'argent.

Tableau 6: Valeurs des réflexions basales d_{001} (Å) dans les échantillons de la montmorillonite.

Minéral argileux	Echantillons	Espacements basaux (d_{001} en Å)
Montmorillonite (SWy-1)	SWy-1B0	12.76
	NaSWy-1B1	12.51
	NaSWy-1B1C ₃₀₀	9.68

N.B.: NaSWy-1B1C₃₀₀ = montmorillonite monoionique sodique calcinée à 300 °C pendant trois heures.

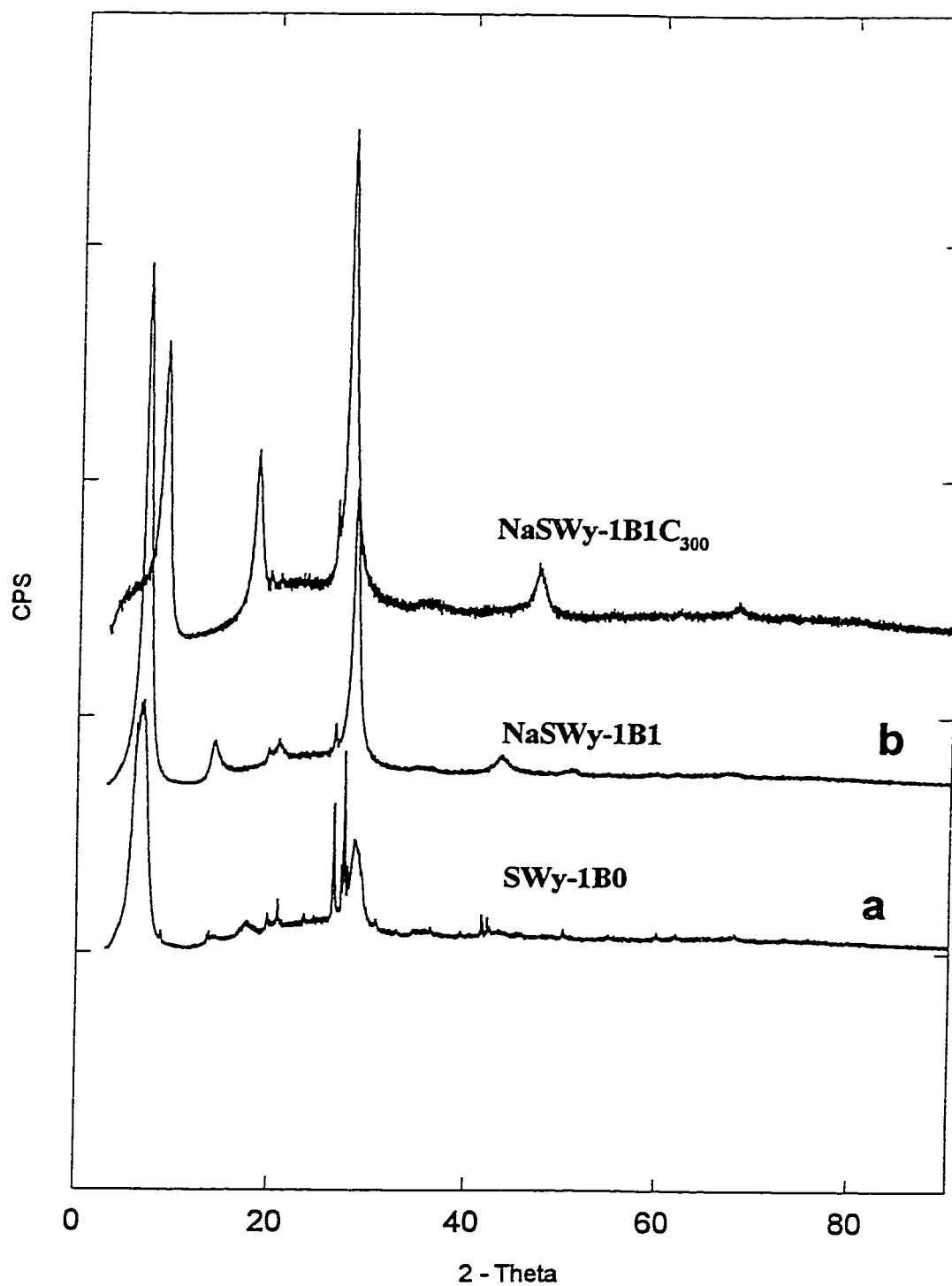


Fig. 30: Diffractogrammes des rayons-X de la montmorillonite SWy-1.

a). brute (SWy-1B0), b). purifiée sous forme monoionique sodique (NaSWy-1B1) et NaSWy-1B1 calcinée au four à 300 °C pendant 3 heures (NaSWy-1B1C₃₀₀).

Il ressort du tableau 6 que l'effet de la température diminue notablement la distance interlamellaire: nous passons de 12.51 Å pour NaSWy-1B1 (échantillon humide) à 9.68 Å NaSWy-1B1C₃₀₀ (échantillon calciné à 300 °C). Ce résultat est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [1, 16, 22]. Cette diminution de la distance interlamellaire est une indication du départ de l'eau retenue entre les plans basaux, dont la mise en évidence sera faite également par l'analyse thermogravimétrique. Autre fait que nous avons constaté, c'est le réarrangement de la structure du minéral (contraction structurale) sous l'effet de la chaleur avec un léger déplacement du pic 001 à $2\theta = 9.12$. Les réflexions 002, 003 et 005 apparaissent respectivement aux angles $2\theta = 18.5, 27.8$ et 47.3 .

4.2.1.2 Hectorite (SHCa-1)

L'hectorite, qui est l'analogue trioctaédrique de la montmorillonite, est une smectite où ont lieu principalement des substitutions des ions Mg^{2+} par des ions Li^+ [1]. La purification de l'argile a permis l'élimination des impuretés qui ont été identifiées sur son diffractogramme (fig. 31) comme étant du quartz et du carbonate. Le diffractogramme de l'argile purifiée NaSHCa-1B1 permet de distinguer nettement les réflexions basales 001 et 004 qui sont situées respectivement à $2\theta = 7.02$ et 28.21 . Le traitement à 300 °C permet le départ de l'eau, située entre les plans basaux, donnant ainsi une distance interlamellaire de 10.20 Å (voir le tableau correspondant). Ce résultat est aussi en accord avec ceux de la littérature [1, 16, 22]. Nous

constatons aussi un réarrangement de la structure (contraction structurelle) sous l'effet de la calcination à 300 °C, avec pour conséquence la distinction des réflexions 001, 002 et 003. Notons également ici, qu'aucune réflexion caractéristique de la présence de goéthite ou d'hématite, n'a été observée dans les échantillons de la SHCa-1 sodique même après calcination à 300°C.

Tableau 7: Valeurs des réflexions basales 00l (Å) dans les échantillons de l'hectorite.

Minéral argileux	Echantillons	Espacements basaux (d_{001} en Å)
Hectorite	SHCa-1B0	13.73
	NaSHCa-1B1	13.20
	NaSHCa-1B1C ₃₀₀	10.17

N.B.: NaSHCa-1B1C₃₀₀ = Hectorite monoionique sodique calcinée à 300 °C pendant 1 heure.

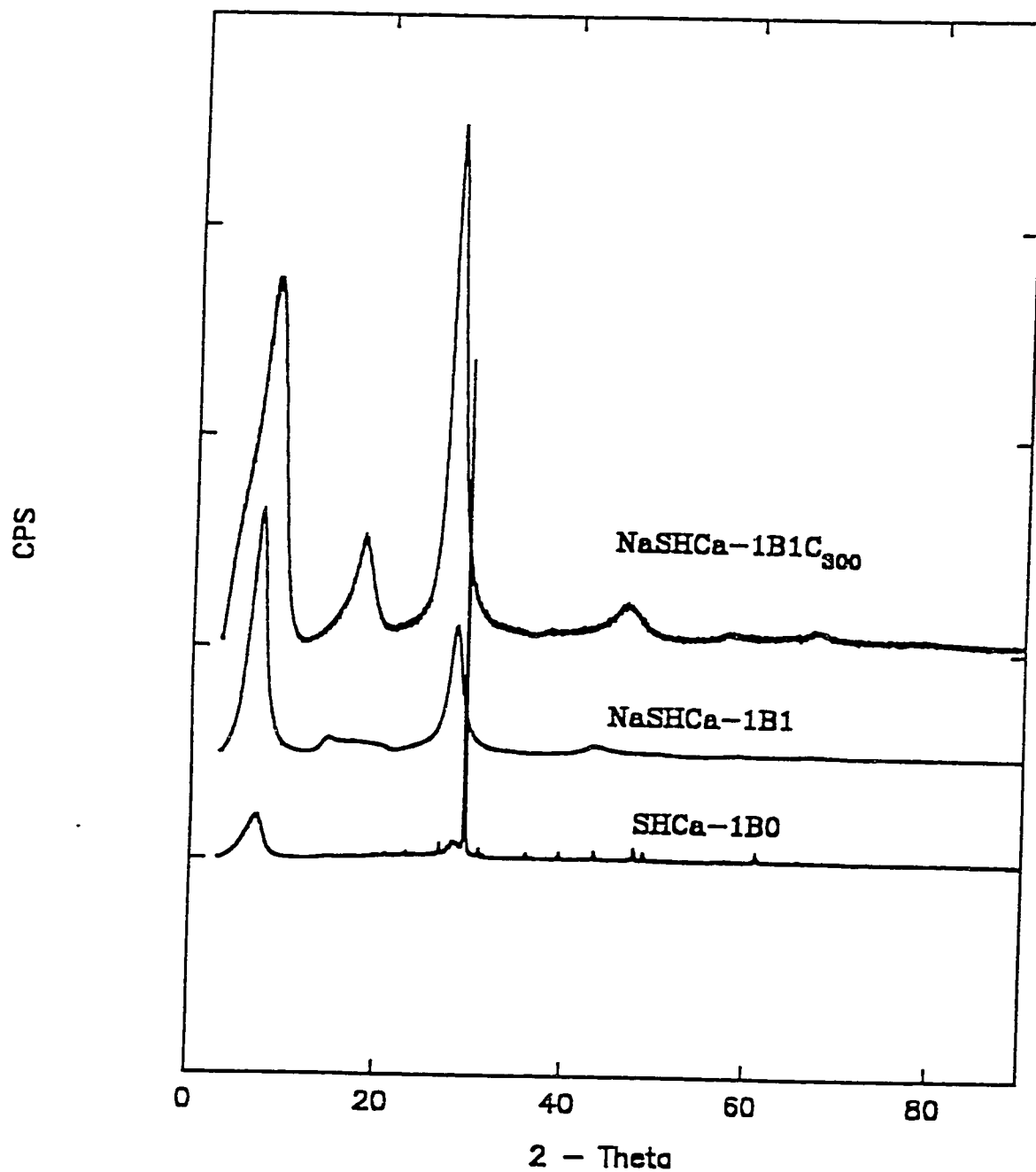


Fig. 31: Diffractogrammes des rayons-X de l'hectorite (SHCa-1).

a). brute (SHCa-1B0), b). purifiée sous forme monoionique sodique (NaSHCa-1B1) et NaSHCa-1B1 calcinée au four à 300 °C pendant 3 heures (NaSHCa-1B1C₃₀₀).

4.2.1.3 Les Nontronites

Les deux types de nontronite analysées sont des smectites dioctaédriques, dont les charges de couches proviennent de la substitution de l'aluminium par du silicium dans les feuillets tétraédriques. Les 2/3 des deux sites octaédriques relatifs à la position des groupes hydroxyles (cis (M2)/trans(M1)) et des atomes d'oxygènes apicaux, sont essentiellement occupées par des ions Fe (III) [1]. Cependant, la présence d'ion trivalent Fe^{3+} dans les sites tétraédriques n'est pas à exclure, surtout lorsqu'il s'agit des nontronites pauvres en aluminium [154], comme dans notre cas avec la NG-1 et la SWa-1. L'analyse par diffraction des rayons-X des différents échantillons de nontronite, a donné respectivement les diffractogrammes de la figure 32(a,b) et 33(a,b), pour la NG-1 et la SWa-1. Nous les étudierons cas par cas.

4.2.1.3.1 Nontronite (NG-1)

Nous constatons, à partir des diffractogrammes de la figure 32(a,b), que la purification a permis d'éliminer une quantité notable d'impuretés identifiées comme du quartz, apparaissant sous forme de pics bien affilés sur le diffractogramme de l'échantillon brut (NG-1B0) (voir le diffractogramme du quartz). Ce dernier contenait au départ beaucoup de sable. D'autre part, les oxydes/hydroxydes de fer ont été identifiés à l'aide des données de référence comme étant de l'hématite (ayant des propriétés magnétiques et isolable à l'aide d'un barreau aimanté), et de la goéthite. La présence d'impuretés d'oxyde de fer dans la nontronite a été aussi rapportée par Eswaran et Sys (1970) et Elias et coll. (1981) (voir [35]).

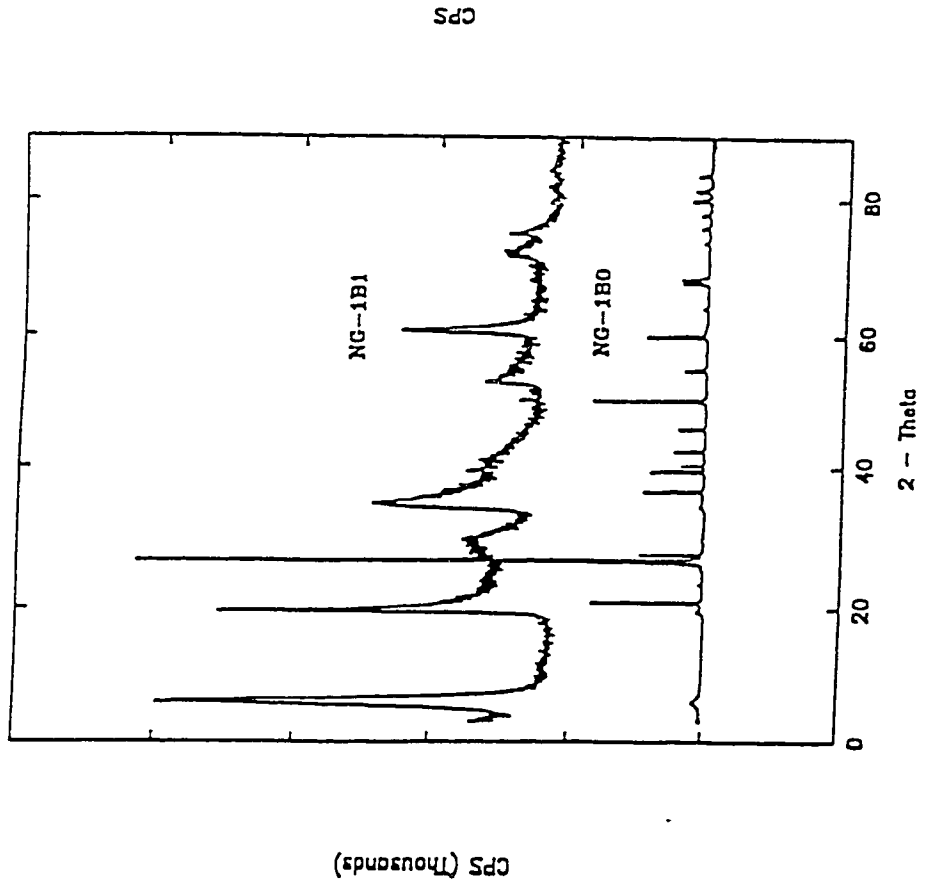


Fig. 32a: Influence de la purification sur le diffractogramme des rayons x de la NG-1B0 (nontronite brute).

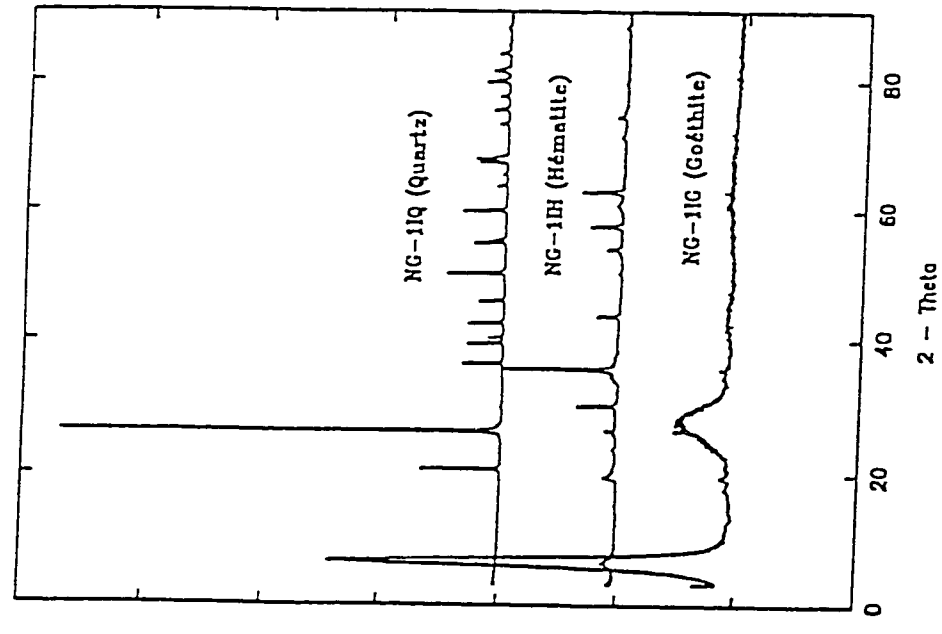


Fig. 32b: Diffractogrammes des rayons X des différentes impuretés extraites de la NG-1, et identifiées comme étant le quartz, l'hématite et la goéthite.

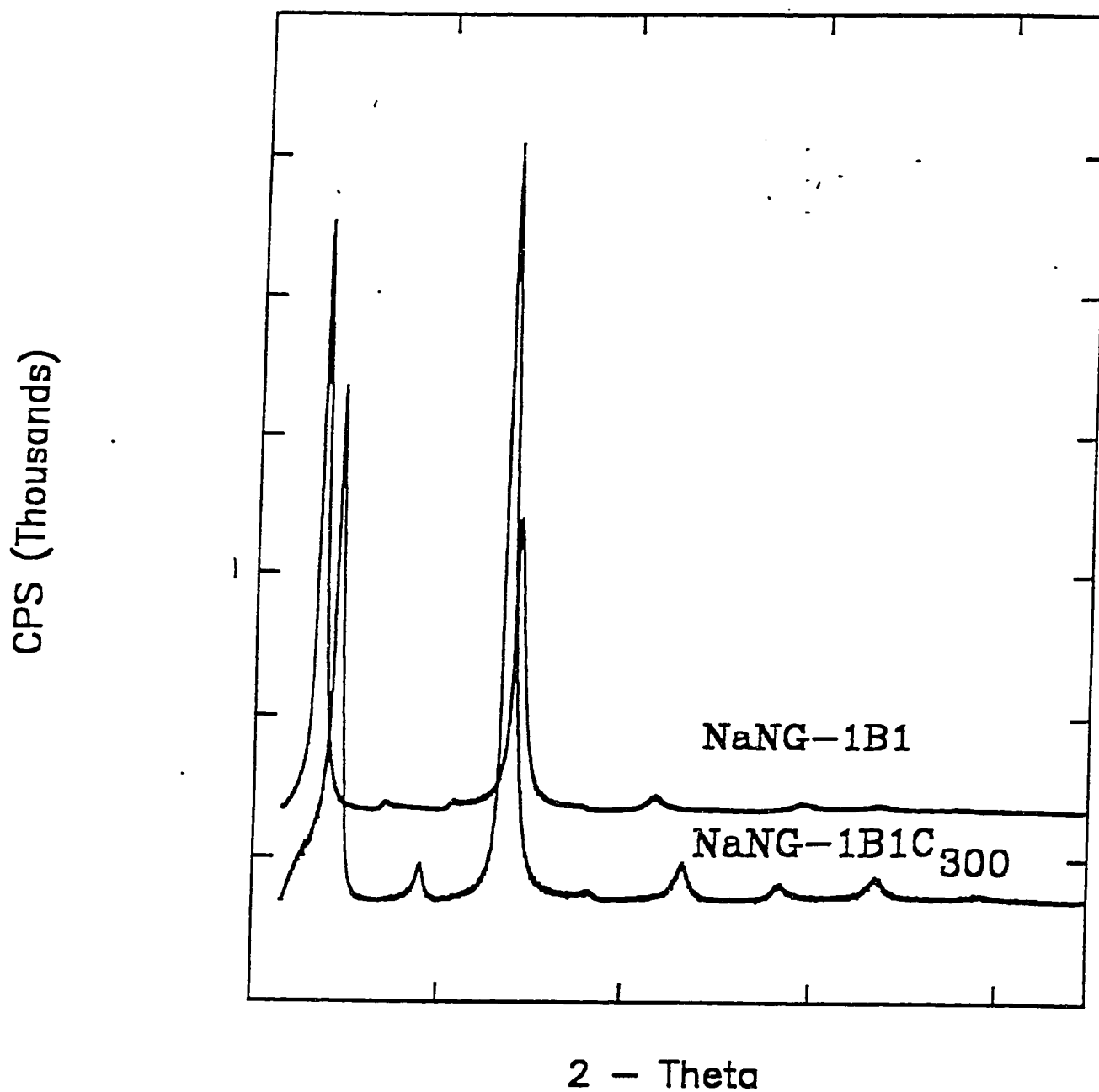


Fig. 32c: Diffractogrammes des rayons-X de la nontronite NG-1 : purifiée sous forme sodique (NaNG-1B1), et calcinée au four à 300 °C pendant 3 heures (NaNG-1B1C₃₀₀).

Des études de spectroscopies Mössbauer [24], mirent aussi en évidence la présence dans la nontronite (NG-1), des impuretés d'oxydes de fer sous la forme maghémite (et non magnétite comme vue précédemment) et goéthite. Dans notre cas, nous avons basé la caractérisation de nos impuretés en utilisant la diffraction des rayons X, corrélée à une base de donnée. La comparaison de ces diffractogrammes (32b) avec ceux disponibles dans la littérature de référence, nous a permis de conclure en la présence de quartz, de goéthite et d'hématite. En ce qui concerne la goéthite, nous avons obtenu un diffractogramme avec deux pics de diffractions. Le premier étant la d_{001} propre à la NG-1 et la seconde à 2θ , étant celle de la goéthite avec de petites impuretés de quartz. Notons que cette dernière fraction est intimement liée à l'argile elle même, donc difficilement séparable en entier. Cette caractérisation de la goéthite est aussi conforme avec celle faite par Goss [120]. Pourtant, dans notre cas, une réflexion de l'argile est visible.

Cette purification fournit alors un diffractogramme **NG-1B1**, de nature turbostratique, présentant les différentes réflexions hkl. Contrairement à la montmorillonite et à l'hectorite, nous avons identifié seulement la réflexion basale d_{001} (12.51 Å) située à $2\theta = 6.03$. Les autres réflexions 00l semblent ne pas apparaître sur le diffractogramme. Ce résultat est conforme à l'étude faite par Eggleton [15] sur une série de nontronite. Sous la forme sodique **NaNG-1B1** (fig. 32c), la structure semble mieux ordonnée avec deux réflexions principales, 001 ($2\theta = 7.1$) et 004 ($2\theta = 28.73$). Les autres réflexions étant très faibles en intensité. Sous l'effet de la

calcination, un réarrangement de la structure se produit avec l'apparition des réflexions 001, 002, 003, 005, 006 et 007, respectivement aux angles $2\theta = 9.1, 18.2, 27.46, 46.48, 56.85$ et 67.1 . L'espacement basale d_{001} sous l'effet de la calcination à 300°C , passe de 14.89 \AA à 9.58 \AA , comme dans le cas des deux autres smectites.

Tableau 8: Valeurs des réflexions basales 00l (\AA) dans les échantillons de la nontronite NG-1.

Minéral argileux	Echantillons	E spacements basaux (\AA) (001)
Nontronite (NG-1)	NG-1B0	14.89
	NaNG-1B1	12.36
	NaNG-1B1C ₃₀₀	9.58

4.2.1.3.2 Nontronite (SWa-1)

La purification de la SWa-1 ne nécessite que l'élimination du quartz et de la goéthite, l'hématite étant totalement absente. L'élimination des impuretés conduit au diffractogramme de la NaSWa-1B1 et sous l'effet de la calcination à 300 °C pendant 1h, à celui de la NaSWa-1B1C₃₀₀. Ce qui est à noter ici, c'est que dans le cas de la SWa-1, le diffractogramme SWa-1B1 est semblable à celui de NaSWa-1B1. Dans le cas de la NG-1, les diffractogrammes NG-1B1 (figure 32a, p. 156) et NaNG-1B1 (figure 32c, p. 166) étaient différents. Remarquons aussi que la NG-1 n'acquiert une structure ordonnée (non turbostratique) que sous la forme sodique, sans doute à cause une meilleure organisation des couches induite par la présence des ions sodium hydratés et aussi due à la taille de ses particules qui est plus grande que dans le cas de la SWa-1. Notons que les particules vert-jaune de la NG-1 décantent beaucoup plus rapidement et sont filtrables (papier filtre Wattman No. 1) sous la forme non sodique alors que ceci n'est pas le cas avec ceux de la SWa-1. Notons aussi que la SWa-1 contient beaucoup plus de contre ion calcique que la NG-1 (tableau 15, p. 211). Ceci pourrait expliquer sa structure non turbostratique, c'est-à-dire non orientée de manière aléatoire selon l'axe c.

Toutes ces observations nous conduisent à conclure que ces deux nontronites sont structurellement différentes, bien que chimiquement (en composition), elles soient proches l'une de l'autre. Notons tout de même, pour simple information, qu'étant dans le besoin d'échantillons de NG-1, la SWa-1 nous avait été fournie par le dépositaire des argiles de l'université du Missouri comme étant identique ou l'analogue de la NG-1.

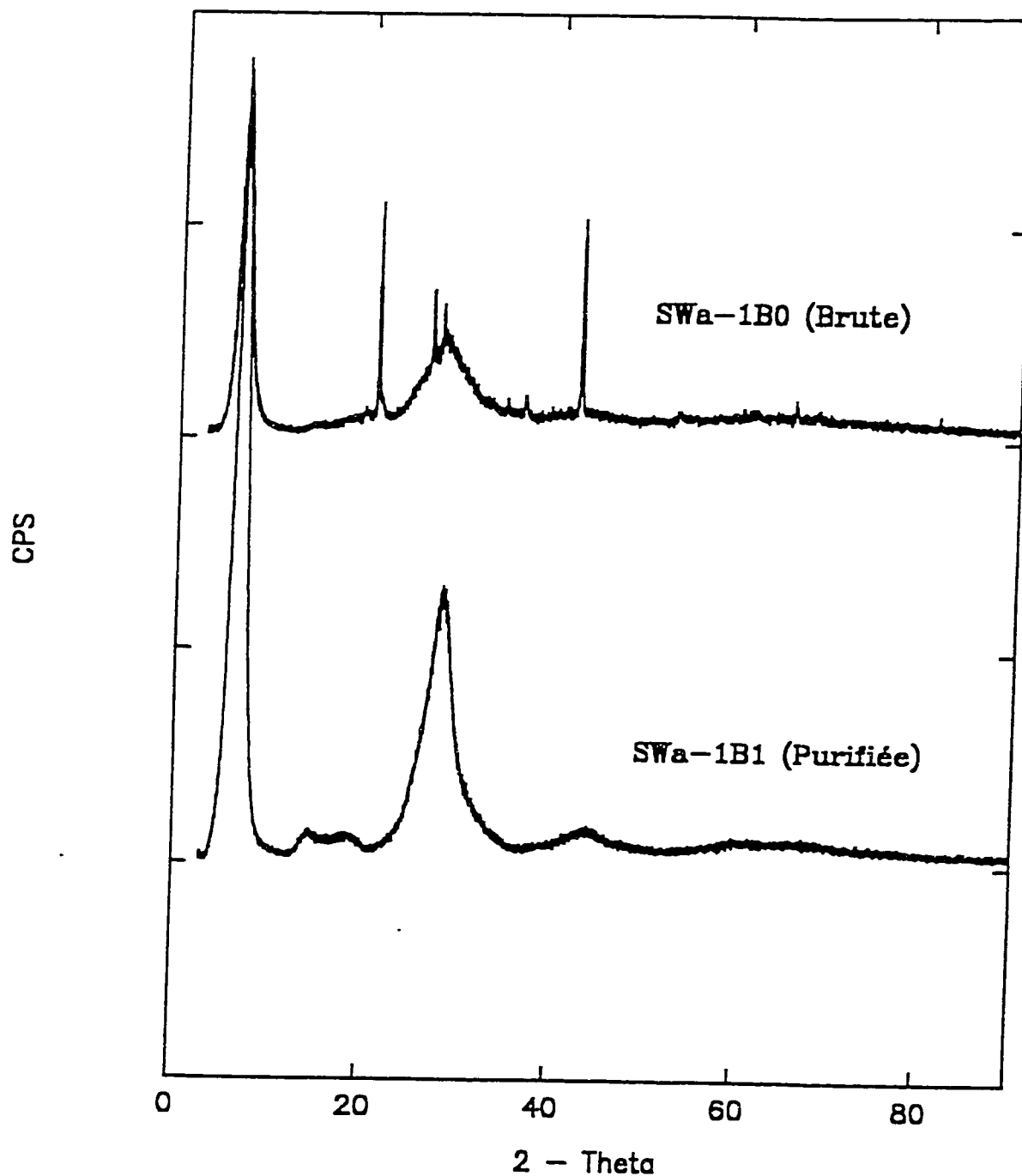


Fig. 33a: Influence de la purification sur le diffractogramme des rayons-X de la nontronite SWa-1 brute (SWa-1B0). SWa-1B1 représente la SWa-1, purifiée non sodique.

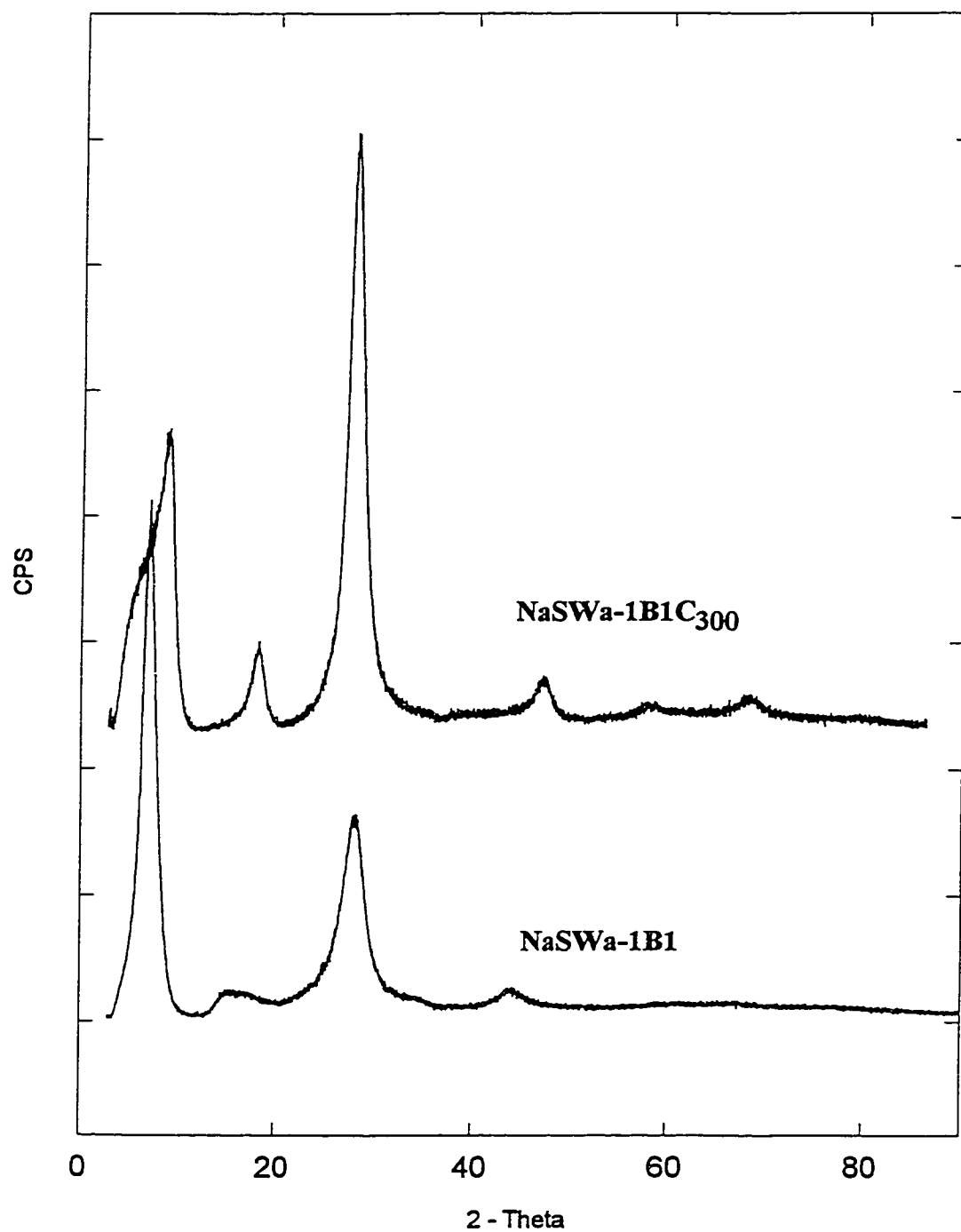


Fig. 33b: Diffractogrammes des rayons-X de la nontronite SWa-1: purifiée sodique (NaSWa-1B1) et calcinée au four à 300 °C pendant 3 heures (NaSWa-1B1C₃₀₀).

Tableau 9: Valeurs des réflexions basales 00l (Å) dans les échantillons de la nontronite SWa-1.

Minéral argileux	Echantillons	Espacements basaux (Å) (001)
Nontronite (SWa-1)	SWa-1B0	13.50
	NaSWa-1B1	12.39
	NaSWa-1B1C ₃₀₀	9.68

4.2.1.4 Conclusion

Nous pouvons conclure que la purification des argiles varie selon qu'il s'agisse de smectite ferrugineuse (SWa-1, NG-1) et non ferrugineuse (SWy-1, SHCa-1). Cette purification des différentes argiles nous a permis d'identifier, à l'aide des diffractogrammes des rayons-X, les différentes réflexions caractéristiques des minéraux en présence, qui étaient masquées ou d'intensité réduite par la présence de diverses impuretés.

Dans tous les échantillons, nous avons constaté que la distance interlamellaire diminuait sous l'effet de la calcination à 300 °C [22]. Cette diminution (calculée à partir des échantillons purifiés sodiques) est de 80 % pour l'hectorite, 77 % pour la montmorillonite et de 65 % pour la nontronite, soit un rétrécissement moyen pour les

trois échantillons smectitiques de 74 %, correspondant à une distance interlamellaire de 9.82 Å, conforme aux valeurs de la littérature [1, 14, 22]. Les distances interlamellaires (Å) des échantillons purifiés sodiques sont décroissants dans l'ordre suivant: **NaSHCa-1B1(13.20) > NaSWy-1B1(12.51) > NaSWa-1B1(12.39) ≥ NaNG-1B1(12.36)**. Cependant cet ordre est inversé pour les échantillons bruts: **NaNG-1B1(14.80) > NaSWa-1B1(13.84) > NaSHCa-1B1(13.73) > NaSWy-1B1(12.76)**. Ce fait pourrait s'expliquer par la présence de certaines impuretés dans l'espace interlamellaire de ces argiles. L'ordre de l'évolution de la distance interlamellaire des argiles sodiques, que nous venons d'établir, correspond aussi à la capacité d'expansion (expansibilité) de ces argiles, en milieu aqueux, en présence d'ions sodium. Nous verrons par la suite que sera l'effet des modifications physico-chimiques sur cette capacité d'expansion.

L'analyse de la variation de couleur observée chez les nontronites par observation macroscopique et par la spectroscopie Mössbauer, semble être liée à la texture, au mode de séchage, à leur teneur initiale en fer, et à la forme sodique de ces argiles. Les deux échantillons de nontronites purifiées sont exempts de toute trace d'impureté d'oxyde ou d'oxohydroxyde, et le fer est à l'état trivalent.

4.2.2 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD), permettra de vérifier l'efficacité de la purification des argiles et de déterminer leur domaine de stabilité thermique ainsi que la nature endothermique ou exothermique des réactions qui y ont lieu.

4.2.2.1 Montmorillonite

Le thermogramme obtenu (fig. 34) pour l'analyse de la montmorillonite brute est conforme à celui rapporté dans la littérature [20]. Nous identifions trois régions distinctes, correspondant à des pertes de masse dans les échantillons analysés, dont les pourcentages sont consignés dans le tableau 10.

La première région de température (20-200 °C) et la seconde (600-800 °C) qui sont les plus importantes en perte de poids, décrivent respectivement la perte d'eau physisorbée, l'eau interlamellaire ou de tumescence, et celle de constitution (eau intraréseau) de la montmorillonite [18].

Tableau 10: Pourcentage de perte de masse de la montmorillonite brute et purifiée déterminé par ATG.

	Perte de poids (%)			Total
	20-200 °C	200-630 °C	630-850 °C	
SWy-1B0	4	0.16	2.9	7.12
NaSWy-1B1	4.45	0.33	2.3	7.08

N.B.: Les intervalles de températures choisis sont à des fins d'interprétation des thermogravigrammes.

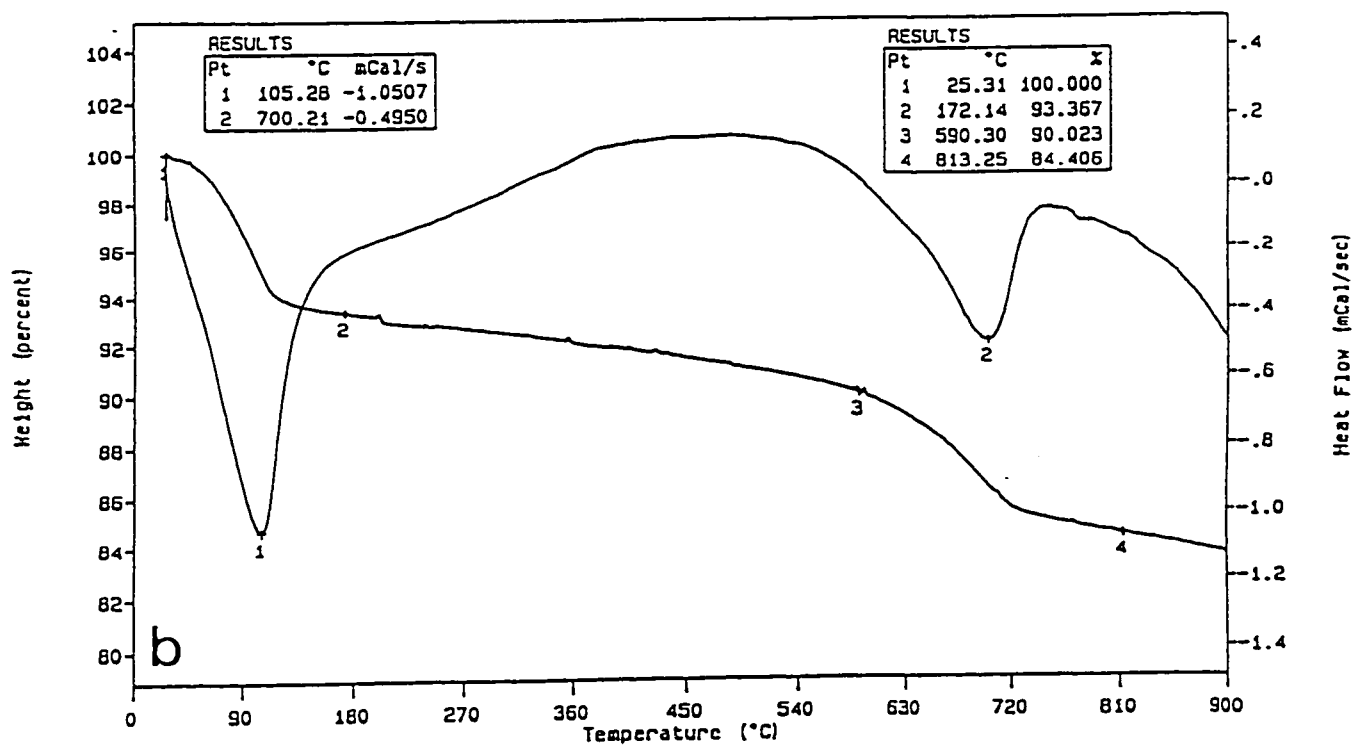
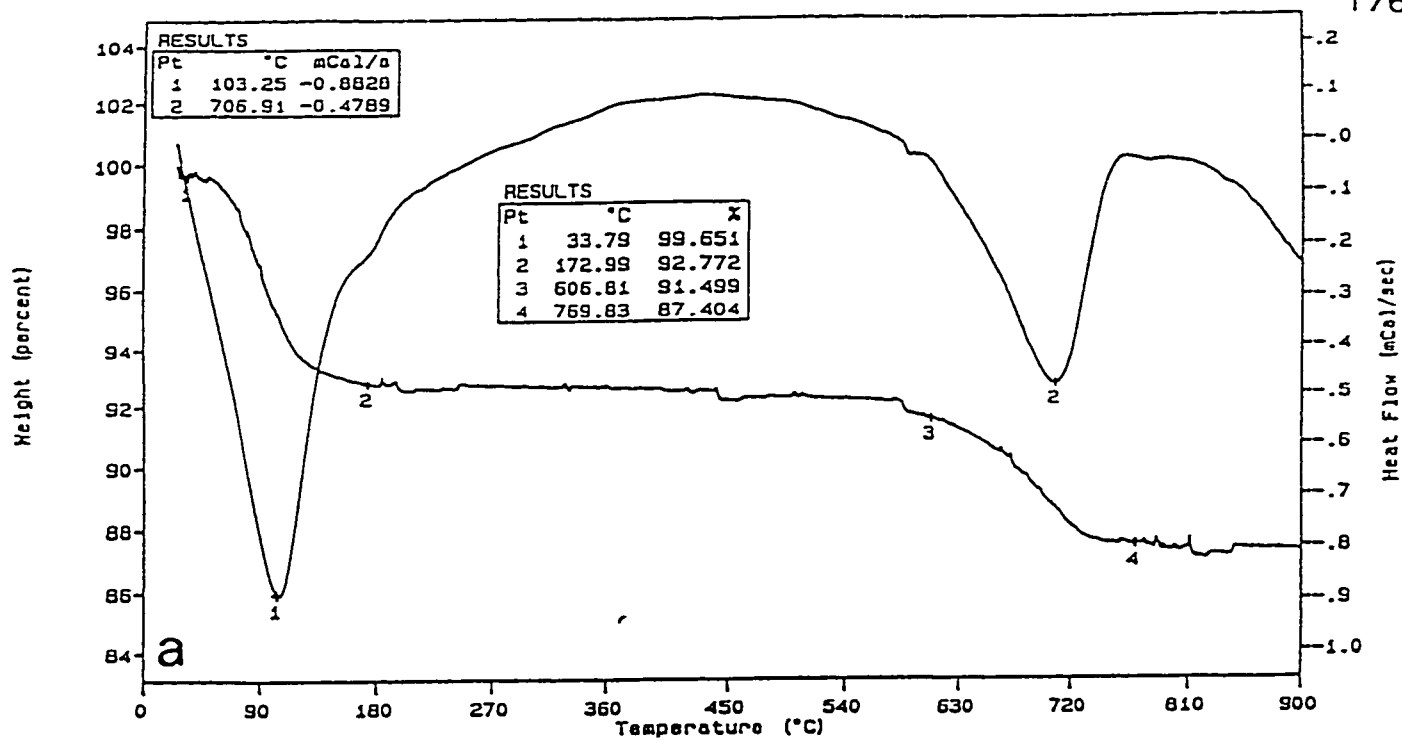


Fig. 34: Thermogravigrammes de la montmorillonite: a). brute (SWy-1B0) et b). purifiée (NaSWy-1B1)

4.2.2.2 Hectorite (SHCa-1)

L'analyse thermogravimétrique de l'hectorite brute (SHCa-1B1) contenant du carbonate, ainsi que celle purifiée (SHCa-1B0), est conforme à la littérature [20, 21]. Nous constatons sur les deux thermogravigrammes de la figure 35 trois phases distinctes de décomposition dans la gamme de température étudiée. La perte de poids aux basses températures (20-200 °C) est due aux pertes d'eau comme expliqué précédemment. Une double décomposition apparaît entre 630-850 °C, attribuée à celle du carbonate (CaCO₃) et au phénomène de déhydroxylation du minéral argileux. Enfin, nous remarquons une autre phase de décomposition, très faible, qui s'étend continuellement entre les deux limites précédentes, c'est-à-dire entre la perte de l'eau de l'intercouche et celle de la décomposition du carbonate et de la déhydroxylation.

Tableau 11: Pourcentage de perte de poids de l'hectorite (SHCa-1) brute et purifiée déterminé par ATG.

	<u>Perte de poids (%)</u>			Total
	20-200 °C	250-630 °C	630-850 °C	
SHCa-1B0	3.7	0.46	16.7	21
NaSHCa-1B1	7.7	1.2	0.43	9.3

N.B.: Les intervalles de températures choisis sont à des fins d'interprétation des thermogravigrammes.

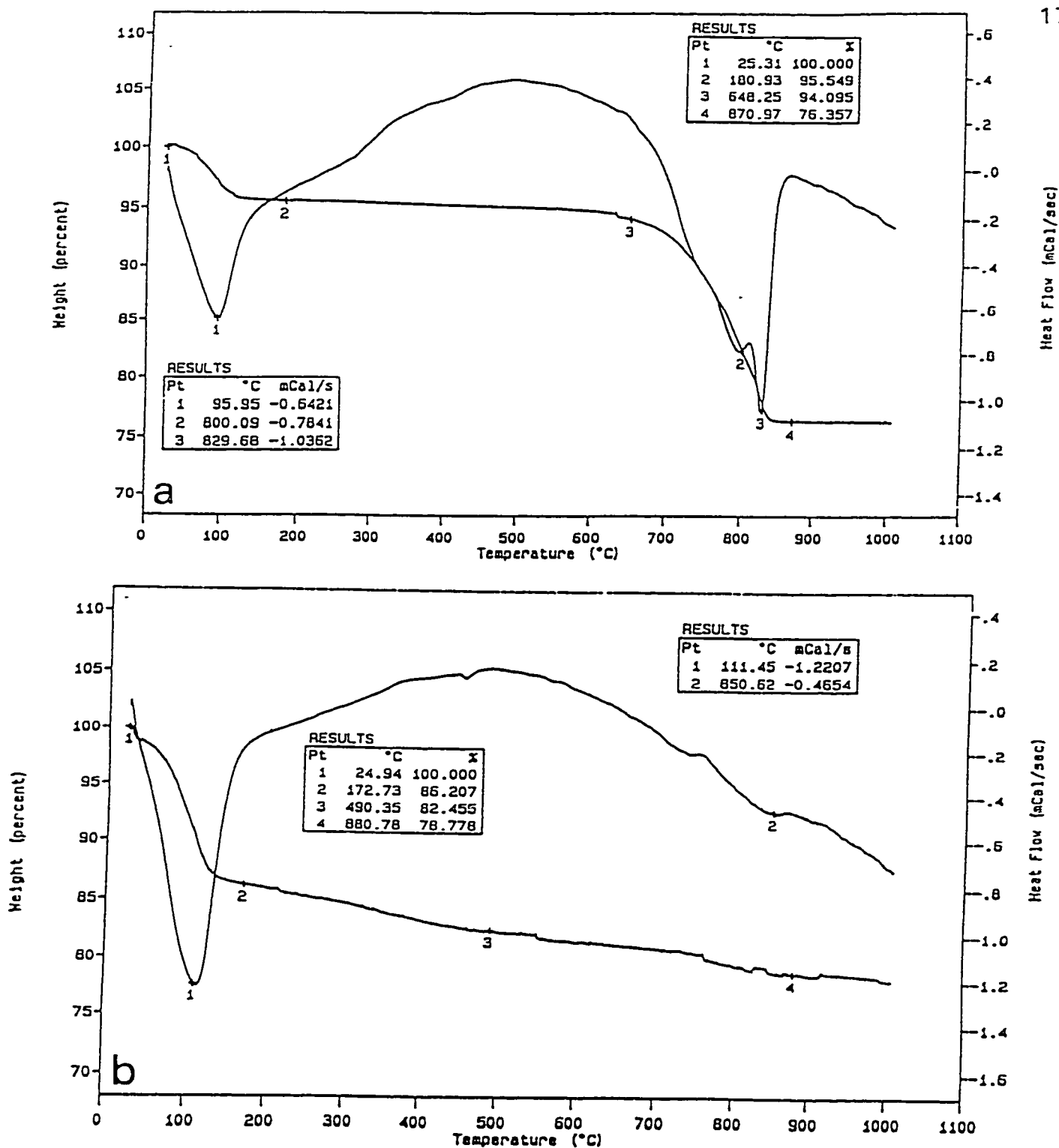


Fig. 35: Thermogravigrammes de l'hectorite: a). brute (SHCa-1B0) et b). purifiée (NaSHCa-1B1).

Il ressort du tableau 11 que l'hectorite brute (SHCa-1B0) présente une perte de poids totale de 21 %, du poids initial de l'échantillon pesé sous l'action de la température entre 20 à 850 °C. La plus grande perte de poids, située entre 630-850 °C, correspond à la déhydroxylation de l'argile et à la décomposition du carbonate. Par contre, dans l'échantillon purifié (SHCa-B1), nous ne constatons que 10 % de perte, soit la moitié de la valeur précédente, avec la plus grande perte en poids située entre 20-200 °C, correspondant aux pertes d'eau.

L'augmentation de la perte en masse dans la première (20-250 °C) région, peut être attribuée en plus de l'eau d'intercouche, au contact de l'argile avec l'eau de traitement, et à l'exposition à l'humidité atmosphérique. Notons que l'eau qui se perd entre 20-200 °C peut être présente dans d'autres minéraux argileux autres que celles qui sont expansibles, telles que les illites [18].

Les deux régions étudiées traduisant les diverses pertes en eau, et celle de la déhydroxylation et de la décomposition du carbonate (CaCO_3), peuvent servir de critère d'efficacité de la purification de l'argile.

Le comportement de l'hectorite, sous l'effet thermique, traduit par les thermogravigrammes, montre que la purification par l'élimination des composés carbonatés réduit notablement la perte de masse de l'échantillon brut situé aux hautes températures, c'est-à-dire entre 630-850 °C. En ce qui concerne la montmorillonite, aucune variation notable n'a été observée dans cette région.

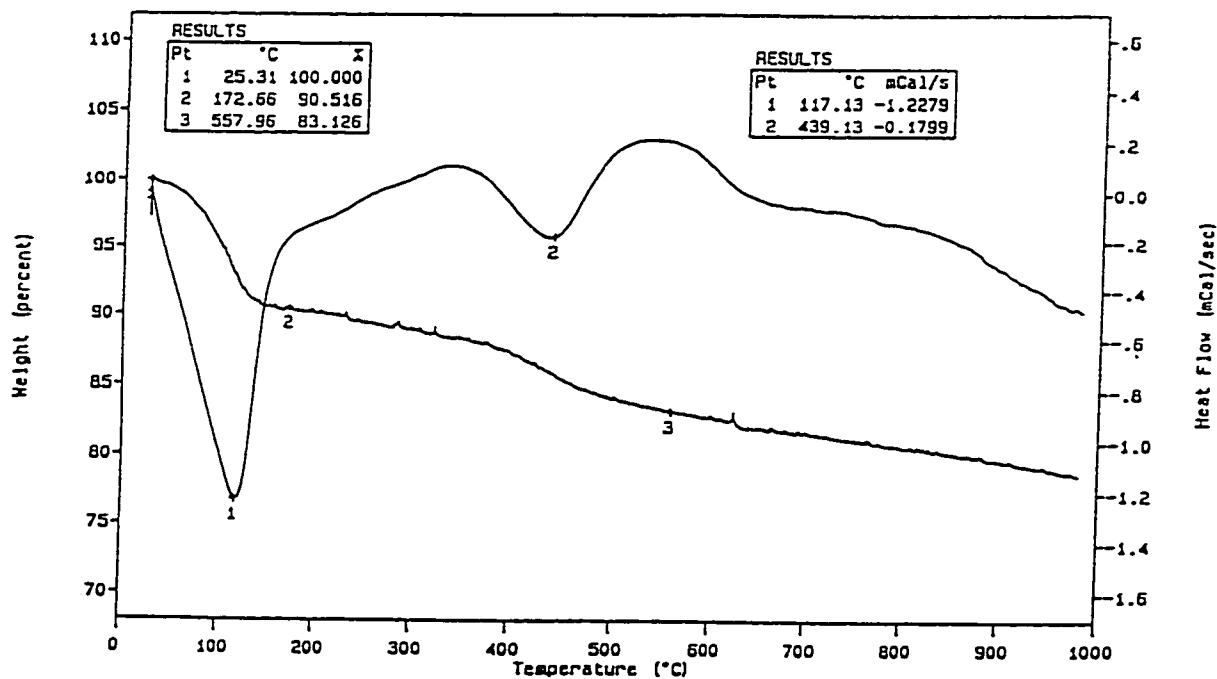
4.2.2.3 Nontronite NG-1

Fig. 36: Thermogravigramme de la nontronite NG-1 purifiée (NG-1B1).

Tableau 12: Pourcentage de perte de poids de la nontronite brute et purifiée déterminé par ATG.

	Perte de poids (%)			
	20-140°C	140-266°C	266-483°C	Total
NaNG-1B1	11.86	1.27	4.77	17.91

N.B.: Les intervalles de températures choisis sont à des fins d'interprétation des thermogravigrammes.

4.2.2.4 Nontronite SWa-1

Tableau 13: Pourcentage de perte de poids de la nontronite (SWa-1) brute et purifiée déterminé par ATG.

	Perte de poids (%)			Total
	30-201 °C	201-550 °C	550-800 °C	
SWa-1B0	14.7	1.65	20.3	36.7
SWa-1B1	2.7	5.6	9.6	17.9

N.B.: Les intervalles de températures choisis sont à des fins d'interprétation des thermogravigrammes.

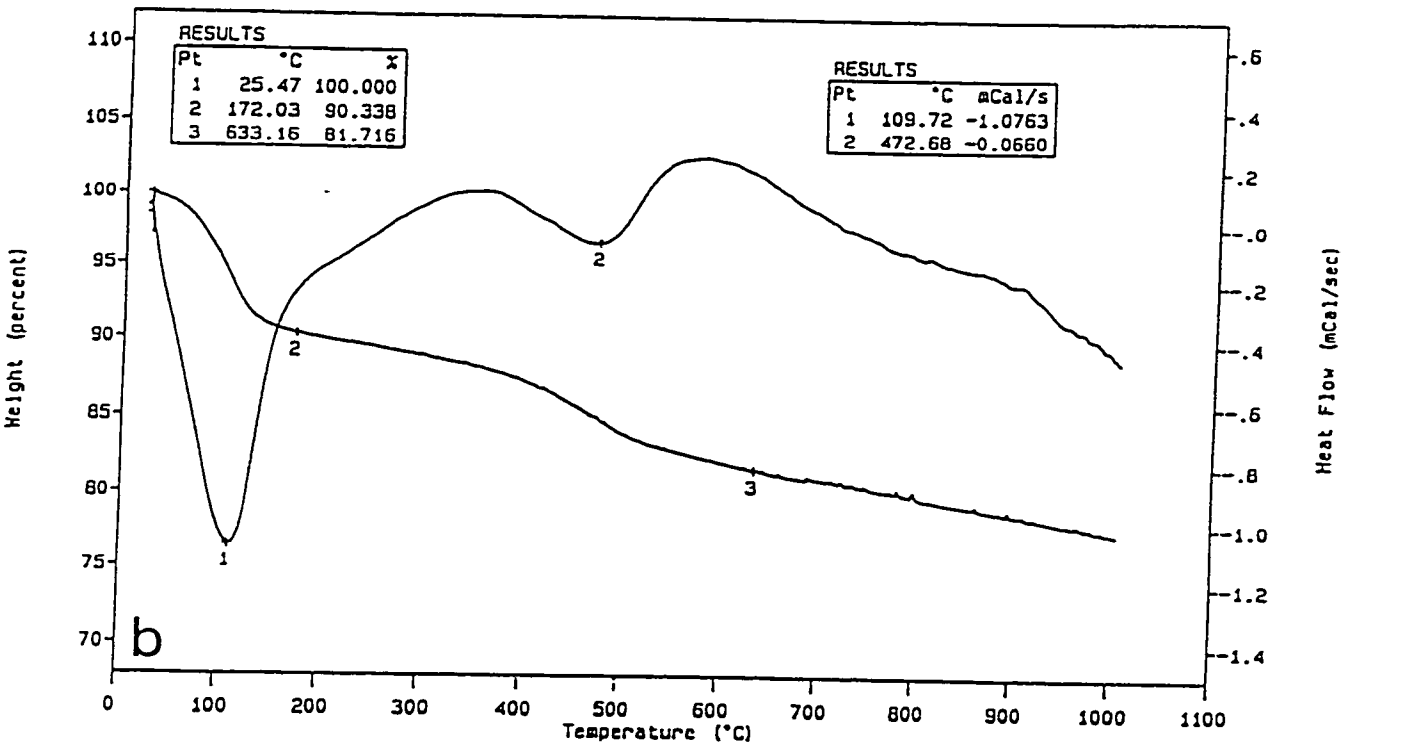
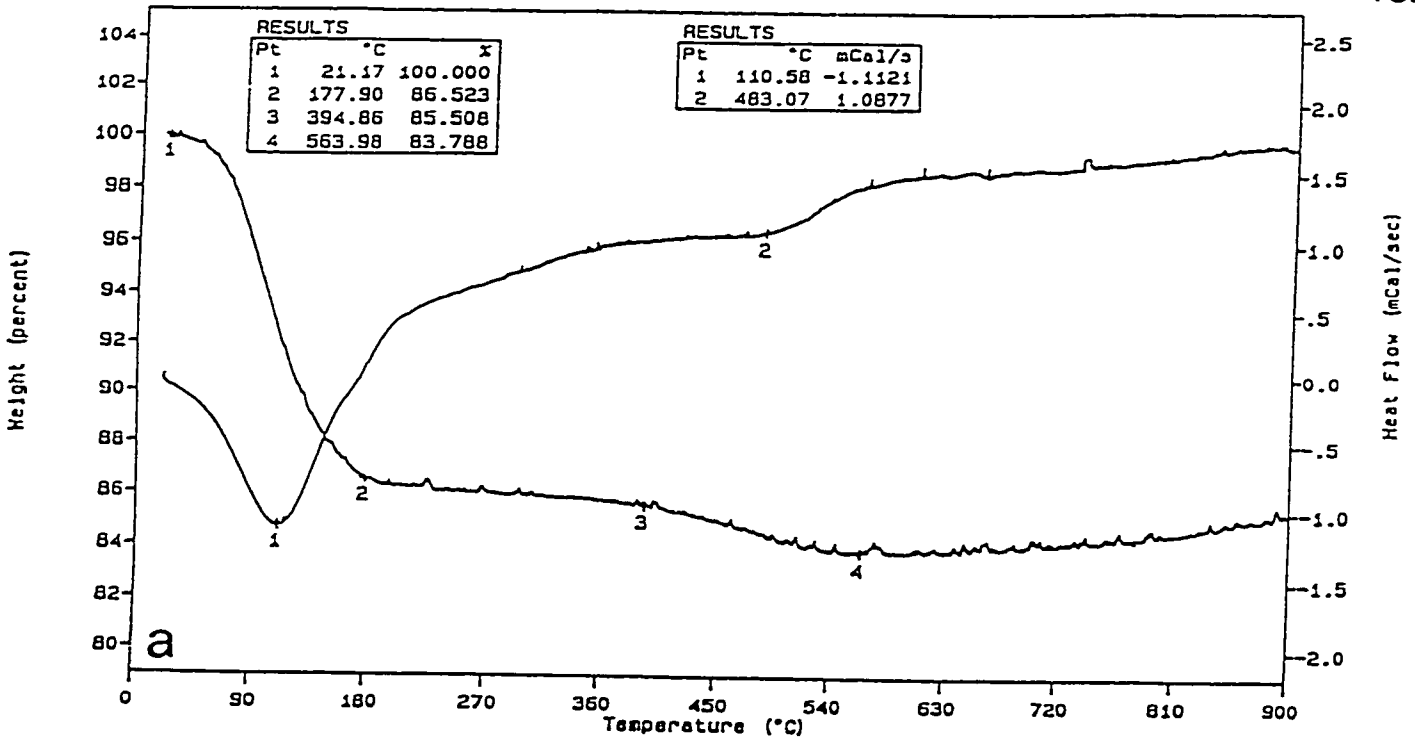


Fig. 37a: Thermogravigrammes de la nontronite SWa-1: a). brute (SWa-1B0) et b). Purifiée (SWa-1B1).

Les deux nontronites analysés présentent aussi trois intervalles de températures, à l'instar des autres argiles. Le fait marquant ici, est le départ très précoce de l'eau de constitution entre 266-550 °C, alors que chez la montmorillonite et l'hectorite ce départ prend place entre 600-800 °C. Ce phénomène de déshydroxylation précoce chez les nontronites montre leur instabilité thermique par rapport aux autres argiles étudiées à cause de la faiblesse des liaisons O-H due à la substitution octaédrique par le fer [34] (explication à la page 184). Nous n'avons pas jugé nécessaire de présenter le TGA/DTA de la nontronite NG-1 brute, car elle contient environ 80 % de quartz et ceci rend difficile l'acquisition de son thermogravigramme.

4.2.2.5 Conclusion

Il ressort de cette analyse thermique que tous ces minéraux argileux ont généralement la même allure de thermogravigramme marqué par deux endothermes distincts correspondant successivement au départ de l'eau physisorbée entre 20-200 °C pour toutes les argiles, et de l'eau de constitution entre 600-800 °C pour la montmorillonite et l'hectorite, et entre 266 et 550 °C pour les nontronites. Le départ de cette eau de constitution est le début de la destruction de la structure de l'argile. Notons que l'intervalle de température entre ces différentes régions (voir longueur de plateau chez la montmorillonite et l'hectorite) est réduite en ce qui concerne les nontronites. Sur cette base, nous pouvons suggérer un ordre de stabilité thermique décroissante de ces différentes argiles qui est le suivant :

SHCa-1 (750 °C) > SWy-1 (650 °C) > SWa-1 (550 °C) < NG-1 (450 °C)

4.2.3 Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le but de cette analyse, dans un premier temps, est de mettre en évidence dans les échantillons que nous avons purifiés, les différentes régions des bandes caractéristiques et leurs particularités les unes des autres. Les spectres infrarouges des différentes argiles purifiées sont représentées à la figure 37. Les spectres IR des quatre types de smectites ont la même allure générale et peuvent être subdivisés en quatre grandes régions de fréquences: La première région correspond aux vibrations octaédriques de Fe, Al et Mg. Elle est comprise entre 650 et 920 cm^{-1} [34, 115]. La seconde région correspond à celle comprise ou égale à 1020 et 1070 cm^{-1} . Cette région caractérise la position de la vibration d'élongation de la liaison Si-O. La troisième région comprise ou égale à 1630 et 1650 cm^{-1} , correspond à la déformation de fréquence de la vibration H-O-H [115], donc à de l'eau physisorbée sur les argiles [10], dont le départ a été mis en évidence lors de l'analyse thermique. Enfin, la quatrième région comprise entre 3400 et 3700 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation OH [34, 115, 117]. Cette région est très importante, car l'énergie de vibration des groupements OH est fonction des cations immédiatement voisins des sites OH. En effet, l'interaction entre les cations de la couche octaédrique et l'oxygène détermine la force de la liaison O-H qui décroît notablement lorsque la substitution des cations octaédrique par le fer devient importante [34]. Ceci explique bien pourquoi lors de l'analyse thermique, la déhydroxylation était précoce chez les nontronites. Ainsi, les spectres IR permettent la détermination indirecte de l'occupation par les cations des sites octaédriques [34].

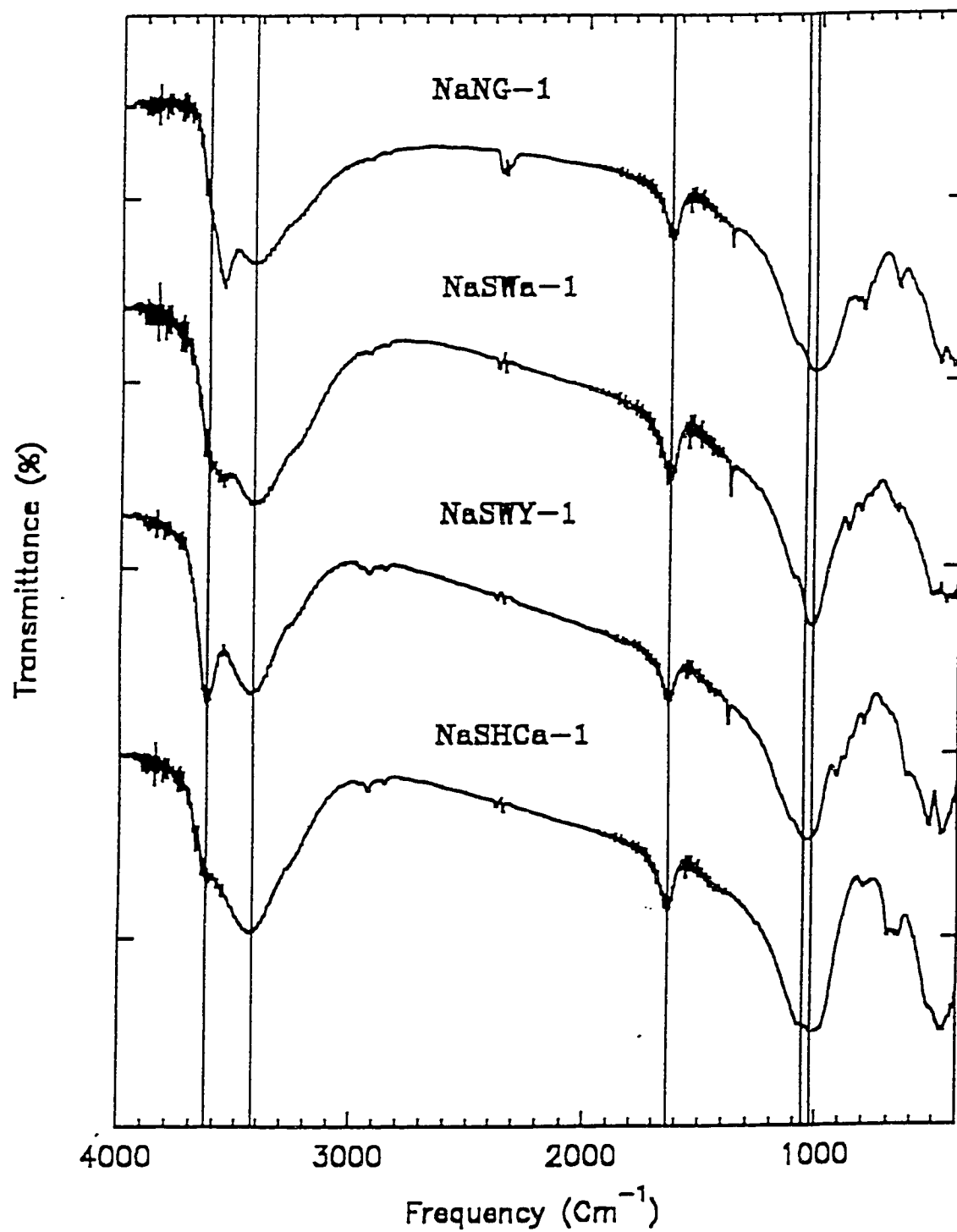


Fig. 37_b: Vibrations de fréquences IR les plus importantes dans quatre types de smectites.

4.2.4 Analyse des argiles purifiées par XRF, SAA et ICP

Nous avons obtenu une bonne corrélation entre les teneurs en fer déterminées par ICP et SAA alors que les valeurs données par XRF sont nettement plus grandes. Les teneurs de la silice et de l'aluminium, déterminées par XRF et par ICP sont aussi approximativement du même ordre de grandeur.

En considérant les rapports molaires Fe/Si, il ressort du tableau 14, que la concentration en fer dans ces smectites est décroissante dans l'ordre: **NG-1(0.41) > SWa-1(0.31) > SWy-1(0.04) > SHCa-1(0.007)**. La teneur en aluminium est beaucoup plus faible dans l'hectorite. Nous pouvons expliquer ces faits par les substitutions qui ont lieu dans les sites tétraédriques et octaédriques de ces argiles. La faible teneur en aluminium dans les nontronites est due à sa substitution par le fer dans les sites tétraédriques (voir résultats Mössbauer chap. 4.2.5). La quasi complète substitution de l'aluminium dans l'hectorite est due au magnésium et au lithium (non analysé). Les résultats de cette analyse sont en accord avec ceux de la littérature [7].

Tableau 14: Résultats (en moles) de l'analyse élémentaire par XRF, ICP et SAA.

NG-1						
Mg	Si	Al	Fe	Ca	Na	Fe/Si
0.0086*	0.88 0.79*	0.14*	0.73 0.32* 0.39 ^a	0.020	0.14 ^a	0.83 0.40*
SWa-1						
Mg	Si	Al	Fe	Ca	Na	Fe/Si
0.03*	1.53 0.89*	0.18*	0.45 0.28* 0.23 ^a	0.06	0.13 ^a	0.61 0.31*
SWy-1						
Mg	Si	Al	Fe	Ca	Na	Fe/Si
0.055*	1.31 1.13*	0.35 0.37*	0.10 0.043* 0.040 ^a	0.021	0.098 ^a	0.1 0.04*
SHCa-1						
Mg	Si	Al	Fe	Ca	Na	Fe/Si
0.71*	1.49 1.1*	0 0.035*	0.013 0.006* 0.006 ^a	0.02	0.10 ^a	0.02 0.007*

N.B.: Li = non analysé

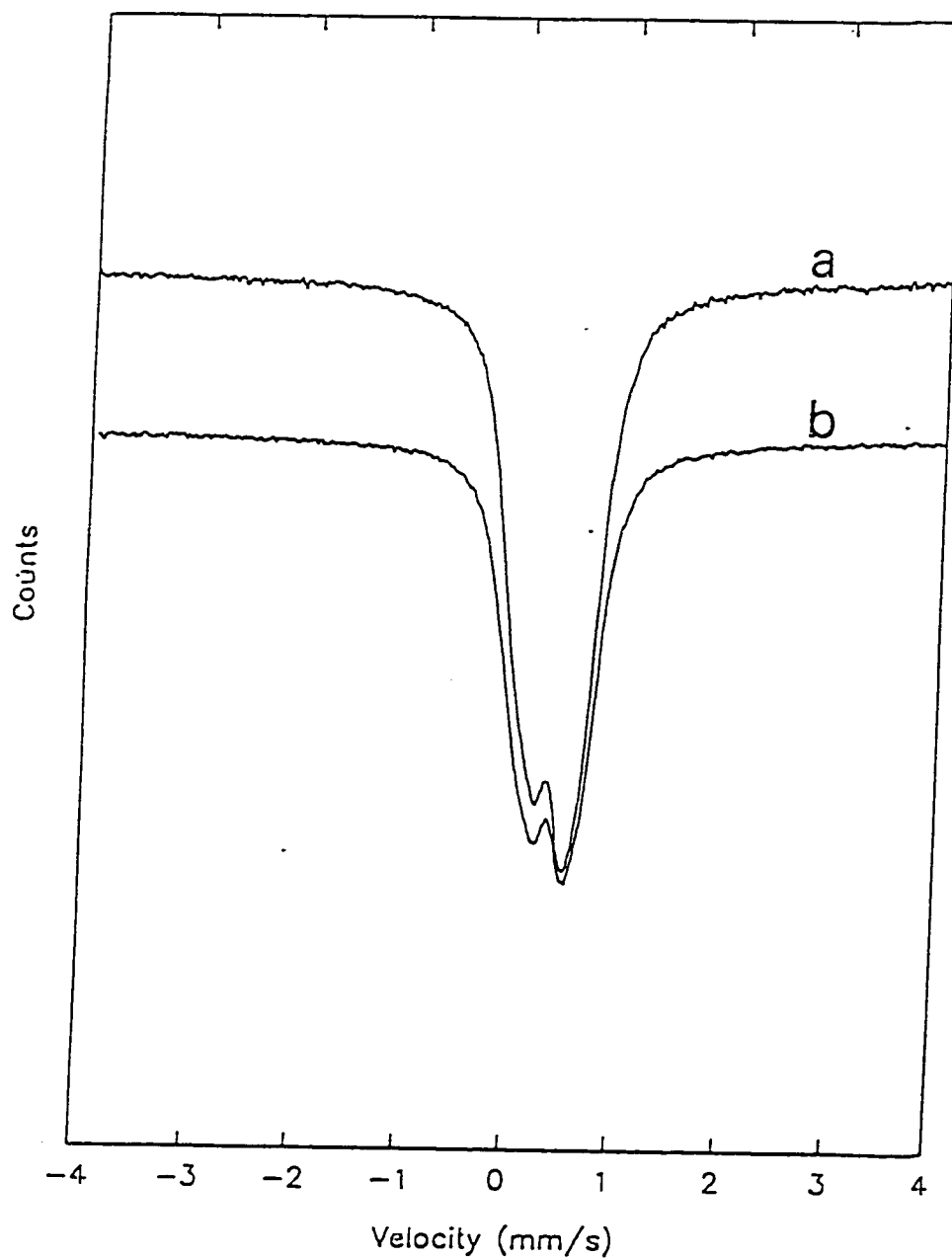
En gras = résultats de l'analyse par XRF, * = analyse par ICP, a = analyse par SAA.

Fe/Si = Rapport molaire fer sur silice

4.2.5 Spectroscopie Mössbauer (SM)

Rappelons que l'étude par cette spectroscopie est basée sur la détermination de deux importants paramètres physico-chimiques, qui sont le déplacement isomérique δ , et l'éclatement quadripolaire Δ . Le déplacement isomérique δ est sensible au degré d'oxydation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ainsi qu'au nombre de coordination de ces ions. Par exemple, pour les ions Fe^{3+} , δ décroît avec la diminution du nombre de coordination (la valeur de δ des ions Fe^{3+} tétraédriques est de 0.15 à 0.20 mm/s fois plus petit que celui de Fe^{3+} octaédriques) [115]. L'éclatement quadripolaire Δ (écart quadripolaire) est la mesure du gradient de champ électrique au noyau ^{57}Fe , et dans le cas du Fe^{3+} , il est dépendant de la distorsion de la symétrie cubique du réseau entourant l'atome de fer [115]. Les valeurs du déplacement isomérique et de l'écart quadripolaire des ions Fe^{3+} sont plus petits que ceux des ions Fe^{2+} , et ces valeurs sont bien définies. δ se situe entre 0.1-0.5 mm/s pour Fe^{3+} et entre 0.9-1.3 pour Fe^{2+} . La valeur de l'éclatement quadripolaire Δ des ions Fe^{3+} sont petits (< 1), tandis que celle de Fe^{2+} est grande (2-3.5 mm/s) [115]. Cependant, notons que l'ensemble des données disponibles rendent impossible l'établissement d'une loi générale reliant les valeurs de Δ et la coordinence de Fe^{3+} .

Les résultats de cette analyse des échantillons de nontronites, en particulier ceux de la NG-1 purifiée sodique, séchée par lyophilisation et à l'étuve, sont représentés sur la figure 38. Nous avons aussi enregistré le spectre Mössbauer de l'hectorite pure sodique, pour effectivement mettre en évidence la sensibilité de cette technique à la présence des ions fer.



a). NaNG-1B1L (séchée par lyophilisation) et b). NaNG-1B1E₁ (séchée à l'étuve).

Fig. 38: Spectres d'absorption Mössbauer des échantillons purifiés, enregistrés à la température ambiante.

Les spectres obtenus sont typiques de ceux des autres types de nontronites [154], et consistent en deux pics (doublets) d'absorbance d'intensité inégale due à un effet de texture. Les valeurs du déplacement chimique δ (0.35 mm/s) et de l'écart quadripolaire Δ (0.45 mm/s), sont caractéristiques des ions Fe^{3+} en sites octaédriques ($^{57}\text{Fe}^{3+}$), mais ceci n'exclue pas la présence de $^{57}\text{Fe}^{3+}$ à cause du rapport molaire $\text{Al/Si} = 0.18$ qui est faible. Donc, dans les deux échantillons séchés différemment, il n'y a aucune présence de fer à l'état divalent (Fe^{2+}) (voir les valeurs de δ (0.35 mm/s) et de Δ (0.45 mm/s) qui sont inférieures à celles attendues dans le cas où il existerait des ions Fe^{2+} en sites octaédriques). Ceci justifie les commentaires faits sur les changements de couleur observés dans la NG-1 (section 4.1.2)

Rappelons que les ions Fe^{3+} étant localisés dans les sites octaédriques, il existe alors deux types d'occupation possible de ces sites par ces ions, c'est-à-dire les positions trans et cis par rapport aux groupements hydroxyles (OH) de la charpente du ferro-silicate (fig. 6, p.24). Rappelons qu'un ion occupant un type de site donne naissance à un seul doublet dans le spectre Mössbauer. Lorsque l'ion occupe plus d'un site, nous avons alors des recouvrements de doublets, et on doit procéder à leur résolution en leurs composantes. Pour ce faire, certaines hypothèses et précautions sont prises lors des traitements mathématiques post-expérimentaux tels que: les pics de chaque doublet sont considérés de tailles équivalentes, les largeurs de bandes (Γ) ne doivent pas différer énormément des largeurs de bandes naturelles, et la valeur de χ^2 (paramètre de vérification de l'ajustage) obtenu doit être petite, pour que le modèle soit cristallographiquement acceptable. La résolution des doublets en leurs

composantes se fait en ajustant le spectre Mössbauer obtenu en une somme de doublets ayant un pic de forme Lorentzienne, en utilisant un programme de traitement de moindre carré. L'ajustement peut se faire en considérant un seul doublet octaédrique (positions Cis ou Trans), deux doublets octaédriques (Cis et Trans), un doublet octaédrique et un tétraédrique (à cause de la possibilité de la substitution de Al par Fe^{3+} dans les sites tétraédriques due au faible rapport molaire Al/Si = 0.18), ou, finalement, deux doublets octaédriques et un tétraédrique. Notons aussi que la résolution des doublets peut se faire en utilisant la méthode Voigt basée sur la distribution de l'éclatement quadripolaire, développée par Rancourt et Ping [114, 196]. Cette méthode assigne à chaque site sa propre distribution de l'éclatement quadripolaire consistant en une seule composante Gaussienne.

Dans le cas de la figure 39, c'est en utilisant la méthode basée sur la distribution de l'éclatement quadripolaire, avec un site et une seule composante Gaussienne que nous avons pu obtenir le meilleur ajustement.

Nous avons conclu alors que l'échantillon ne contenait que des ions fer à l'état III (ferrique) en site octaédrique. Ce résultat n'exclue en aucun la présence de $^{54}\text{Fe}^{3+}$ qui pourrait être résolue par une autre méthode comme celle décrite par Vittorio Luca [197]. Notons qu'aucune impureté d'oxyde de fer n'a été détecté dans les échantillons purifiés de NG-1 même calcinés à 450 °C pendant 3 heures.

Comme nous pouvons le constater, le faible signal sur le spectre d'absorption Mössbauer (fig. 40) de l'hectorite, est la preuve que cette argile est très pauvre en fer. Ceci vient confirmer à la fois nos résultats de l'analyse par XRF, ICP et SAA.

Fit Summary:

no. of data points: 512
 no. of QSD sites in model: 1
 no. of parameters in model: 15
 no. of refined parameters: 10
 reduced $\chi^2 = 1.03839$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Compiled Site Properties

QSD site 1	Site Populations			
	$\langle CS \rangle$ (mm/s)	$\langle \Delta \rangle$ (mm/s)	stdev(Δ) (mm/s)	skew(Δ)
QSD site 1	0.357941	0.469357	0.260226	0.48682

Global Parameters

Background = 720020(110) counts
 Lorentzian HWHM = 0.1461(36) mm/s

Site Distribution Parameters

QSD site 1	δ_0 (mm/s)	δ_1	Λ (counts*mm/s)	Λ / Λ_0
	QSD site 1	0.3949(23)	-0.0799(44)	164350(730)

QSD site 1	comp	p (%)	$\langle \Delta \rangle$ (mm/s)	σ_Δ (mm/s)
		comp 1	86.8898*	0.498(36)
comp 2	13.1(92)	0.229(15)	0(1)	

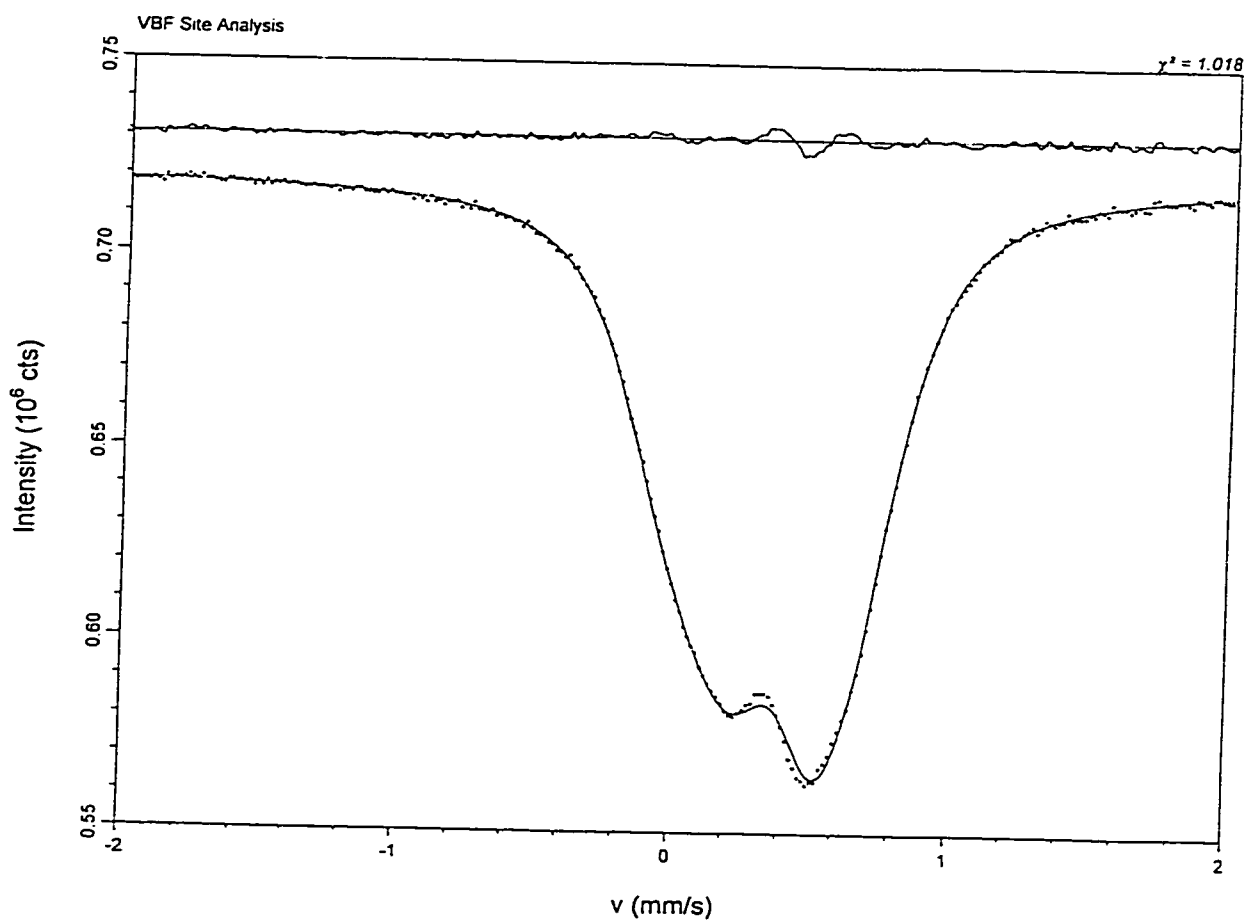


Fig. 39: Spectre Mössbauer à la température ambiante de la NaNG-1B1E_r après ajustement selon le modèle basée sur la distribution de l'éclatement quadripolaire.

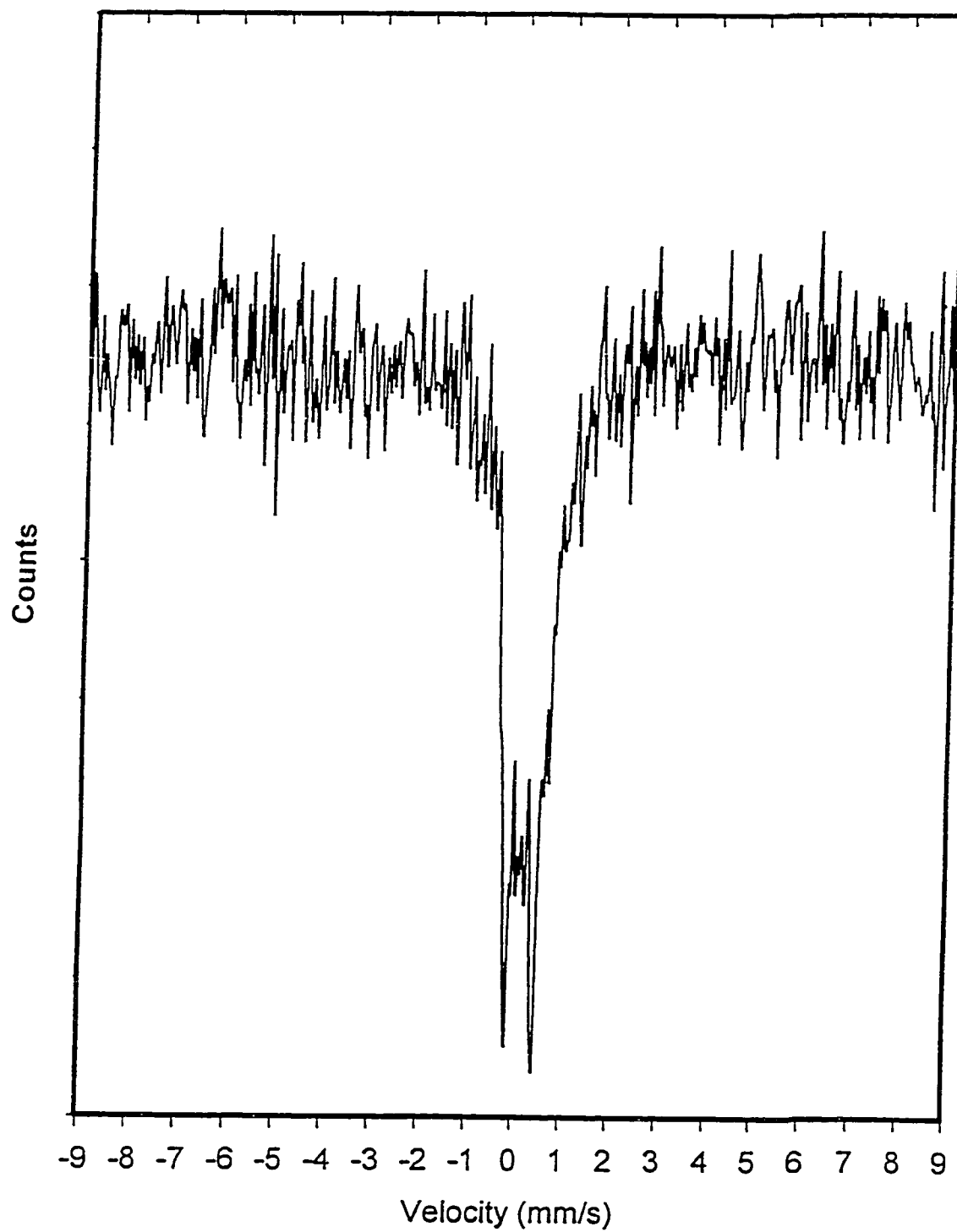


Fig. 40: Spectre Mössbauer à la température ambiante de la NaSHCa-1B1. Le spectre a été collecté sur une semaine.

4.3 CARACTERISATION DES ARGILES MODIFIEES

4.3.1 ECHANGE CATIONIQUE ET INTERCALATION PAR LES SOLUTIONS

AQUEUSE FERRIQUE (1M) ET FERRIQUE PARTIELLEMENT NEUTRALISEE PAR NaOH (OH⁻/Fe = 2): Etude par DRX, SM et ATG/ATD.

Dans cette étude nous nous proposons d'étudier l'effet de l'échange cationique, de l'intercalation et de l'étañonnage sur la structure des quatre types d'argile. A cette fin, nous utiliserons diverses techniques de caractérisation telles que, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Mössbauer (SM) et l'analyse thermique gravimétrique. Cette étude nous permettra non seulement de suivre l'évolution des argiles sous l'effet du traitement chimique et thermique, mais aussi d'identifier éventuellement les nouvelles phases apparaissant sous forme d'oxyhydroxydes/d'oxydes et leur température de formation.

4.3.1.1 Analyses par diffraction des Rayons X (DRX) et par absorption atomique (AA)

L'effet du traitement chimique à partir des deux types de solutions utilisées, c'est-à-dire la solution aqueuse ferrique (1M) pour l'échange cationique, et la solution aqueuse ferrique partiellement neutralisée (OH⁻/Fe = 2) pour l'intercalation, n'est effectivement pas le même sur la structure des différents types de smectites. Ceci peut être constaté sur les diffractogrammes RX des différents matériaux obtenus (fig. 41-44, p. 195-198).

Toutes les argiles sodiques (Na-argiles) présentent une bonne cristallinité caractérisée par les pics 001 et 004 qui sont situés à une valeur moyenne respective de 2θ égale à 7.06 et 28.50° . Le traitement des argiles sodiques par la solution aqueuse de nitrate de fer (1M) donne lieu à des comportements différents d'argile en argile. En effet, la cristallinité des argiles échangées, pauvres en fer (SWy-1 et SHCa-1) n'est pas affectée. Cependant les argiles échangées, riches en fer (NG-1 et SWa-1), perdent un peu de leur cristallinité. Cet effet sur la cristallinité de l'échange cationique sur les différentes argiles, est fonction de leur capacité d'échange cationique (CEC), qui est croissante de la SHCa-1 (0.74), SWy-1 (0.84), à la SWa-1 (1.24) et NG-1 (1.24).

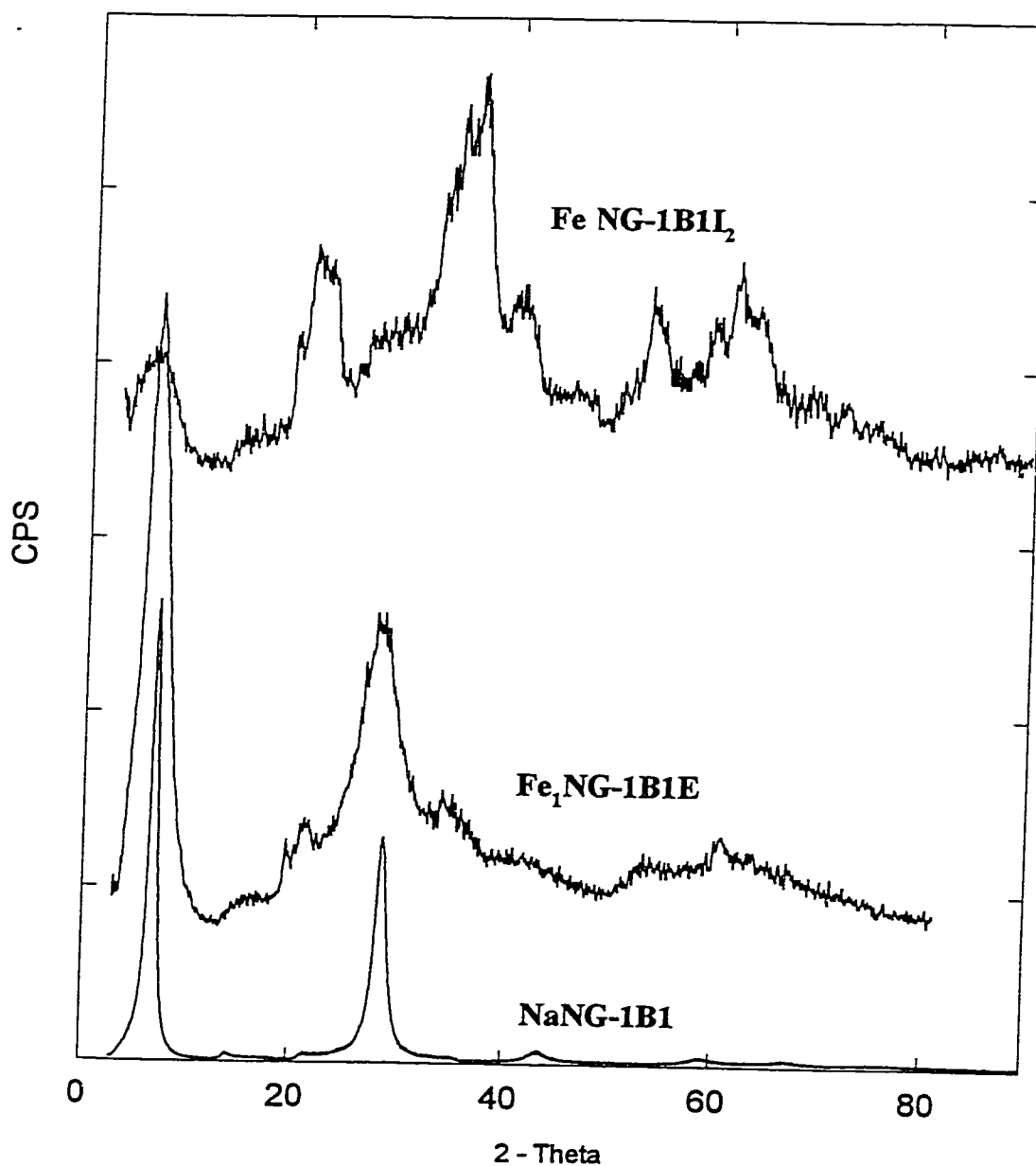


Fig.41 : Effet des traitements chimiques sur la structure de la NaNG-1B1 (NG-1 purifiée sodique non échangée et non intercalée). Fe₁NG-1B1E (échangée par la solution ferrique 1M, à 50 °C/24h), FeNG-1B1₂ (intercalée par la solution ferrique (OH⁻/Fe=2) à 50 °C/5h). Les différents échantillons ont été séchés à l'air ambiant pendant une nuit.

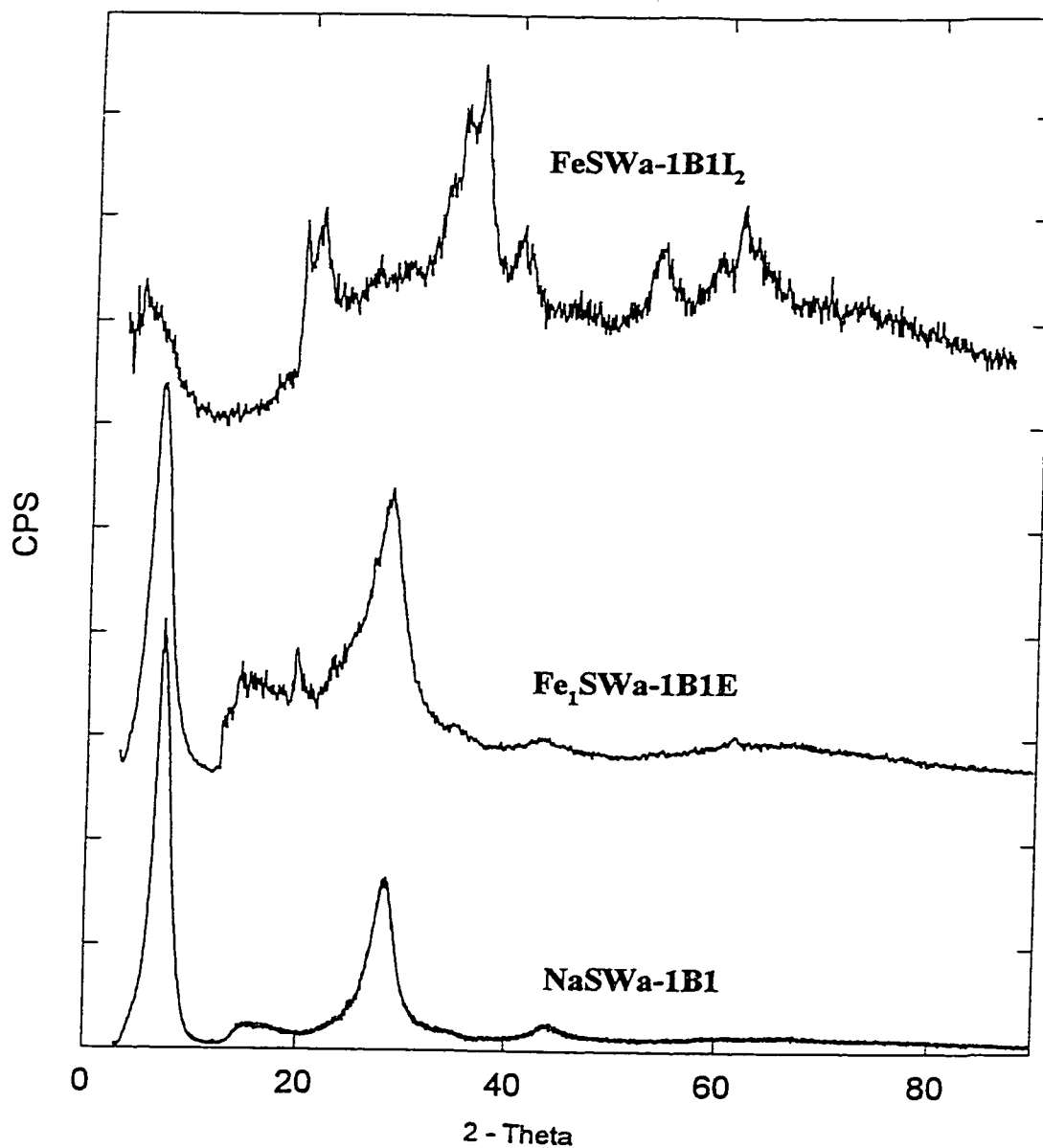


Fig. 42: Effet des traitements chimiques sur la structure de la NaSWa-1B1 (SWa-1 purifiée sodique non échangée et non intercalée). Fe₁SWa-1B1E (échangée par la solution ferrique 1M à 50 °C/24h), FeSWa-1B1I₂ (intercalée par la solution ferrique (OH⁻/Fe = 2) à 50 °C/5h). Les différents échantillons ont été séchés à l'air ambiant pendant une nuit.

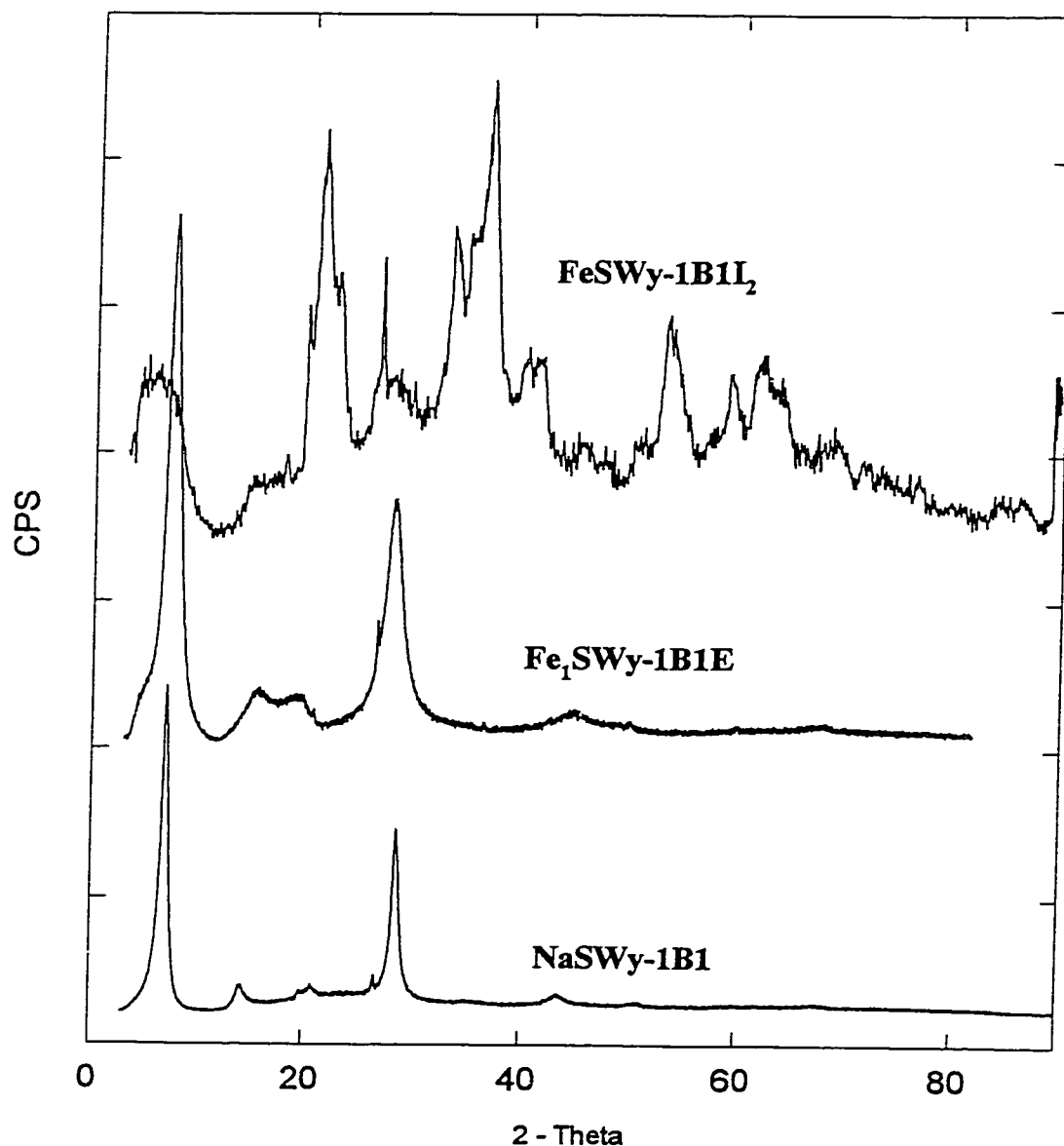


Fig. 43: Effet des traitements chimiques sur la structure de la NaSWy-1B1 (SWy-1 purifiée sodique non échangée et non intercalée). Fe₁SWy-1B1E (échangée par la solution ferrique 1M, à 50 °C/24h), FeSWy-1B1I₂ (intercalée par la solution ferrique (OH⁻/Fe=2) à 50 °C/5h). Les différents échantillons ont été séchés à l'air ambiant pendant une nuit.

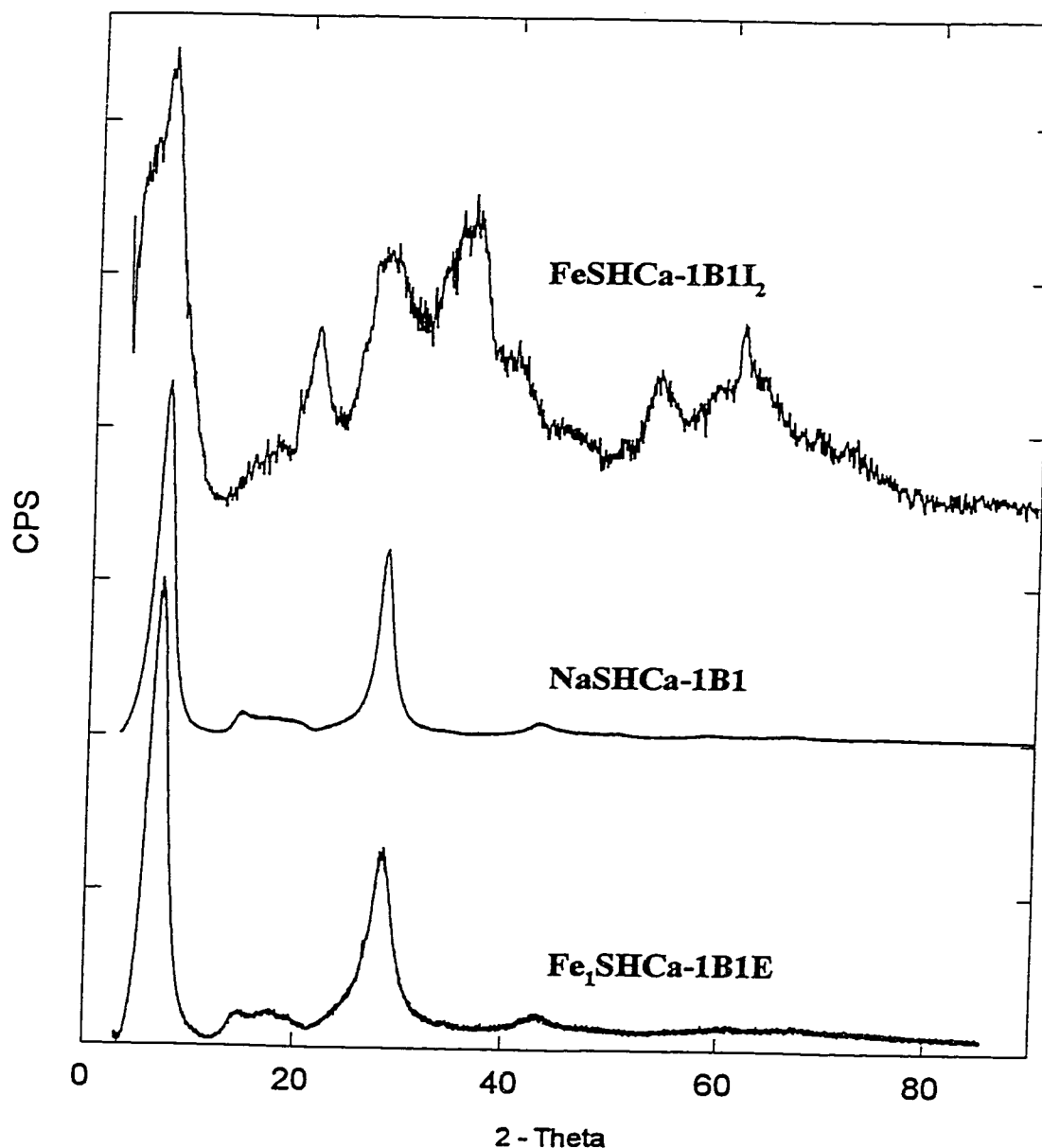


Fig. 44: Effet des traitements chimiques sur la structure de la NaSHCa-1B1 (SHCa-1 purifiée sodique non échangée et non intercalée). $\text{Fe}_1\text{SHCa-1B1E}$ (échangée par la solution ferrique (1M), à 50 °C/24h), FeSHCa-1B1I_2 (intercalée par la solution ferrique ($\text{OH}^-/\text{Fe}=2$), à 50 °C/5h). Les différents échantillons ont été séchés à l'air ambiant pendant une nuit.

Le processus d'intercalation affecte la cristallinité de tous les matériaux. Ceci est démontré par la faible intensité et l'élargissement du pic 001, ainsi que la disparition du pic 004 et l'apparition de phase de goéthite. L'élargissement du pic 001 observé chez les trois premières smectites (NG-1, SWa-1 et SWy-1), s'explique sans doute par un phénomène d'interstratification due à une distribution hétérogène des oligomères de fer (III) dans l'espace interlamellaire des argiles [110]. Un pic 001 composé est observé chez la SHCa-1 à cause sans doute de l'intercalation partielle des oligomères de fer (III) dans ses couches, comme rapporté par Pinnavaia et Col. [110]. L'observation sur les diffractogrammes RX des différentes réflexions 001 nous indique qu'il n'y a pas eu de délamination de nos argiles [110]. La disparition progressive du pic 004 de la SHCa-1, SWy-1 à la SWa-1 et NG-1, est aussi fonction de la teneur en fer de ces argiles, et ce résultat est en accord avec celui rapporté dans la littérature [1]. Les réflexions de goéthite apparaissent à $35^\circ 2\theta$ et entre $10-25^\circ 2\theta$ et $45-65^\circ 2\theta$. Il est important de rappeler que la solution intercalante de $\text{Fe}(\text{NO})_3$ ($\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$) ne contenait aucun précipité d'oxyhydroxyde de fer. Cependant durant la procédure d'échange cationique et d'intercalation, nous avons observé que le milieu réactionnel devenait trouble dans le cas des argiles riches en fer (NG-1 et SWa-1). Ceci peut s'expliquer par le lessivage partiel de leur fer structural, due au pH acide (1.8) des deux solutions. Ce lessivage de fer provoque la sursaturation des solutions, et dans le cas de l'intercalation, on observe une précipitation plus importante d'hydroxyde de fer à cause de la présence sans doute de polycations de tailles et de poids moléculaires différents dans cette solution (tableau 3, p. 66) [110, 124, 125].

Le vieillissement de la solution intercalante pendant trois mois a pour effet de changer sa composition chimique à cause de la précipitation lente et progressive des polycations en croissance [124]. L'intercalation par la solution surnageante résultante (libre de tout précipité) de la NG-1 donne le matériau (FeNG-1I₂V₃) représenté sur le diffractogramme RX de la figure 45. Le diffractogramme RX de la FeNG-1I₂V₃ par rapport à celui de la FeNG-1I₂, montre un pic 001 plus intense et moins large, ainsi que l'émergence du pic 004. Nous pouvons aussi constater la diminution de la quantité de phase de goéthite.

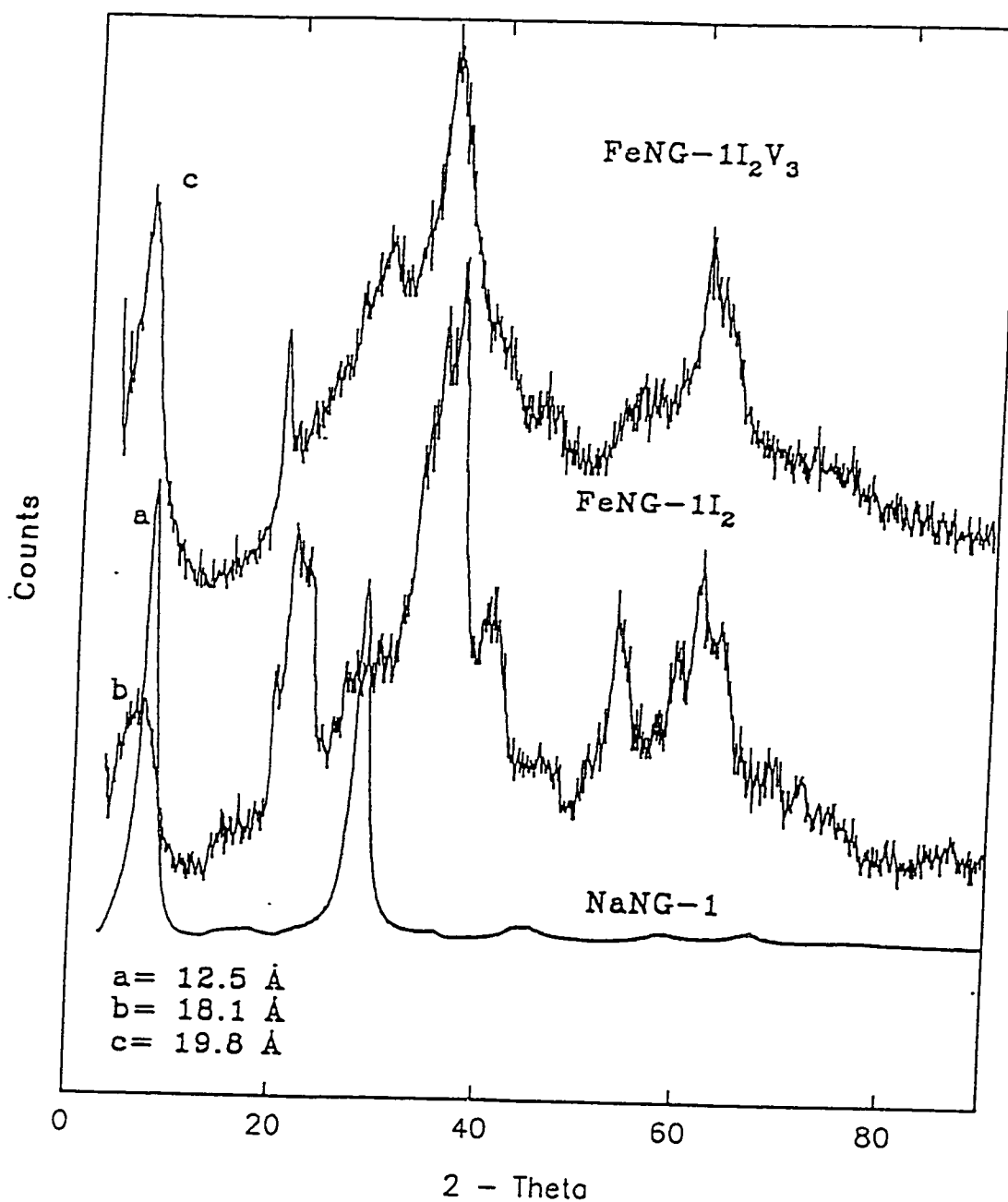


Fig. 45: Diffractogramme des rayons x de la FeNG-1B1I₂V₃, obtenu à partir du surnageant de la solution aqueuse ferrique (OH⁻/Fe = 2), vieille de trois mois.

La teneur en fer des différents matériaux déterminée par absorption atomique est rapportée au tableau 15. La teneur en fer des argiles sodiques (Na-argiles) est en accord avec celle de la littérature [15, 20]. Sous l'effet de l'échange cationique, l'augmentation de la quantité de fer dans les argiles échangées au fer (III) (argiles-E) est fonction de la capacité d'échange cationique (CEC), soit de l'ordre de 4% supérieure chez les nontronites par rapport à la SWy-1 et SHCa-1. Par contre, dans le cas de l'intercalation, cette augmentation de fer n'est pas proportionnelle à la CEC. Elle est de l'ordre de 9 % pour la SWy-1, SHCa-1 et SWa-1, mais seulement de 3.1 % pour la NG-1.

Tableau 15: Teneur en fer des argiles modifiées par échange cationique et par intercalation, déterminée par absorption atomique.

Na-argiles

	NaNG-1	NaSWa-1	NaSWy-1	NaSHCa-1
% Na	0.14	0.13	0.098	0.10
% Fe	22.1	13.0	2.3	0.33
Argiles-E	FeNG-1B1E	Fe-SWa-1B1E	FeSWy-1B1E	FeSHCa-1B1E
% Na	0	0	0	0
% Fe	26.6 (4.5)	17.2 (4.2)	3.5 (1.3)	2.6 (2.3)
Argiles-l	FeNG-1B1I ₂	FeSWa-1B1I ₂	FeSWy-1B1I ₂	FeSHCa-1B1I ₂
% Na	0	0	0	0
% Fe	25.2 (3.1)	22.4 (9.4)	12.0 (9.7)	9.1 (8.7)

N.B.: (...) = Quantité de fer réellement échangée ou intercalée (différence entre % Fe des Na-argiles et celui des argiles-E ou argiles-l).

L'évolution des valeurs des espacements basaux (d_{001}) des argiles sodiques (tableaux 6(p. 148), 7(p. 161), 8(p. 167) et 9(p. 171)), échangées (tableau 16, p. 206) et intercalées (tableau 17, p. 206), comme déterminées à partir des valeurs moyennes des réflexions visibles 00l du spectre RX, sont représentées aux figures 46 et 47.

Les argiles sodiques et échangées sont caractérisées par des espacements basaux de l'ordre de 12.4 à 13.7 Å, correspondant à la présence de cations hydratés de sodium et de fer(III) dans leur espace interlamellaire (fig. 46). La faible différence entre les valeurs d_{001} des argiles sodiques et échangées dépend de la différence de l'énergie d'hydratation des deux cations et de leur rayon ionique.

Cependant, l'intercalation donne des matériaux avec des espacements basaux de 18.1 Å (NG-1), 19.51 Å (SWa-1), 21.6 Å (SWy-1) et 23.1 Å (SHCa-1) (fig. 46). Ceci est en accord avec la présence des espèces oligomériques de fer (III) dans leur espace interlamellaire, et ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de ceux rapportées dans la littérature par Pinnavaia et col. [110]. Les valeurs décroissantes de d_{001} de la SHCa-1, SWy-1, SWa-1 à la NG-1, indiquent que le processus de l'intercalation est dépendante de l'expansibilité des structures de ces argiles.

Sous l'effet de la calcination à 300 °C pendant 3h des argiles sodiques et modifiées, tous les espacements basaux diminuent. Néanmoins, les valeurs d_{001} des argiles intercalées calcinées qui ne sont autres que les argiles étançonées, demeurent toujours supérieures à celles des échangées et des sodiques. Ce résultat est très important car il montre d'une part, que nous avons intercalé des espèces

oligomériques de fer (III) dans l'espace interlamellaire de ces argiles, et d'autre part, que sous l'effet de la calcination, il se produit une déhydroxylation de ces espèces ferriques pour former dans cet espace interlamellaire, des piliers d'oxydes qui maintiennent la structure de l'argile ouverte. La taille des piliers d'oxyde de fer (tableau 17) sont en accord avec celle de la littérature [110]. L'argile acquiert alors une structure bidimensionnelle et les produits ainsi obtenus sont des argiles étançonnées ou à piliers. La formation et la nature de ce pilier d'oxyde de fer, ainsi que la stabilité thermique des matériaux obtenus seront étudiées par DRX, MS, et par TGA/DTA. La caractérisation de la surface et la mesure de la porosité des différents matériaux se feront par BET.

En conclusion, nous pouvons dire que nous avons obtenu des nouveaux matériaux composites, et que l'échange cationique et l'intercalation affectent différemment la structure des argiles sodiques.

Tableau 16: Valeurs d_{001} des échantillons d'argiles obtenus par échange cationique.

		Fe ₁ NG-1B1E	Fe ₁ SWa-1B1E	Fe ₁ SWY-1B1E	Fe ₁ SHCa-1B1E
Espacement basal d_{001} (Å)	Séché à l'air (25 °C)	12.97	13.72	12.85	12.45
	Calcination à 300 °C	9.85	9.96	9.78	10.75

Tableau 17: Valeurs d_{001} des échantillons d'argiles intercalées et étançonnées (après calcination).

			FeNG-1B1I ₂	FeSWa-1B1I ₂	FeSWY-1B1I ₂	FeSHCa-1B1I ₂
Espacement basal d_{001} (Å)	Séché à l'air (25 °C)		18.13	19.51	21.61	23.11
	Calcination à différente température (°C)	150	16.87 (7.3)	-		
		300	ND	13.93 (4.4)	14.72 (5.04)	15.75 (5.6)

() = Les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs (Å) de la hauteur des piliers d'oxyde entre les couches des argiles. Ces valeurs sont obtenues en faisant la différence entre le d_{001} à 300°C des échantillons non modifiés sodiques et celle des échantillons modifiés calcinés à cette même température.

ND.: Valeur de d_{001} non déterminée à cause de l'instabilité de la structure (fig.48).

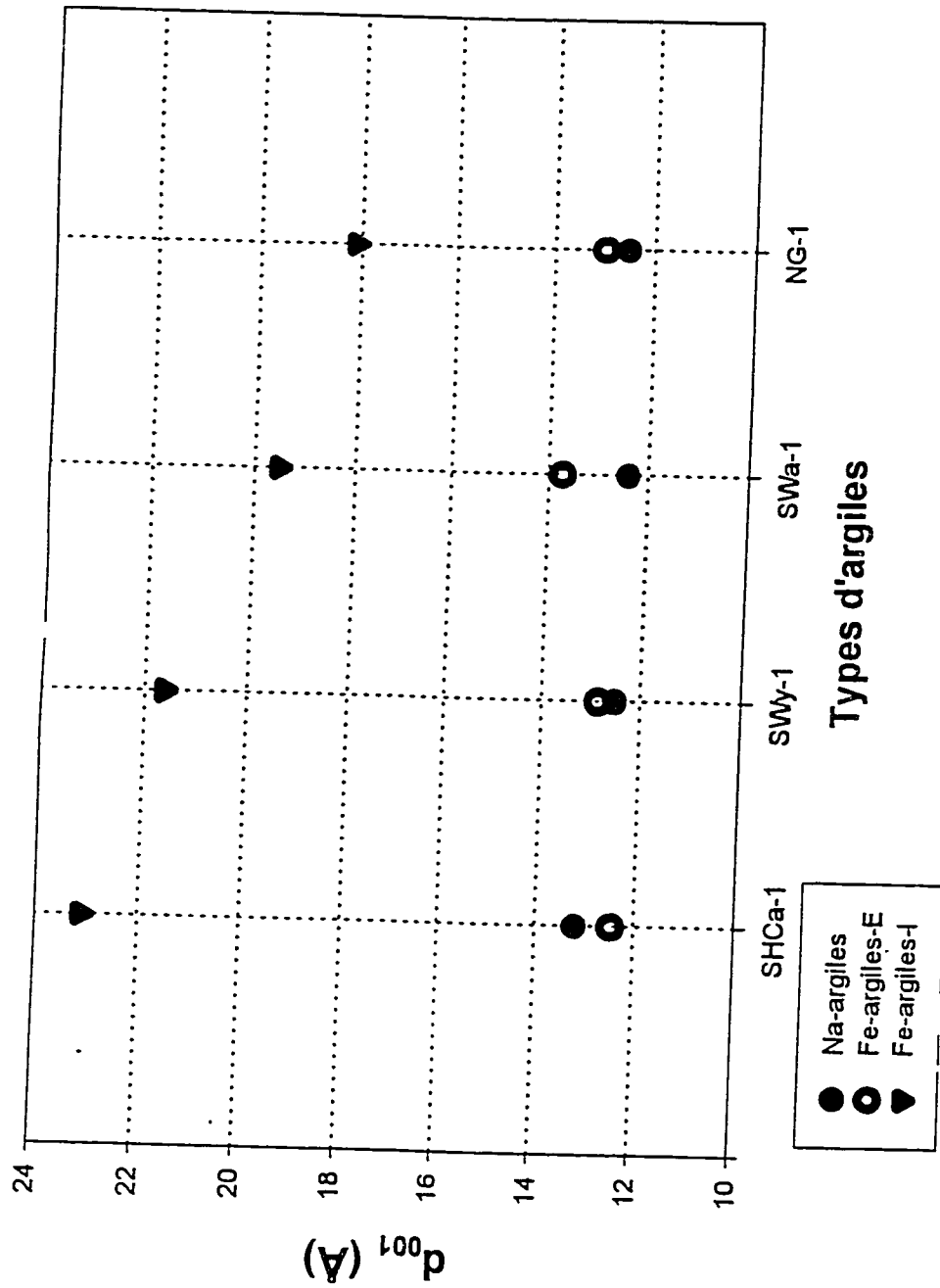


Fig. 46: Evolution de la valeur de la distance interlamellaire (d_{001}) en fonction de la nature et de la modification physico-chimique de quatre argiles de type smectite. Toutes les argiles ont été séchées à 25 °C/24h.

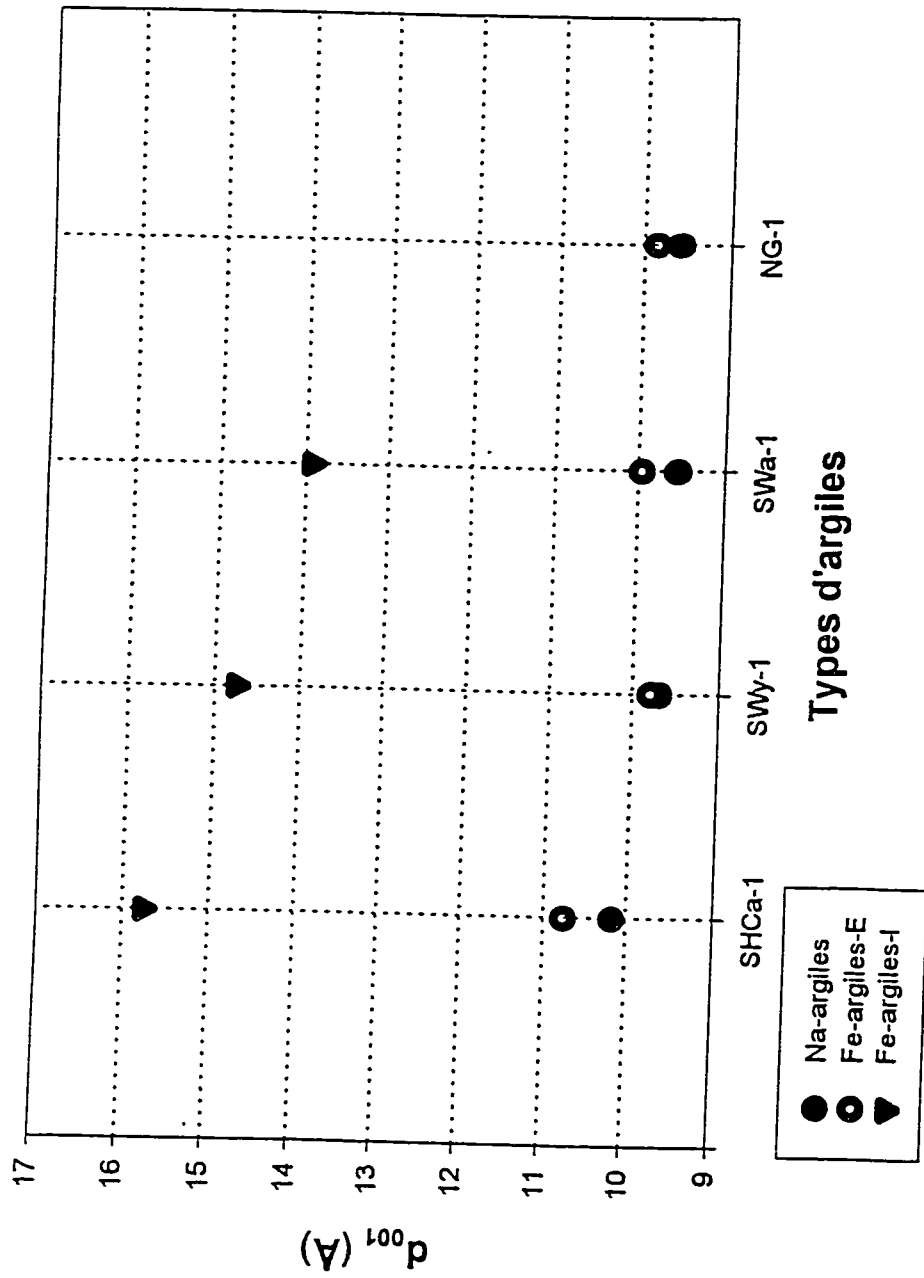


Fig. 47: Evolution de la valeur de la distance interlamellaire (d_{001}) sous l'action de la calcination à 300 °C/3h, en fonction de la nature et de la modification physico-chimique de quatre argiles de type smectite.

4.3.1.2 ETUDE COMPARATIVE PAR DRX (Diffraction des Rayons X) DE L'EFFET DE LA CALCINATION SUR LA STRUCTURE DE LA NONTRONITE (NG-1) ET DE L'HECTORITE (SHCa-1) INTERCALEES.

Dans une étude comparative entre la NG-1 (argile riche en fer) et la SHCa-1 (argile pauvre en fer), nous nous proposons de suivre la formation de l'oxyde de fer dans les argiles intercalées, soumises à l'effet de la calcination à différentes températures, ainsi que leur comportement et leur stabilité thermique par DRX, MS et TGA/DTA.

Les spectres DRX de la FeNG-1B1I₂ et de la FeSHCa-1B1I₂ à 25 °C, ainsi que leur correspondant calcinés pendant 3h à 150, 300, 450 et 600 °C sont représentés aux figures 48 et 49. L'augmentation de la température de calcination entraîne la perte du pic 001 chez la NG-1 suite à l'affaissement des couches de l'argile. Ceci explique d'ailleurs pourquoi nous n'avons pas pu déterminer la valeur du d_{001} à 300 °C. Cependant, cette réflexion demeure toujours présente même à 600 °C chez la SHCa-1, mais devient large. Cette persistance du pic 001 chez la SHCa-1, indique sa grande stabilité thermique par rapport à la NG-1 et cela sera confirmée lors de l'étude par TGA/DTA. Au fur et à mesure que la température augmente, de nouveaux pics correspondant aux réflexions de l'hématite (α -Fe₂O₃) apparaissent à 21, 35, 41, et à 53 °. Notons que les phases de goéthite (α -FeOOH) (pics situés à 21, 35, 41, 53 et 63 °) et d'hématite ont été identifiées par comparaison des DRX de nos matériaux

avec ceux des spectres de référence, selon des banques de données (figures 50, p. 213 et fig. 51, p. 214). La reconfirmation de cette identification des phases a été aussi faite en comparant simultanément les spectres DRX de l'hématite pure commerciale, du précipité d'oxy-hydroxyde de fer isolé de la solution vieille de trois mois et calciné à 600 °C/3h, et de la FeNG-1B1I₂ calcinée à 600 °C/3h (fig. 52, p. 215).

Les valeurs des espacements basaux des argiles intercalées, montre que la formation de l'hématite provient de la déhydroxylation des oligomères ferriques intercalés dans l'espace interlamellaire. Néanmoins, la présence d'impureté de goéthite adsorbée à la surface des argiles, nous dit qu'elle contribue un peu à cette formation.

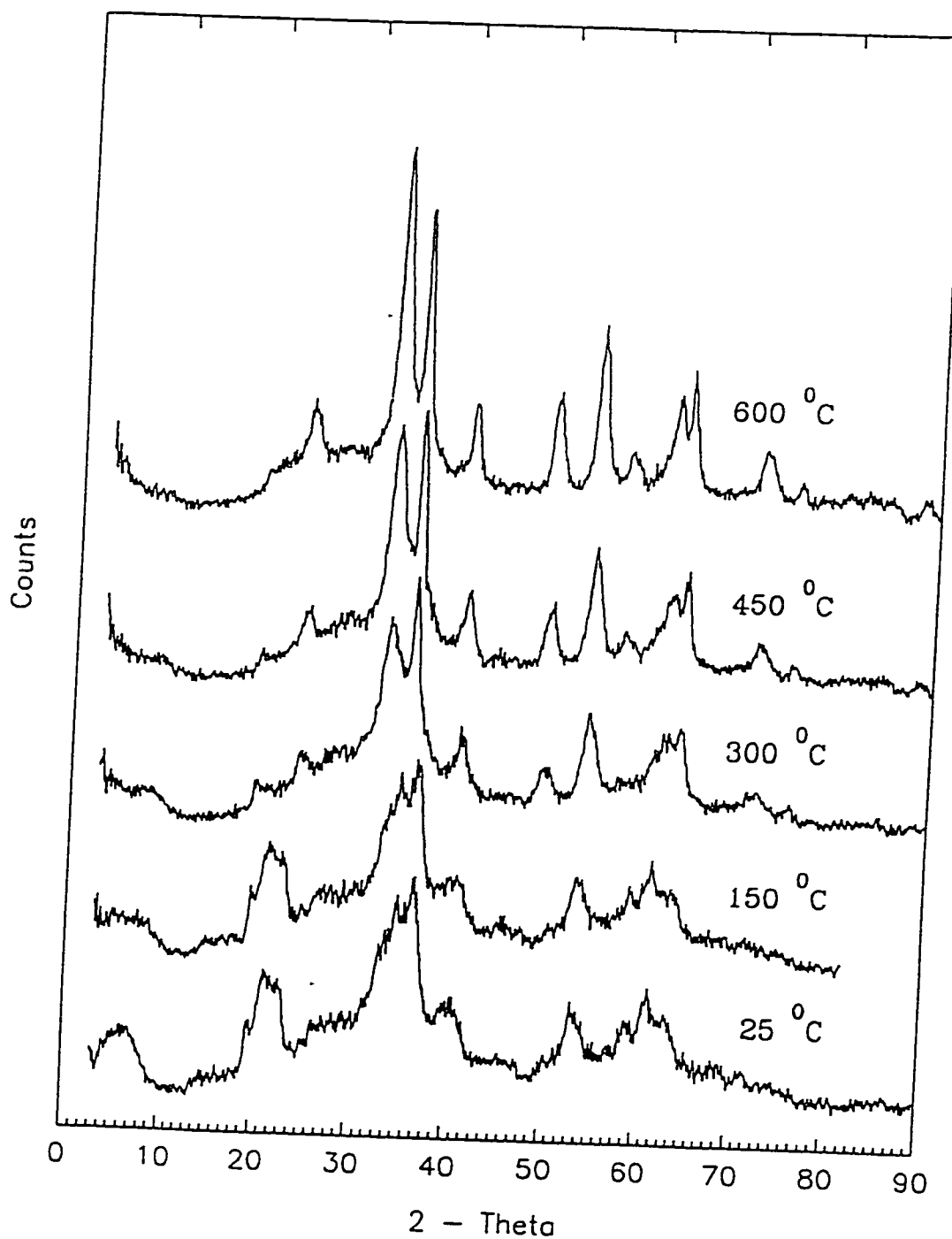


Fig. 48: Diffractogrammes des rayons x montrant la transition de phase à l'hématite lors de la calcination de la FeNG-1B1I₂ (séchée à 25°C) à différentes températures (25, 150, 300, 450 et 600°C).

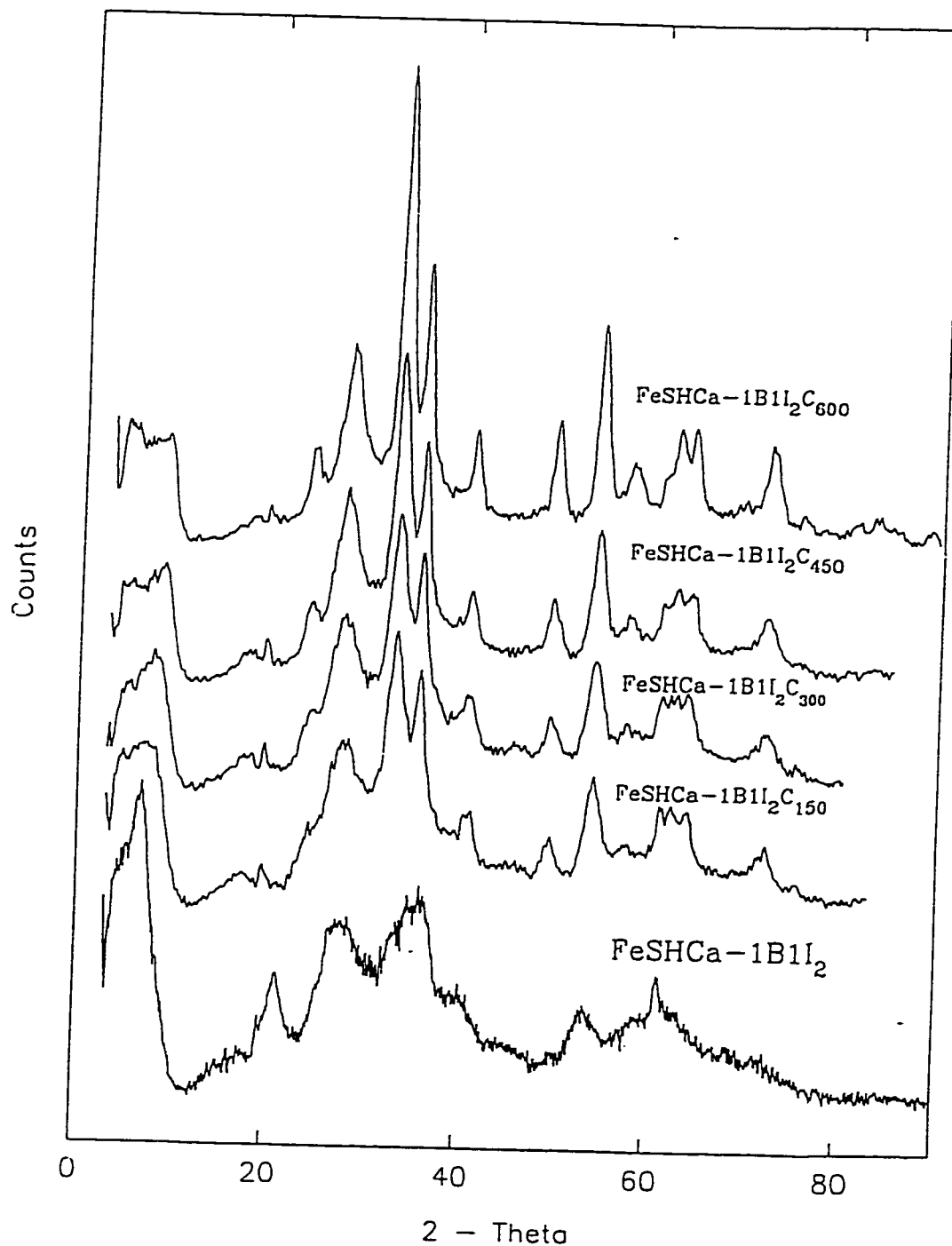


Fig. 49: Diffractogrammes des rayons x montrant la transition de phase à l'hématite lors de la calcination de la FeSHCa-1B1I₂ (séchée à 25°C) à différentes températures (25, 150, 300, 450 et 600°C).

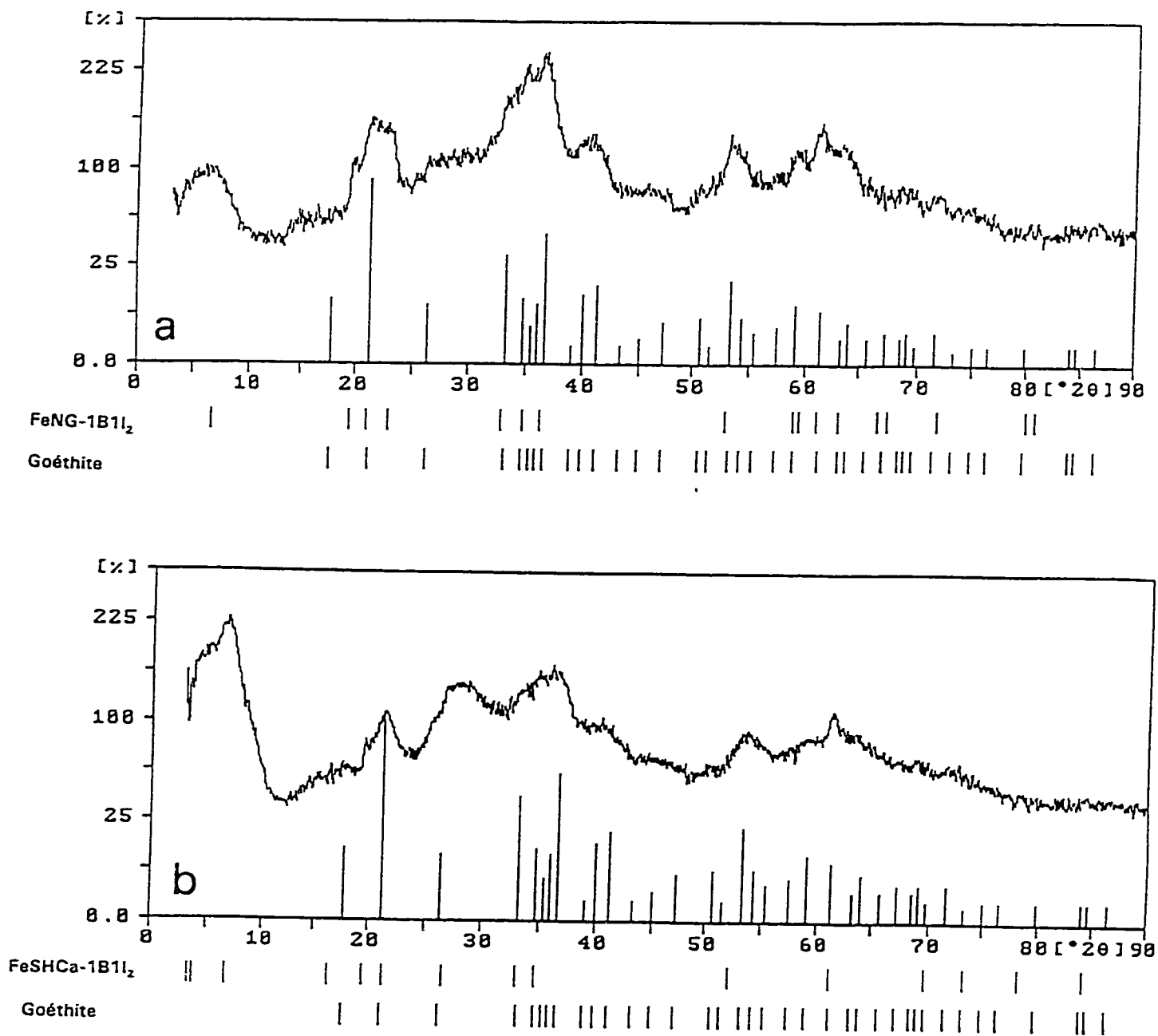


Fig. 50: Mise en évidence de la goéthite par utilisation de base de données.

Spectres des rayons x: (a) FeNG-1B1₂ séchée à 25°C, (b), FeSHCa-1B1₂ séchée à 25°C. Remarquons la coïncidence des pics caractéristiques de la goéthite avec ceux des argiles intercalées.

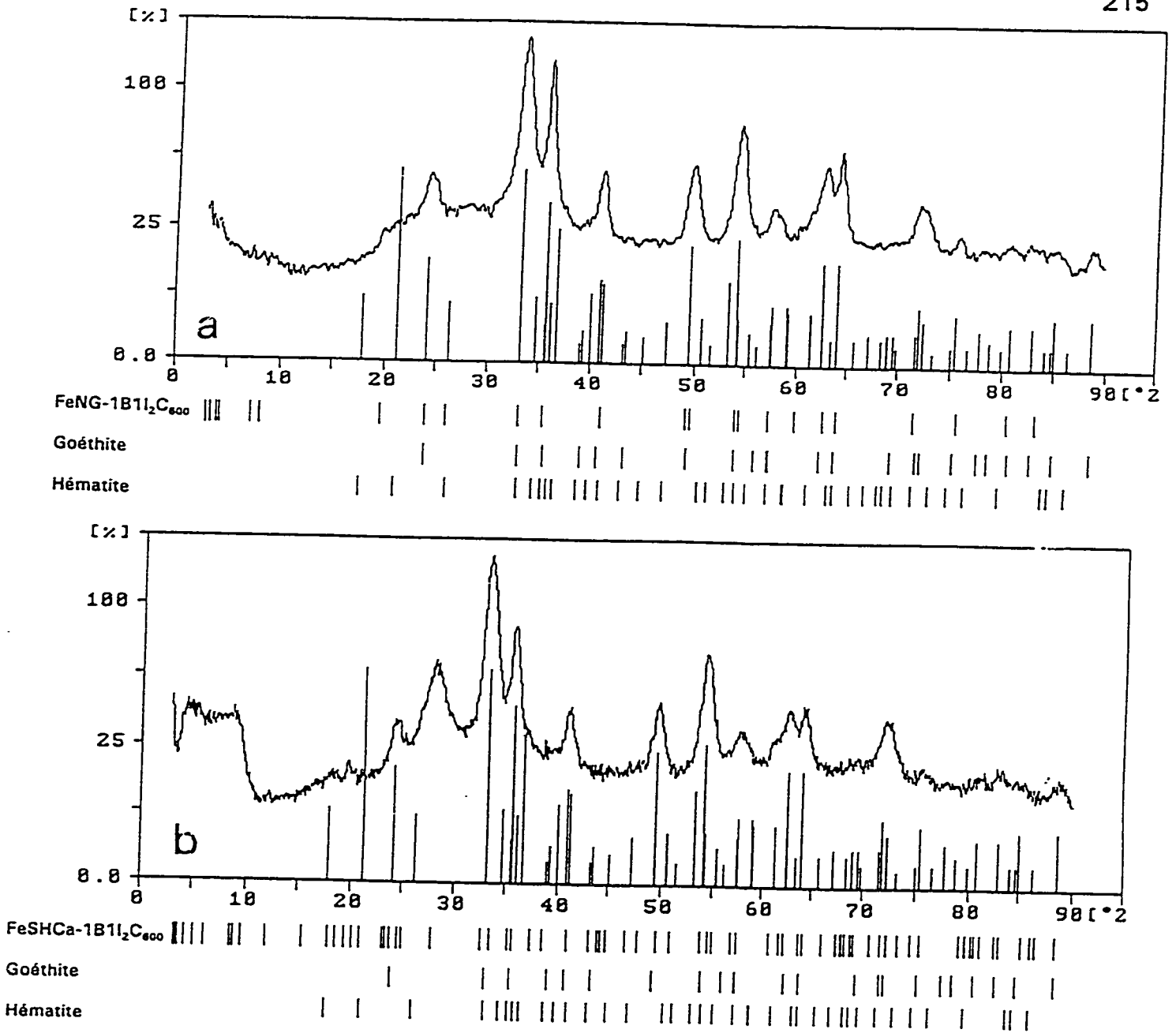


Fig. 51: Mise en évidence de l'hématite par utilisation de base de données.

Spectres DRX: (a) FeNG-1B1₂ calcinée à 600°C, (b), FeSHCa-1B1₂ calcinée à 600°C. Remarquons maintenant la coïncidence des pics de diffractions de l'hématite avec ceux des argiles calcinées.

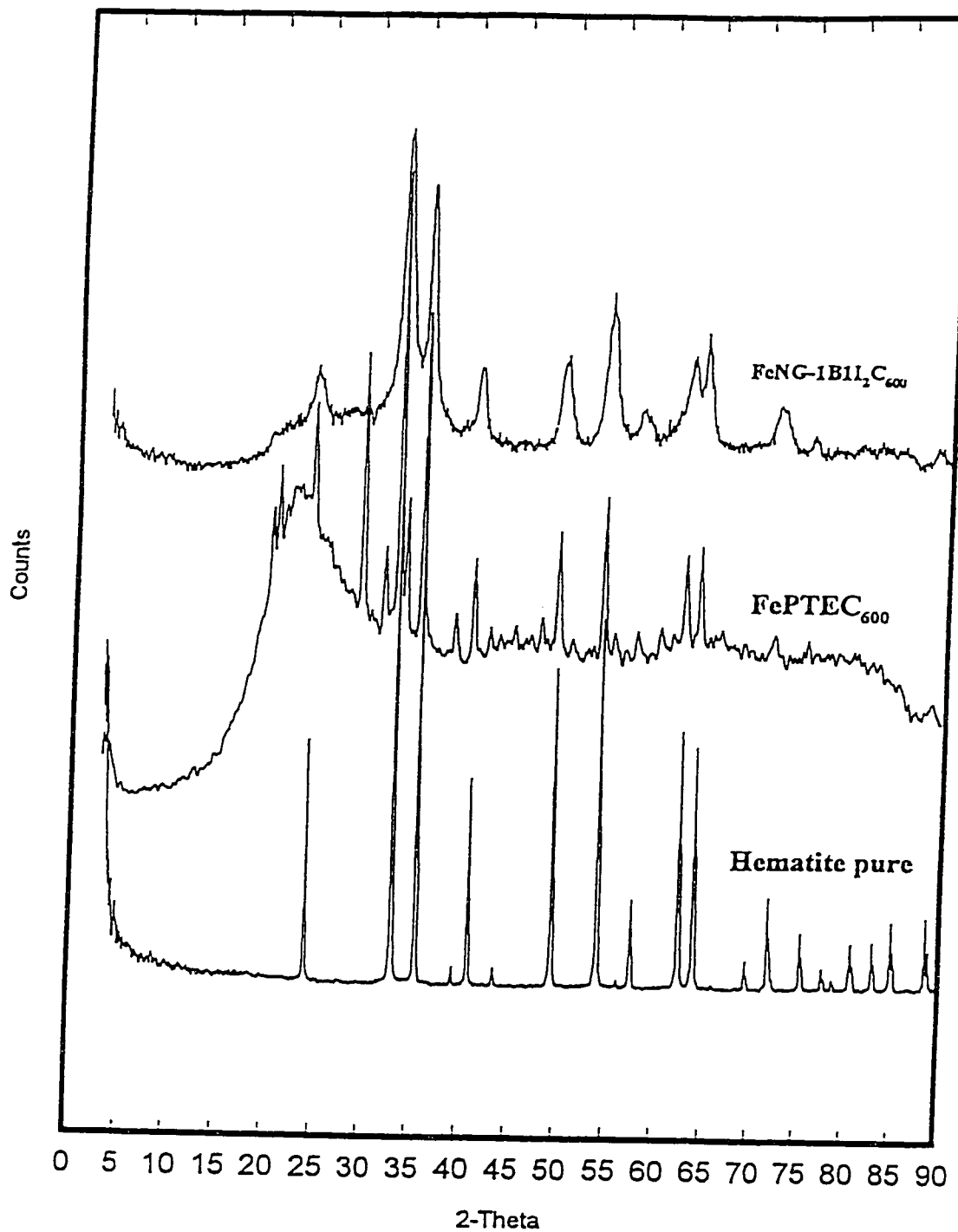


Fig. 52: Diffractogrammes des rayons x du précipité de fer calciné à 600 °C/3h et de la FeNG-1B1I₂C₆₀₀, comparativement à celui de l'hématite pure commerciale.

Nous avons aussi soumis la NG-1 échangée au fer (FE₁NG-1B1E) à l'effet de la température de calcination. Les spectres DRX obtenus sont représentés à la figure 53. Nous pouvons y noter la formation d'une phase négligeable d'hématite par rapport à celle présente sur les spectres DRX des échantillons intercalés. Cette phase d'hématite se forme à partir de l'impureté de précipité de goéthite à la surface de l'argile. Notons la présence du pic 001 à 450 °C, preuve de la stabilité de ce matériau par rapport à celui obtenu par intercalation (fig. 48, p. 211).

Il est aussi important de mentionner que le test à blanc effectué sur la NaNG-1B1 (fig. 54, p. 218), n'a montré aucune formation d'hématite, ni aucun autre comportement similaire observé avec l'argile intercalée (fig. 48).

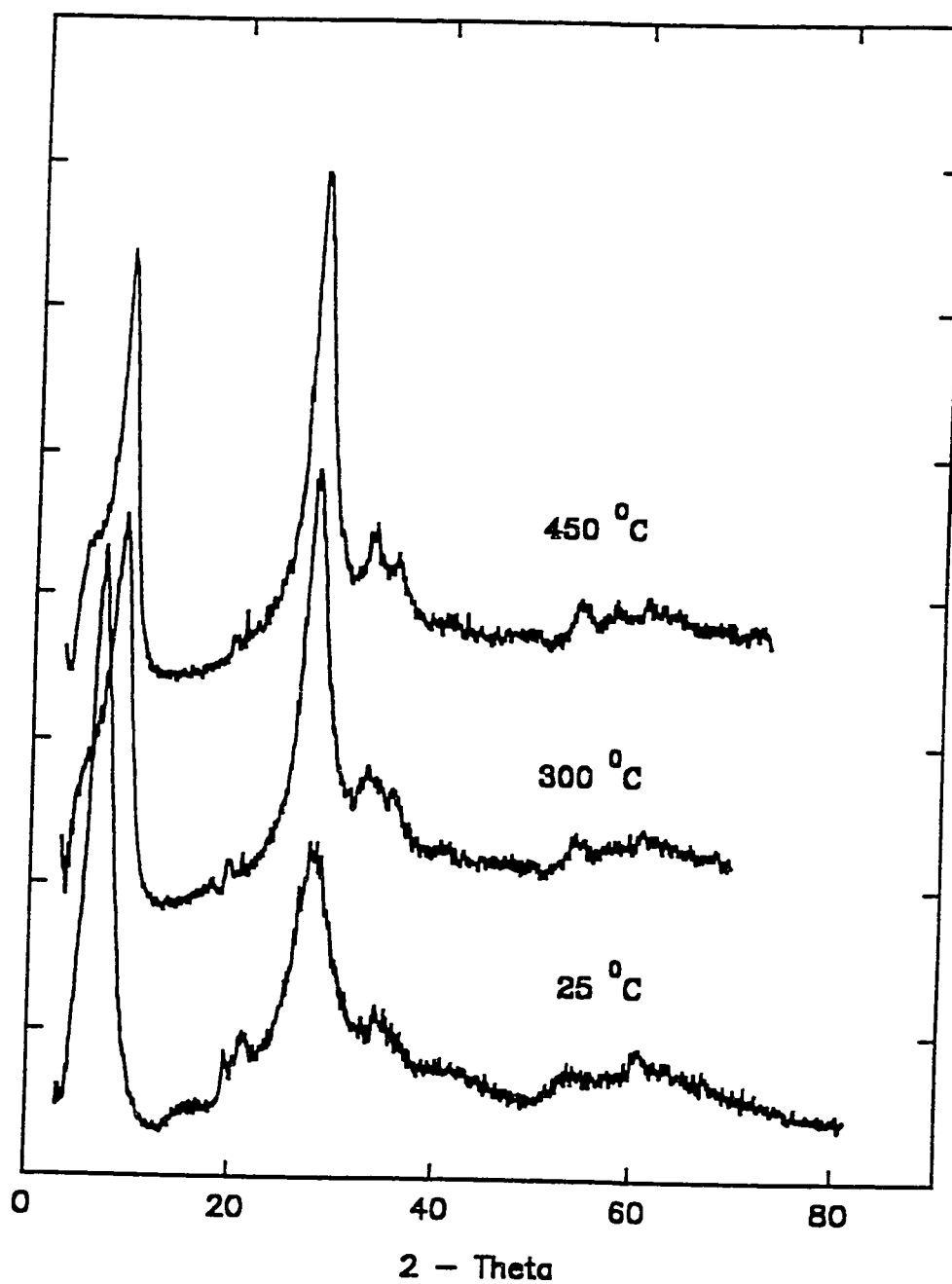


Fig. 53: Diffractogrammes des rayons x de l'effet de la température de calcination sur la Fe₁NG-1B1E (séchée à 25°C).

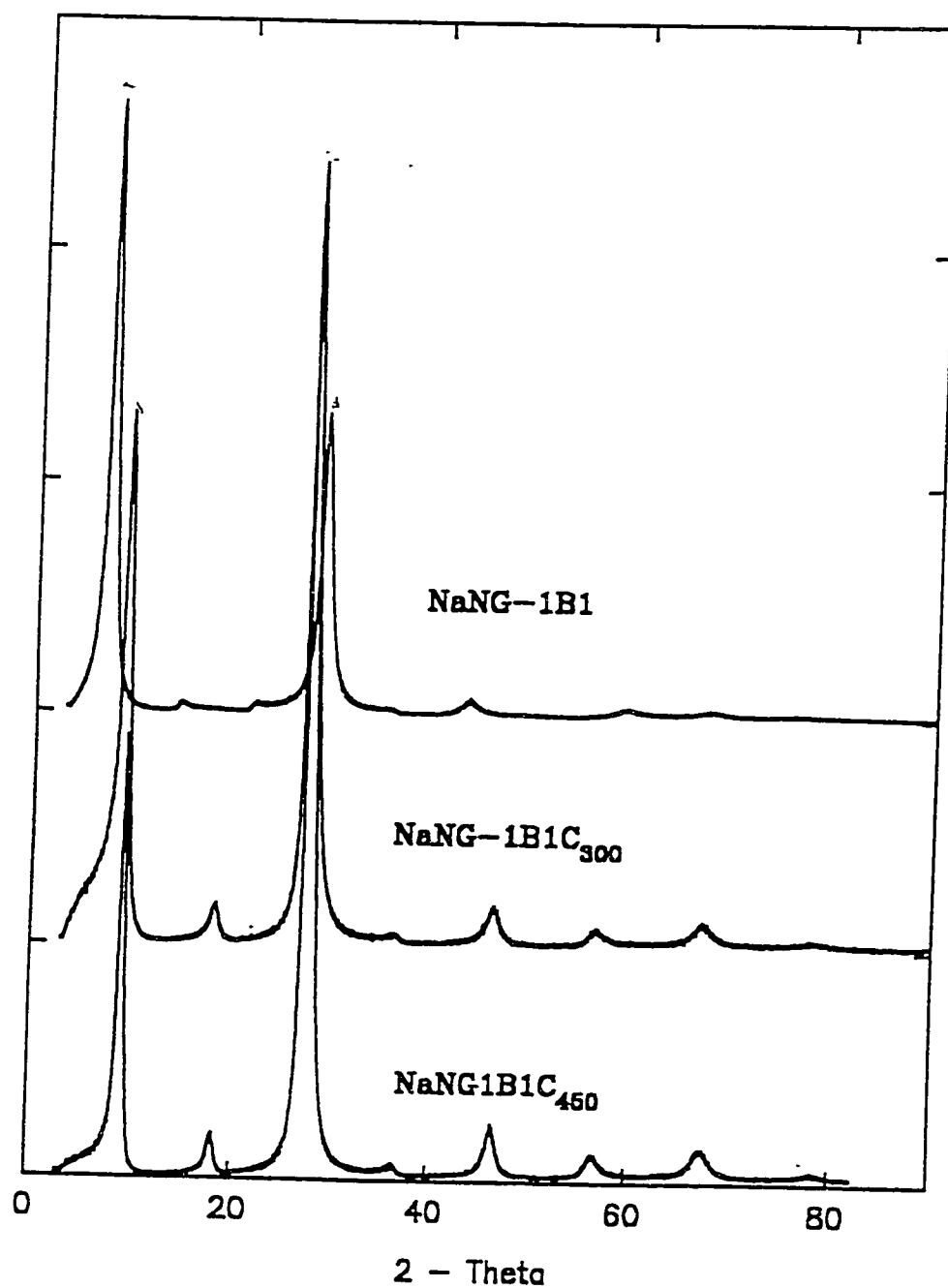


Fig. 54: Effet de la température de calcination sur la NaNG-1B1.

Remarquons la superbe organisation de la structure à 450 °C, montrant régulièrement les différentes réflexions 001-007, et l'absence de tous pics de diffraction relatifs à la goéthite et à l'hématite.

4.3.1.3 ETUDE COMPARATIVE PAR SM (Spectroscopie Mössbauer) DE L'EFFET DE LA CALCINATION SUR LA STRUCTURE DE LA NONTRONITE (NG-1) ET DE L'HECTORITE (SHCa-1) INTERCALEES.

Les spectres Mössbauer de la FeNG-1B1I₂ (fig. 55, p. 222) et de la FeSHCa-1B1I₂ (fig. 56, p. 223) acquis à la température ambiante, présente un doublet quadripolaire dominant avec une valeur de paramètre hyperfine correspondant à celle des ions ferriques (Fe³⁺) en coordination octaédrique ($\delta = 0.35$ mm/s, $\Delta = 0.65$ mm/s). Un seul constituant paramagnétique existe dans les échantillons intercalés comme dans les argiles parentes sodiques. Le spectre à la température ambiante de la FeSHCa-1B1I₂ est identique à celui du même échantillon calciné à 150 °C/3h à l'air. Ceci veut dire qu'à cette température de calcination, aucun phénomène de relaxation magnétique n'est réellement observable chez la FeSHCa-B1I₂. Cependant à cette même température, il apparaît faiblement déjà sur le spectre de la FeNG-1B1I₂, une esquisse de formation d'autres pics. Le phénomène s'amplifie au fur et à mesure que la température de calcination initiale double ou triple. Ainsi à 450°C, sur les spectres de la FeNG-1B1I₂C₄₅₀ et de la FeSHCa-1B1I₂C₄₅₀, nous pouvons observer, en plus du doublet paramagnétique ferrique existant, un sextet magnétique avec des valeurs de paramètre hyperfine ($\delta = -7.95, -4.23, 0.06, 07, 5.13, 8.39$ mm/s) correspondantes à celles de l'hématite (α -Fe₂O₃). Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans la littérature [114, 120, 121, 122, 124]. Il est aussi important de préciser, qu'il est rapporté dans la littérature, que l'élévation de la température entraîne une

augmentation dans les valeurs de δ et de Δ [198] du doublet paramagnétique. Le phénomène de la formation de l'hématite est beaucoup plus intensifiée à 600°C (voir les spectres de la FeNG-1B1I₂C₆₀₀ et de la FeSHCa-1B1I₂C₆₀₀). Notons que le phénomène est beaucoup plus important à toutes les températures de calcination chez la nontronite que chez l'hectorite. Ceci est sans doute due à la contribution additionnelle du fer structural initial de la nontronite suite à sa destruction progressive.

Comme nous l'avons déjà dit lors de l'étude par diffraction des rayons x, cette formation de l'hématite se fait à partir des espèces oligomériques ferriques intercalées d'entre les couches. Néanmoins, il faut aussi noter la contribution des impuretés de phase de goéthite adsorbées à la surface et qui sont formées à partir du lessivage d'une partie du fer structural des argiles. Lors de cette étude, nous n'avons pas observé de phase de goéthite dans les spectres Mössbauer de la FeNG-1B1I₂ et de la FeSHCa-1B1I₂ à 25 °C. Ceci à cause du fait que la goéthite ne présente aucune propriété magnétique à la température ambiante, mais seulement à une température d'au moins 4.2K. Néanmoins, le fait d'observer à la température de la pièce un seul doublet paramagnétique est conforme aussi au spectre de la γ -FeOOH comme stipulé par Takada et coll. [121]. Ce résultat est aussi conforme avec les études menées sur la montmorillonite par Bakas, T., et coll. [122] et par Pinnavaia et coll. [110]. La différence ici c'est que nous avons utilisé la nontronite et l'hectorite au lieu de la montmorillonite.

Le test de la reconfirmation de la formation de l'hématite et de la mise en évidence du sextet paramagnétique caractéristique, a été aussi fait sur le précipité de

fer isolé à partir de la solution intercalante vieille de trois mois. Notons que le précipité de fer a été identifié comme étant un oxo-hydroxyde de fer qui est différent de la goéthite, grâce aux spectres DRX des bases de données (fig. 57a). Après calcination à 600 °C/4h, son spectre DRX présente toutes les réflexions caractéristiques de l'hématite (fig. 57b, p. 224) et le spectre Mössbauer correspondant (fig. 58) est aussi comparable à ceux des argiles étançonées.

Ces résultats obtenus par la spectroscopie Mössbauer confirment ceux obtenus par la technique de diffraction des rayons x. Dans le cas de la NG-1 nous avons montré que la formation réelle de l'oxyde de fer, donc du pilier, ne commence qu'à des températures supérieures à 300°C. Rappelons que lors de la purification de la NG-1, nous avons mentionné qu'une des étapes consistait à enlever les oxydes de fer, dont l'hématite qui présentait un ordre magnétique, même à la température de la pièce. L'enlèvement de l'oxyde avait été faite à l'aide d'un barreau aimanté. Le même phénomène devient observable sur le même échantillon qui avait été préalablement purifié, puis intercalé et calciné à des températures supérieures à 300°C. La réapparition du phénomène de l'attraction de la phase d'oxyde de fer par le barreau aimanté est aussi une preuve de la présence d'une phase magnétique à cette température.

Soulignons que l'ampleur de la formation de l'hématite dans les nontronites est beaucoup plus importante que chez leurs analogues moins riches en fer, c'est-à-dire, l'hectorite et la montmorillonite, due à la contribution du fer structural de ces argiles.

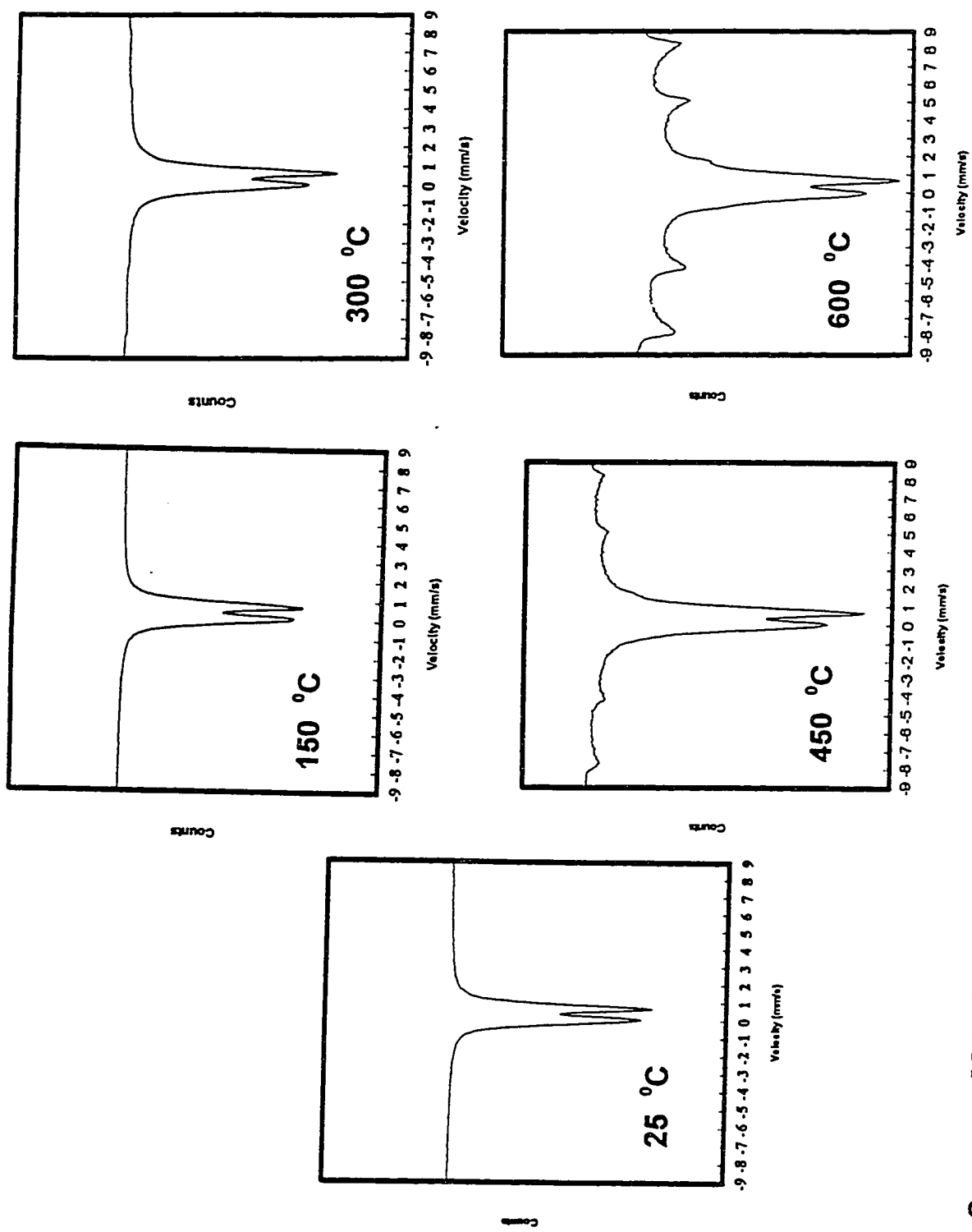


Fig. 55: Spectres Mössbauer montrant la transition de phase à l'hématite lors de la calcination de la FeNG-1B1I₂ à différentes températures: 25, 150, 300, 450 et 600°C.

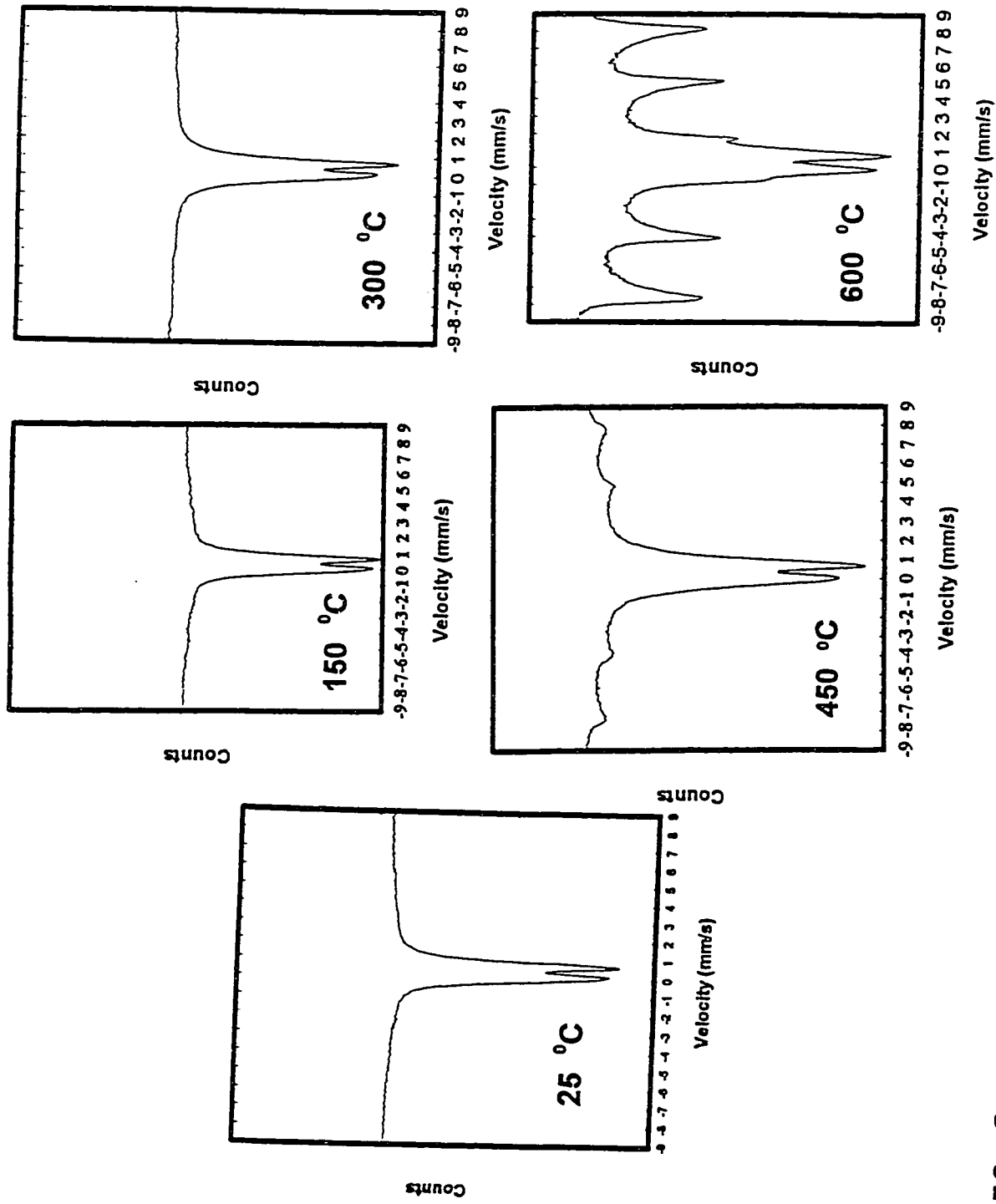


Fig. 56: Spectres Mössbauer montrant la transition de phase à l'hématite lors de la calcination de la FeSHCa-1B1I₂ à différentes températures: 25, 150, 300, 450 et 600°C.

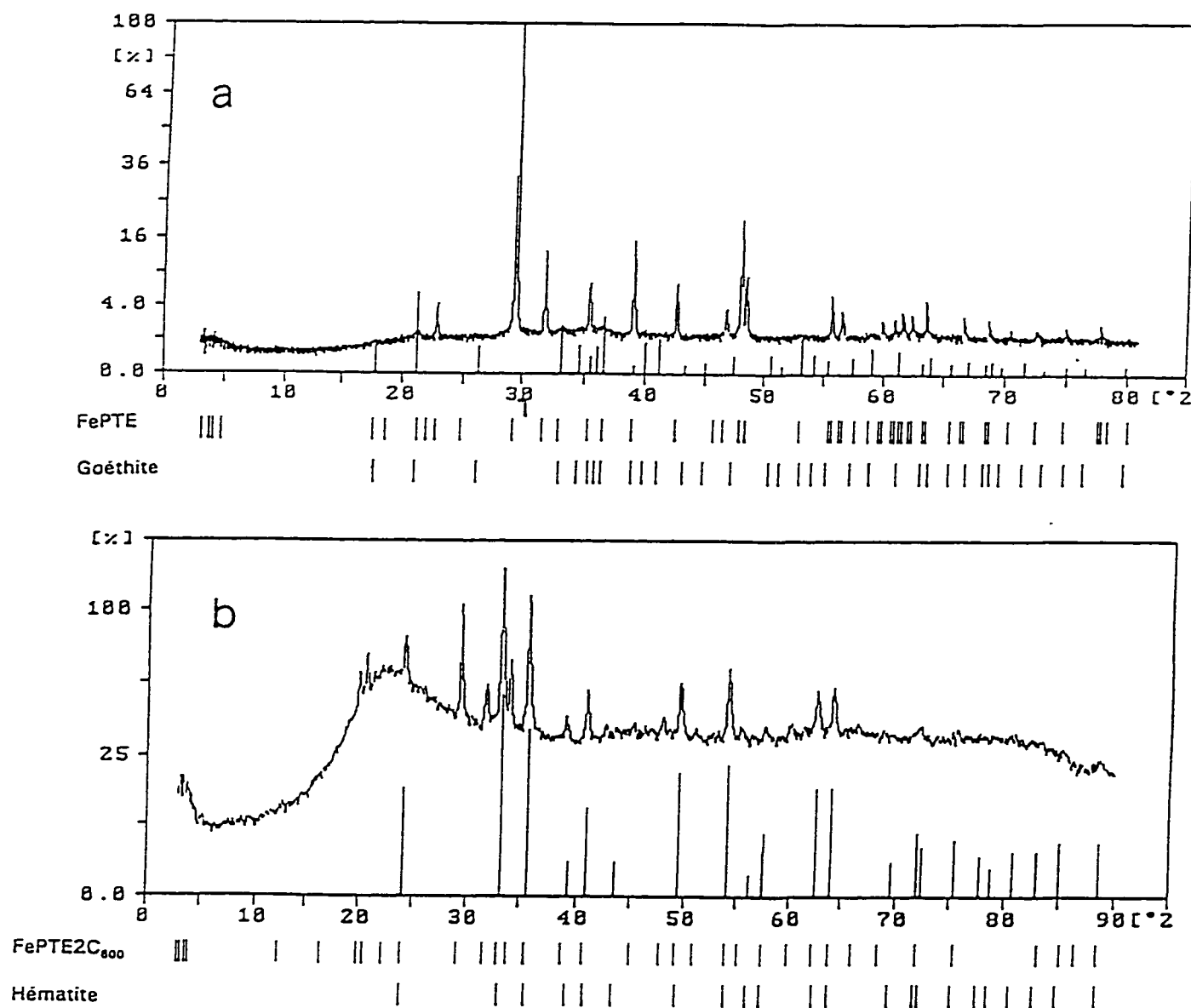


Fig. 57: Diffractogramme des rayons x du précipité de fer séché à la température ambiante (a), et calciné à 600 °C pendant une nuit (b). Les comparaisons ont été faites avec un spectre de référence à partir d'une base de données. Remarquons la discordance dans les positions des pics du précipité et de ceux de la goéthite.

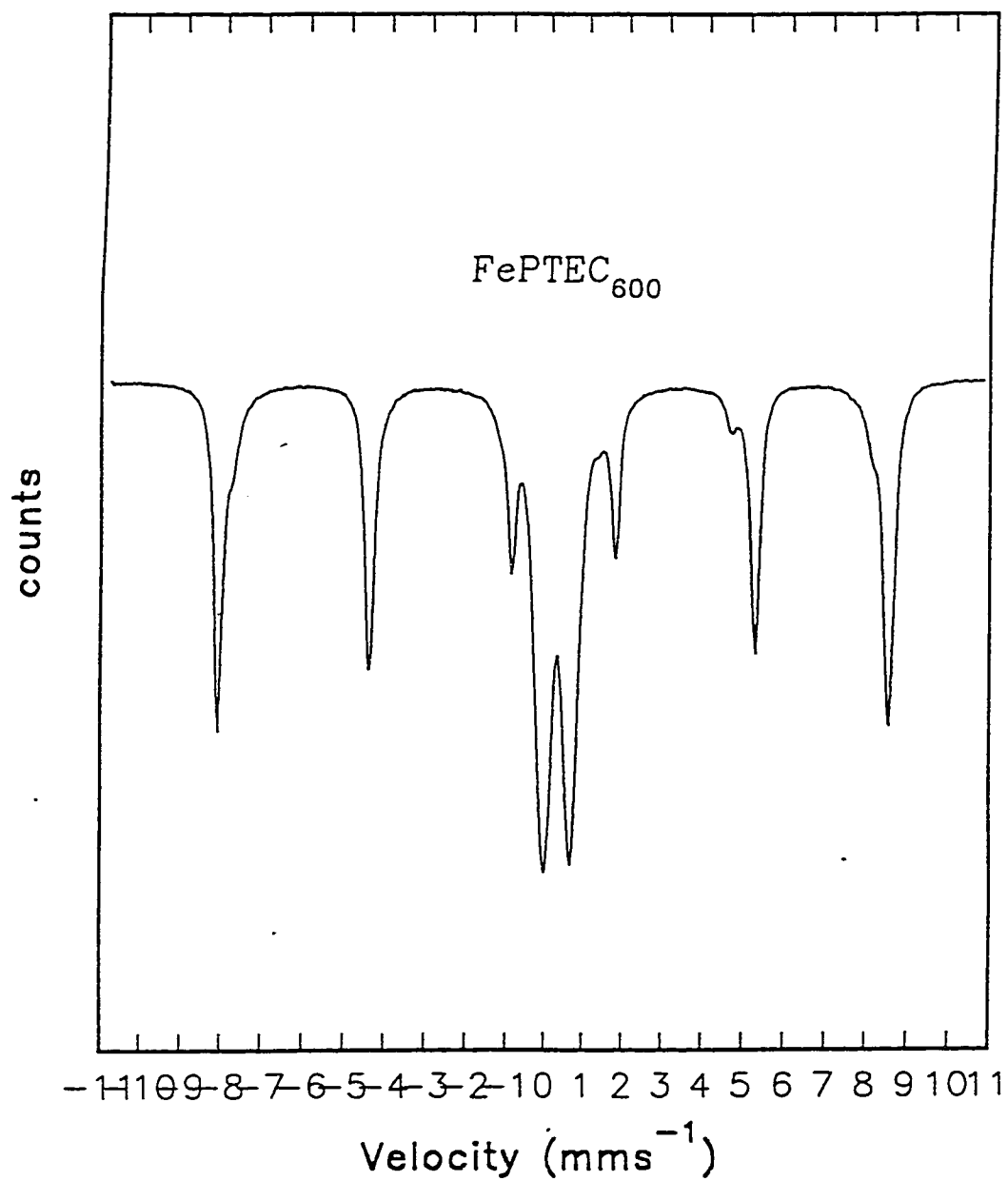


Fig. 58: Spectre Mössbauer du précipité de fer de la solution ferrique ($\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$), vieille de trois mois. Le précipité de fer à été calciné à $600^\circ\text{C}/3\text{h}$.

4.3.1.4 Analyse thermique des échantillons modifiés (ATG/DTA)

Les thermogravigrammes des échantillons échangés et intercalés comparativement à ceux des sodiques parents, sont respectivement présentés aux figures 59 (p. 229) et 70 (p. 230). Un fait remarquable à souligner est la présence d'endothermes et d'exothermes dans la courbe différentielle thermique des échantillons étançonnés. Ces endothermes et exothermes, rappelons le, témoignent des réactions de pertes d'eau (eau adsorbée, zéolithique ou de constitution) ou de déhydroxylation, de décomposition, d'oxydoréduction et de changement d'état cristallin ou de phase ayant lieu au niveau des matériaux.

Les thermogravigrammes des argiles sodiques sont représentés aux figures 34 (p. 175), 35 (p. 177), et 36 (p. 181). Rappelons qu'ils présentent deux endothermes correspondant à la perte de l'eau physisorbée (le minimum de l'endotherme est à 117, 110, 105 et 111°C respectivement pour la NG-1, SWa-1, SWy-1 et la SHCa-1) et à la déhydroxylation dans les sites octaédriques (le minimum de l'endotherme est à 439, 473, 700 °C respectivement pour la NG-1, SWa-1, et la SWy-1). Notons que la SHCa-1 présente un endotherme indéfini situé entre 800-850°C.

Les différents thermogravigrammes des différents échantillons échangés (fig. 59) sont qualitativement similaires à ceux des argiles sodiques. Cependant nous avons observé une légère différence dans la position du second endotherme des argiles échangées (410, 436, 663 °C respectivement pour la NG-1, SWa-1 et la SWy-1) par rapport à celle des argiles sodiques.

Paradoxalement, les argiles intercalées (fig. 60) présentent deux endothermes situés à 100 et à 250 °C, avec un troisième situé à une température moyenne de 350 °C. Cet exotherme est particulièrement prononcé chez la NG-1 intercalée. Au delà de 350 °C, un petit exotherme est observé chez la SWy-1 intercalée à 750 °C due à un phénomène de recristallisation. L'endotherme à 250 °C chez les argiles intercalées est lié à la déhydroxylation des espèces oligomériques dans l'espace interlamellaire, mais aussi à la déhydroxylation de l'impureté de goéthite adsorbée à leur surface [120]. L'exotherme situé à 350 °C témoigne de la déhydroxylation complète des oligomères ferriques intercalés et marque la transition de phase à l'hématite, qui s'exprime par la formation de piliers d'oxyde de fer interlamellaire et de leur forte interaction avec les couches des argiles. Ce résultat est en accord avec les valeurs de d_{001} des argiles intercalées et étançonées, malgré la formation possible de l'hématite de surface.

Le thermogravigramme général du précipité de fer isolé de la solution vieille de trois mois qui a été séché préalablement à 160 °C/3h, ne présente pas de manière définie cet exotherme à 350 °C (fig. 61). Ceci s'explique sans doute, par l'absence d'interaction avec les couches de l'argile. Son TGA montre le départ de l'eau résiduelle adsorbée et de constitution, caractérisé par l'endotherme à 300 °C. Entre 350-600 °C, nous avons la déhydroxylation, conduisant à la formation de l'hématite comme stipulé par les rayons-x (fig. 57). Finalement entre 600-820 °C, on a le départ des nitrates qui est caractérisé par l'endotherme à 780 °C.

Il est important de remarquer l'absence de l'exotherme à 350 °C dans le thermogravigramme des argiles échangées. Ceci démontre bien que la formation de l'hématite est négligeable dans ces matériaux, et que la phase de goéthite observée sur le spectre DRX (fig.53) n'est qu'une impureté négligeable.

La corrélation des résultats de l'étude de DRX (figures 48 et 49) à ceux de l'analyse thermique (ATG/ATD), nous permet de conclure que la stabilité des argiles intercalées, initialement pauvres en fer (SHCa-1 et SWy-1) est supérieure à celle des argiles intercalées, initialement riche en fer (SWa-1 et NG-1). Ces dernières perdent rapidement leur structure lamellaire sous l'action de la calcination pour ne donner qu'une phase prédominante d'hématite. De manière générale l'ordre de stabilité croissante des différents matériaux obtenus suite aux modifications physico-chimiques déduite des analyses par DRX, MS et TGA/DTA est la suivante:

(FeNG-1IB_{1,2} < FeSWa-1IB_{1,2}) << FeSWY-1IB_{1,2} < FeSHCa-1IB_{1,2} : **C** (argiles-I)

(FeNG-1B1 < FeSWa-1B1) << FeSWY-1B1 << FeSHCa-1 : **B** (argiles-E)

(NaNG-1B1 < NaSWa-1B1) << NaSWY-1B1 << NaSHCa-1 : **A** (Na-argiles)

Et finalement la comparaison entre matériaux donne:

C (argiles-I) < **B** (argiles-E) < **A** (Na-argiles)

Il apparaît donc que les produits issus de cette intercalation sont moins stables que ceux issus de l'échange cationique qui sont aussi moins stables que les argiles parentes sodiques. Et comme nous le constatons, plus la teneur initiale en fer de l'argile est élevée, plus l'argile est moins stable.

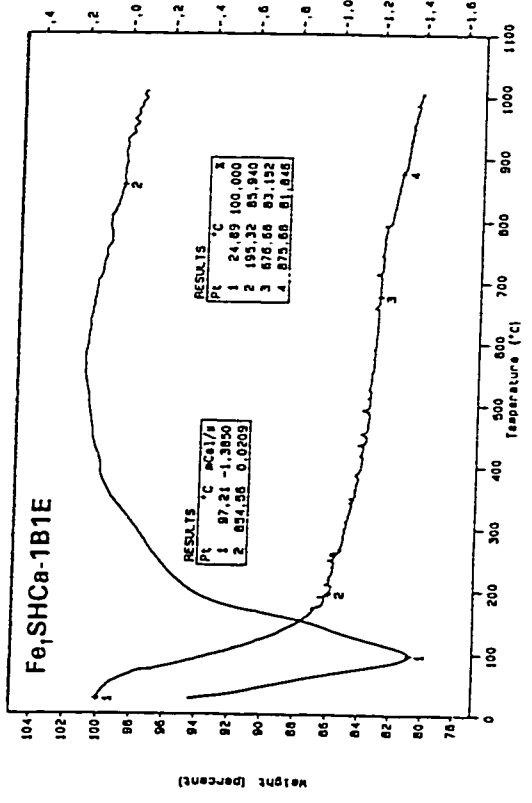
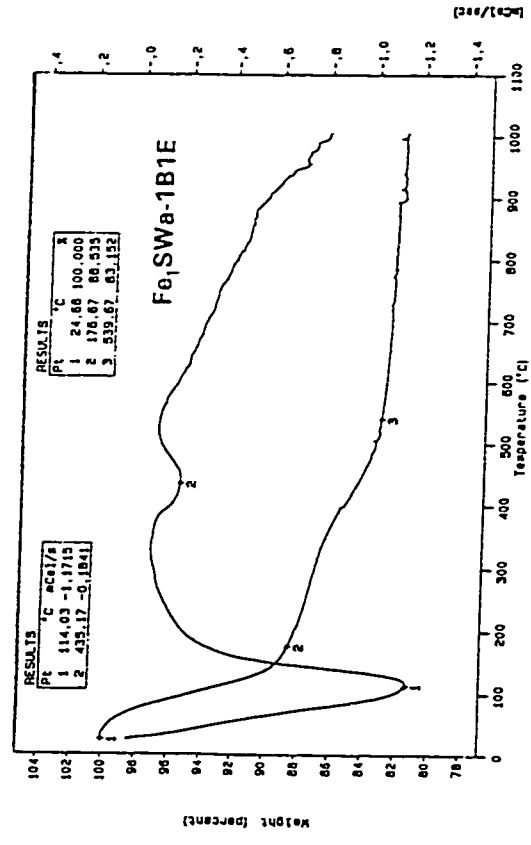
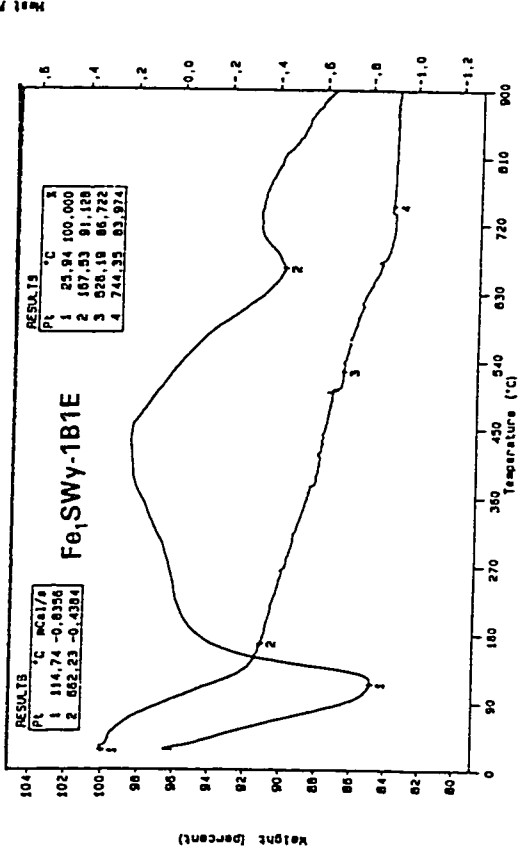
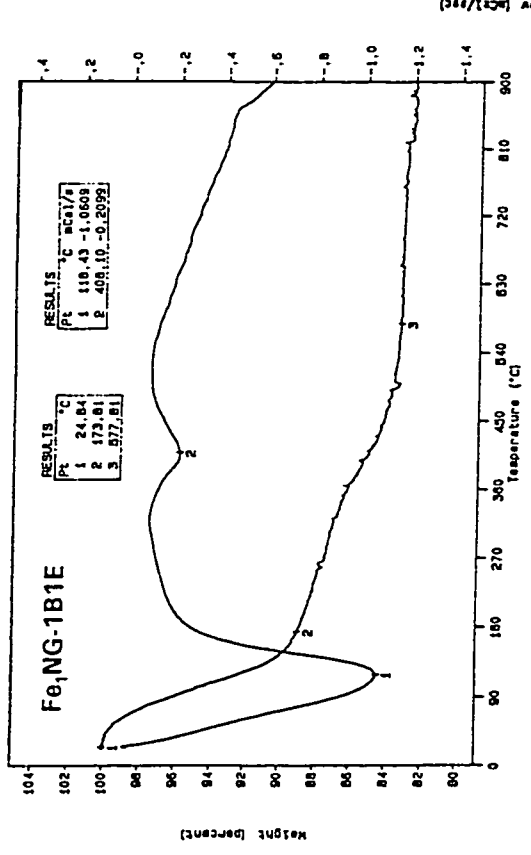


Fig. 59: Thermogravigrammes comparatifs des produits issus de l'échange cationique par la solution aqueuse 1M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

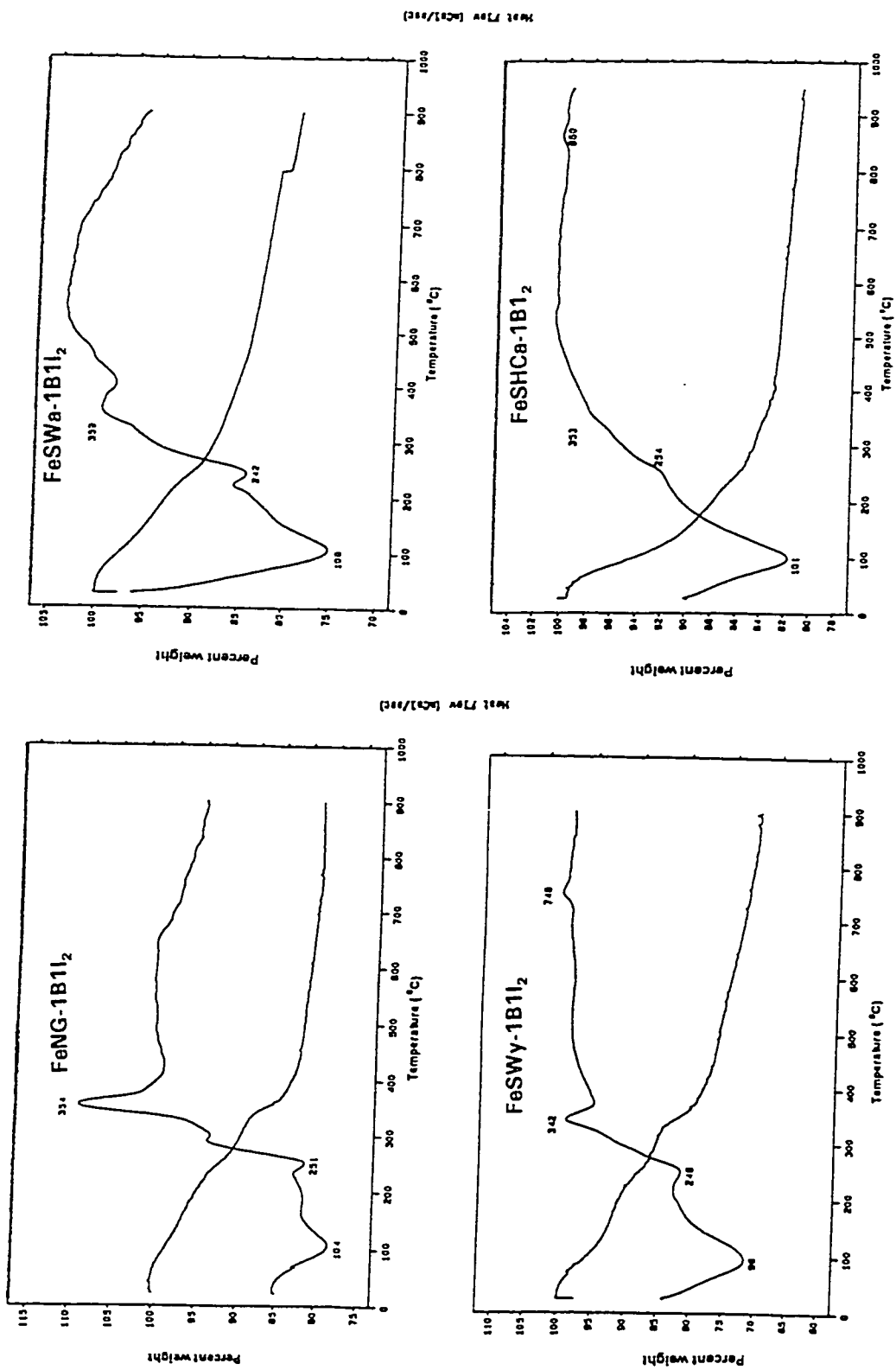


Fig. 60: Thermogrammes comparatifs des produits issus de l'intercalation des argiles par la solution partiellement neutralisée de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$).

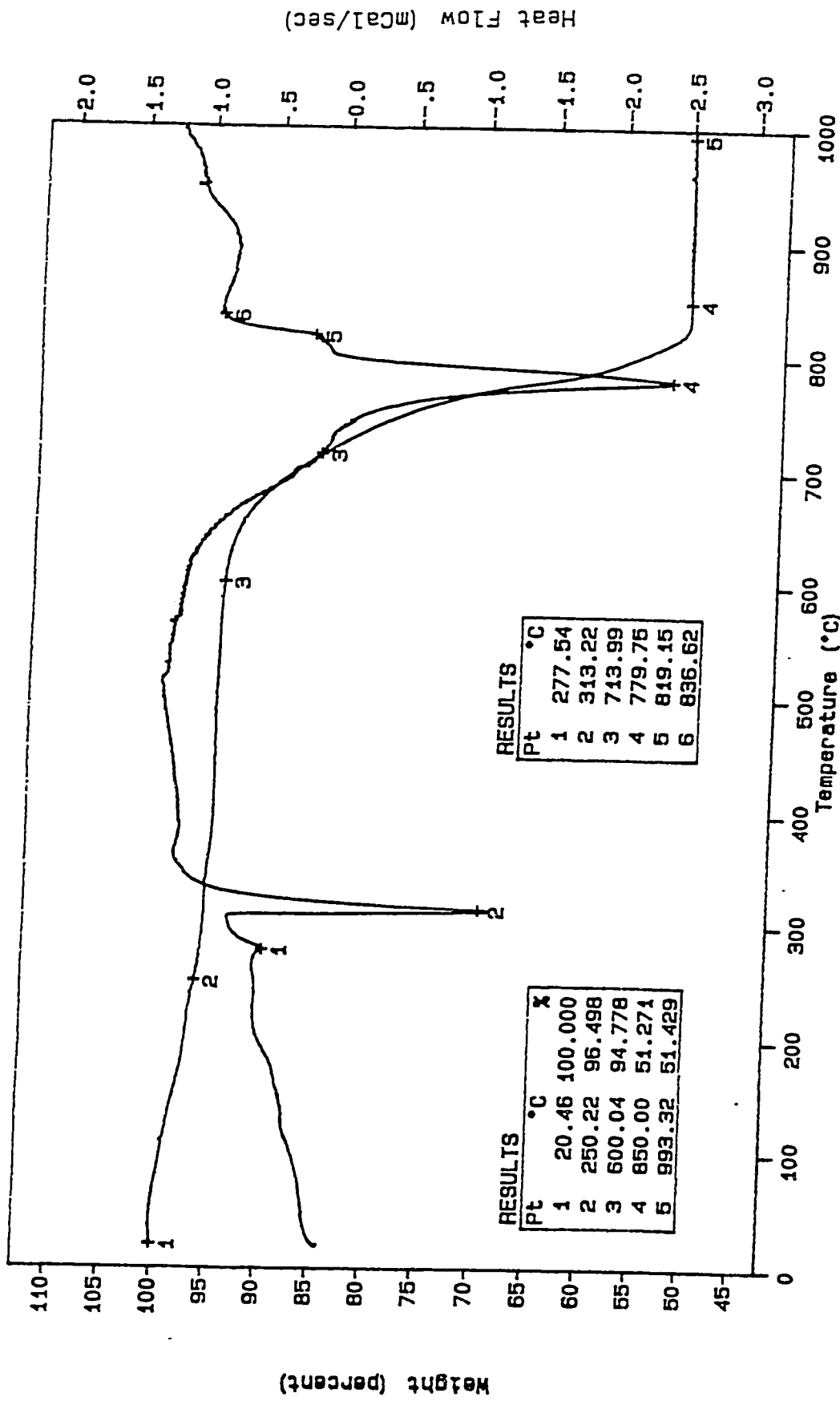


Fig. 61: Thermogravigramme général du précipité de fer de la solution intercalante séché à 160 °C/3h.

4.3.1.5. Adsorption, Surface et Porosité (BET)

Les différentes isothermes d'adsorption-désorption des argiles sodiques (fig. 62), et étançonnées (fig. 64) ont été obtenues, en utilisant comme adsorbat, l'azote liquide à 77 °K. Les valeurs des surfaces spécifiques obtenues sont rapportées au tableau 18. Ces valeurs montrent que les surfaces spécifiques des argiles étançonnées sont largement supérieures à celles des argiles sodiques d'un facteur d'environ 1.4, 1.9, et de 2.8, respectivement pour la SWa-1, La NG-1, la SWy-1 et la SHCa-1.

Tableau 18: Résultats de l'analyse de surface spécifique des argiles sodiques et étançonnées par le fer, selon la méthode BET.

ECHANTILLONS	SURFACE SPECIFIQUE (M ² /G)	VOLUME ADSORBE (CC/G)
NaNG-1B1	138	32
<u>FeNG-1B1I₂</u>	<u>268</u>	62
NaSWa-1B1	125	28
<u>FeSWa-1B1I₂</u>	<u>171</u>	39
NaSWY-1B1	88	20
<u>FeSWY-1B1I₂</u>	246	57
NaSHCa-1B1	104	24
<u>FeSHCa-1BI₂</u>	<u>288</u>	67

Les isothermes d'adsorption de toutes les argiles sodiques sont de type I selon la classification BDDT [111], et sont caractéristiques des solides microporeux avec des surfaces spécifiques faibles. Cependant la présence de la boucle d'hystérésis très étroite, témoigne de la présence d'une faible mésoporosité. Par contre, les isothermes des argiles étançonnées sont plutôt de type IV avec une boucle d'hystérésis très marquée. La présence de cette boucle d'hystérésis est due à la condensation capillaire au niveau des micropores et mésopores [111]. La distribution de la taille des pores est présentée à la figure 63 (p. 236) pour les argiles sodiques et à la figure 65 (p. 238) pour les intercalées. Cette distribution de la taille des pores a été obtenue par la méthode de Horvath et Kawazoe [186]. Notons que cette méthode n'est pas appropriée pour la caractérisation de la mésoporosité dans les matériaux, mais elle permet d'avoir une idée de la distribution de la taille des pores dans nos argiles modifiées. Il aurait fallu pour plus de rigueur, utiliser la porosimétrie par intrusion du mercure "MIP" [167], ou la formule de Dubinin-Radushkevich [187], qui sont appropriées à la caractérisation de la mésoporosité et de la macroporosité dans les argiles à piliers.

Toutes les argiles sodiques parentes présentent une distribution unimodale de la taille des pores avec un maxima étroit dans la région des micropores. Selon Gregg et Sing [111], ces étroits maxima sont des artefacts dues à la condensation d'adsorbat dans les lacunes interparticulaires. Les argiles étançonnées par contre, présentent toutes une distribution bimodale avec un maxima étroit dans la région des micropores, et un épaulement marqué s'étendant dans la région des mésopores. Ce résultat est en

accord avec la présence de l'isotherme de type IV.

Les résultats de DRX et ceux de BET corroborent bien avec la formation de piliers d'hématite dans l'espace interlamellaire des argiles. Les grandes surfaces spécifiques obtenues avec les argiles étançonées témoignent de la présence d'une porosité importante en leur sein. Néanmoins, ces résultats doivent être vus d'un regard critique car, ce type d'isotherme IV a été obtenu avec des matériaux dans lesquels existaient une association entre argile et oxo-hydroxyde de fer. Cette association a été établie par précipitation d'oxo-hydroxyde de fer à la surface des argiles, à partir d'une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à l'aide de NH_3 [167]. Dans ces conditions il a été démontré que non seulement la surface spécifique de ces associations argile-oxo-hydroxyde de fer augmentait en fonction de l'importance de la quantité du précipité de fer de la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, mais que la valeur du d_{001} diminuait par rapport à celle des argiles sodiques. Dans notre cas, bien que nous avons observé un faible précipité de goéthite et obtenu de grandes valeurs de surfaces spécifiques, nos résultats de DRX montrent que les valeurs de d_{001} des argiles étançonées sont très supérieures à celles des argiles sodiques. Ce qui explique bien ces très grandes valeurs de surfaces spécifiques, même si une infime partie est imputable au précipité de goéthite adsorbée à la surface des argiles.

Les différents produits obtenus de l'échange cationique simple, de l'intercalation et de l'étançonage seront utilisés dans des tests catalytiques pour l'hydratation des oléfines et la réduction de l'oxyde nitrique (NO_x). Notons ici que les tests catalytiques ont été faits en collaboration avec d'autres chercheurs.

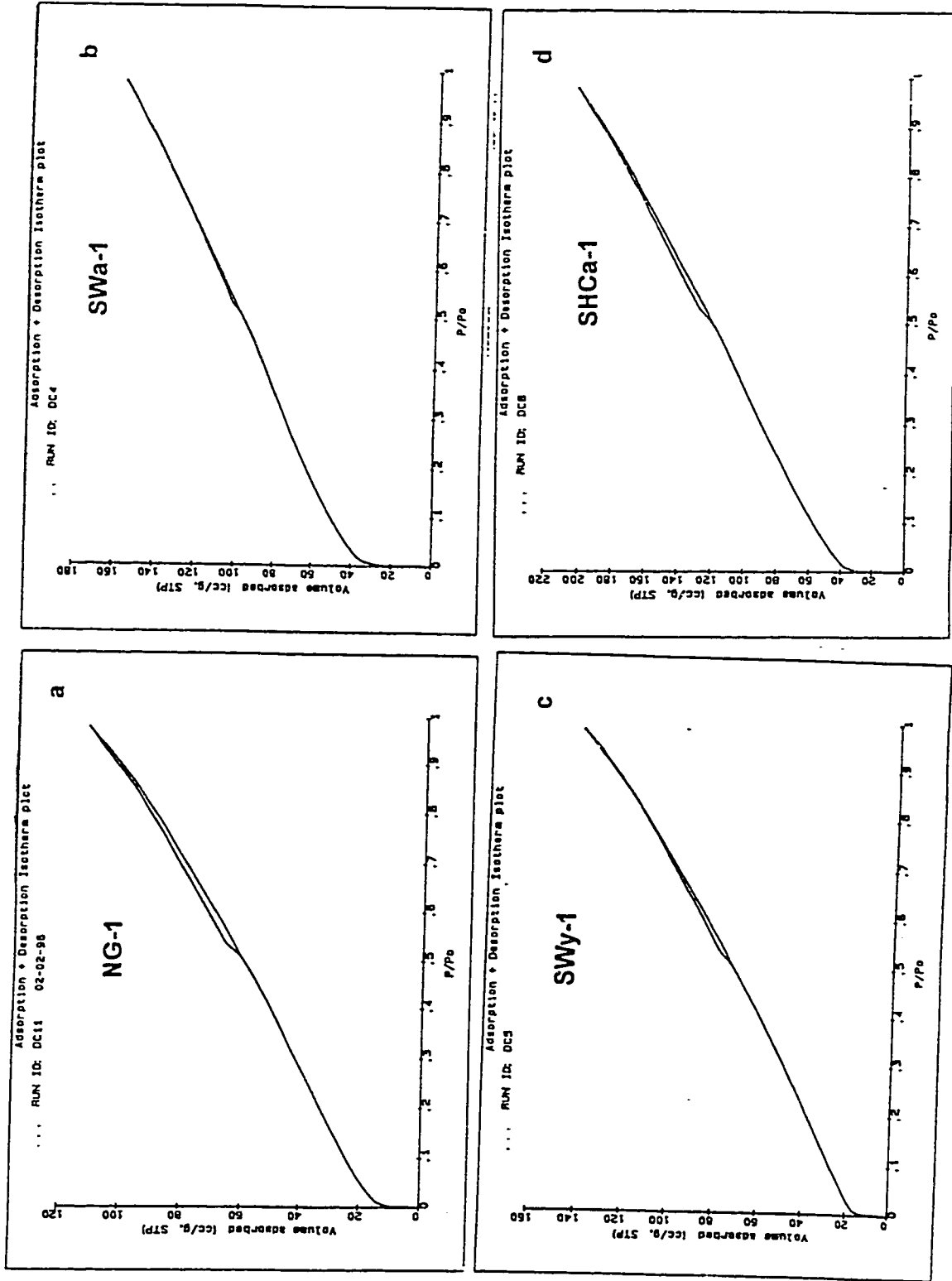


Fig. 62: Isothermes d'adsorption des différents argiles sodiques (Na-argiles).

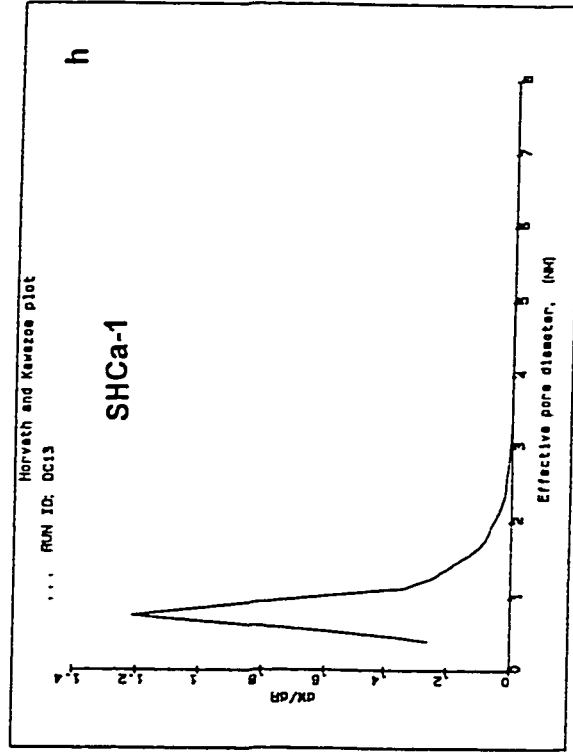
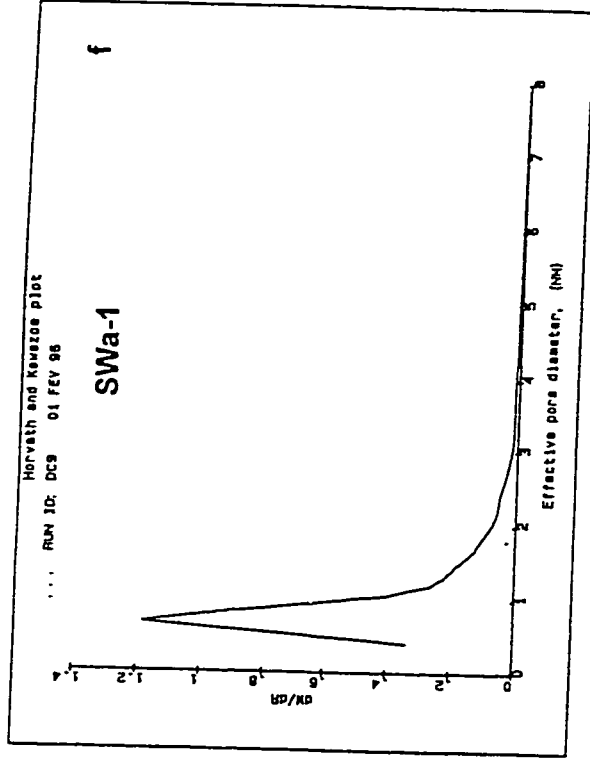
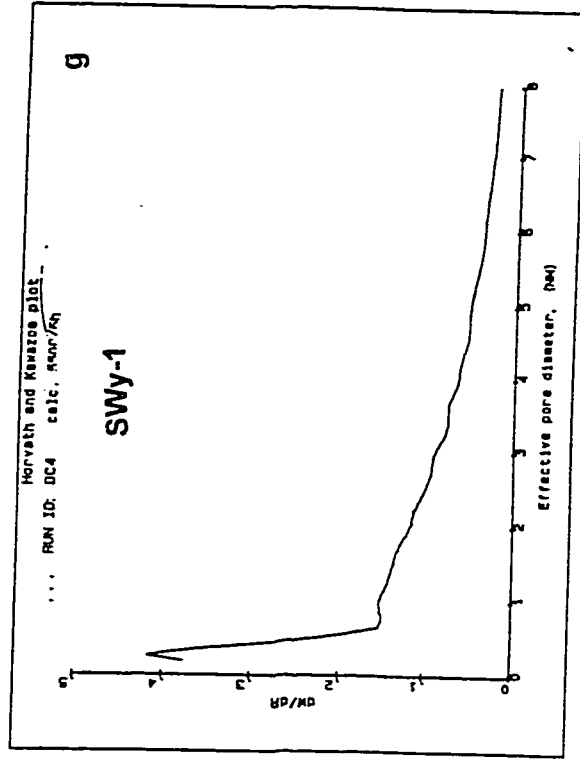
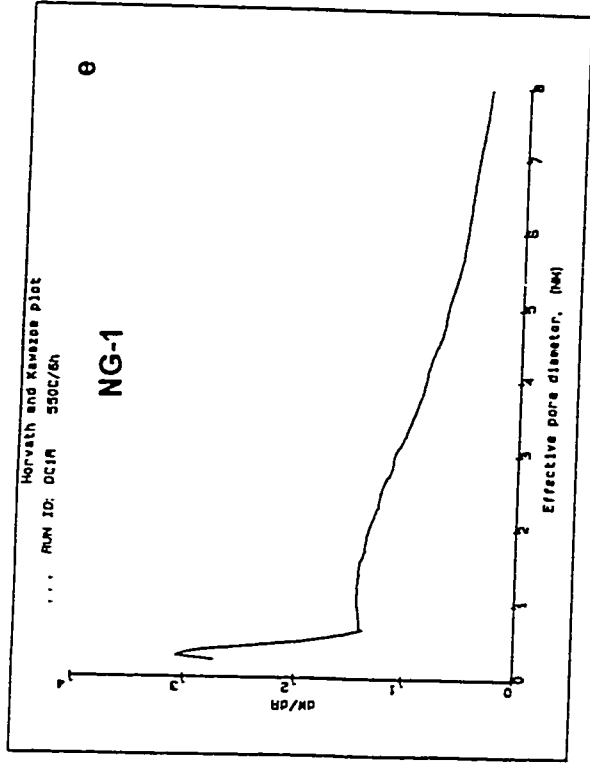


Fig. 63: Distribution de la taille des pores dans les différentes argiles sodiques (Na-argiles).

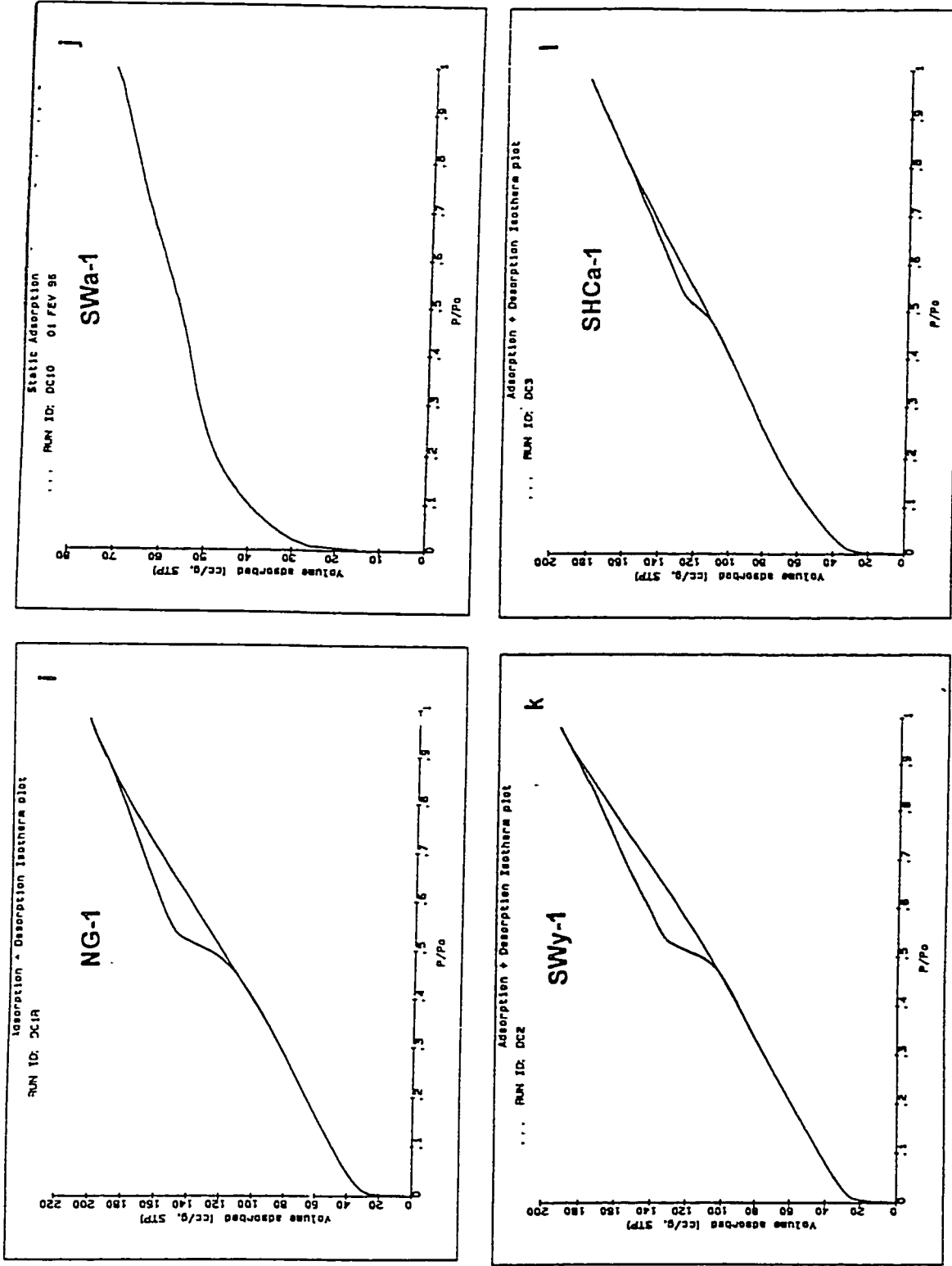


Fig. 64: Isothermes d'adsorption des différentes argiles étançonnées (argiles-I).

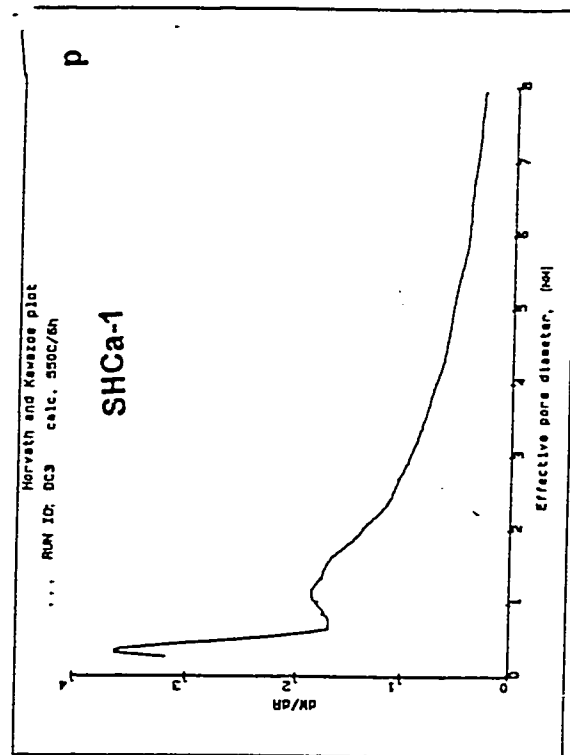
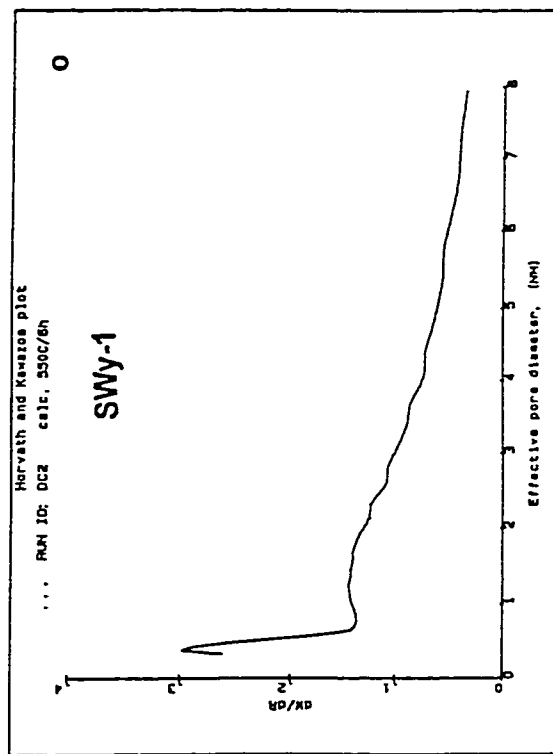
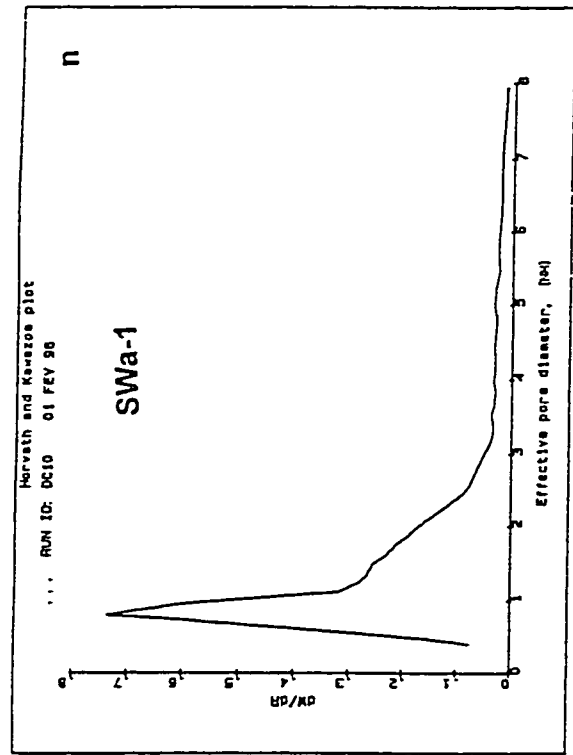
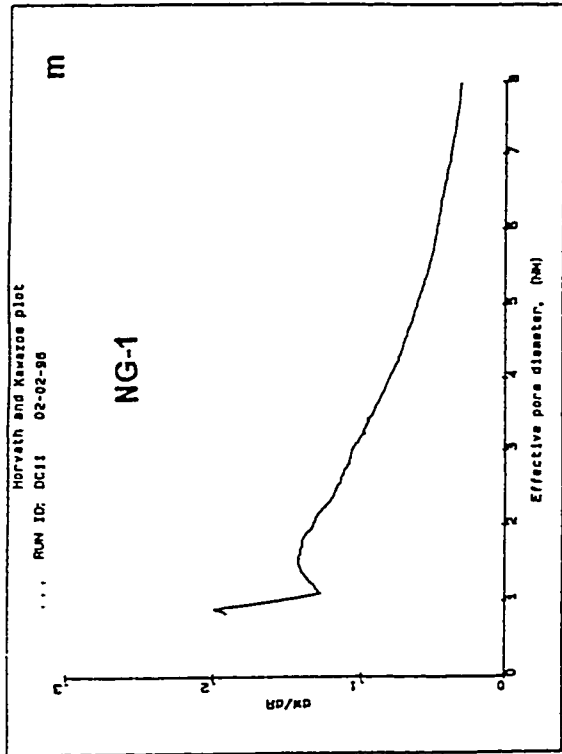


Fig. 65: Distribution de la taille des pores dans les différentes argiles étançonnées (argiles-I).

4.3.2 ETUDE DE L'EFFET D'UN CATION METALLIQUE AUTRE QUE LE Fe^{3+} SUR LA NG-1: INTERCALATION DE LA NG-1 PAR LE ZIRCONIUM.

Il s'agit ici, d'étudier les effets des modes de séchage de l'argile (étuvage à 60 °C et lyophilisation), de la préparation des solutions (reflux ou sans reflux), de la température de réaction, et de la nature d'un cation métallique autre que le fer sur l'intercalation et sur la structure de la nontronite NG-1.

Tous les spectres DRX (fig. 66 et 67) des argiles traitées par la solution de zirconium ont une allure presque similaire à ceux de la NG-1 échangée au fer FeNG-1B1E (fig. 41), mais avec un pic 001 ($\approx 7.02^\circ 2\theta$) et 004 ($28.34^\circ 2\theta$) beaucoup plus large. Les valeurs des espacements basaux sont rapportées au tableau 19 (p. 246). Les valeurs d_{001} obtenues sont élevées par rapport à celle de l'argile sodique ($d_{001} = 12.51 \text{ \AA}$). Les valeurs élevées de d_{001} sont en accord avec celles de la littérature [26, 107, 189] et montrent qu'il s'agit d'une intercalation d'espèces oligomériques de zirconium et non d'un échange cationique simple comme dans le cas de la FeNG-1B1E ($d_{001} = 12.97 \text{ \AA}$).

Le pic de diffraction 001 de ZrNG-1B1Li₀ (obtenu à partir de la NaNG-1B1 séchée par lyophilisation, et intercalée à 25 °C pendant 24 heures avec la solution de zirconium non mise préalablement à reflux) (fig. 66) est moins symétrique, plus large, et comporte un épaulement à $10^\circ 2\theta$. Ceci s'explique sans doute par une distribution

hétérogène des espèces oligomériques dans l'espace interlamellaire ou par la présence d'espèces oligomériques de tailles différentes. Cependant, celui de ZrNG-1B1Li₀R (obtenu à partir de la NaNG-1B1 séchée par lyophilisation, et intercalée à 100 °C pendant 24 heures avec la solution de zirconium mise préalablement à reflux à 100 °C pendant 5 heures) est beaucoup plus symétrique et moins large (fig. 66, p. 246). Ceci à cause du réarrangement des oligomères dans l'espace interlamellaire et à une homogénéisation des espèces oligomériques sous l'effet du reflux. Les valeurs de leur d_{001} sont de 16.29 et 17.03 Å respectivement pour la ZrNG-1B1Li₀ et la ZrNG-1B1Li₀R. Notons qu'il est rapporté dans la littérature que l'intercalation sous reflux permet d'avoir une valeur de distance interlamellaire plus élevée à cause d'une meilleure polymérisation et homogénéisation des tétramères de zirconium [26, 107, 109, 189].

Sous l'effet de la calcination à 300 °C/3h, les argiles étançonnées correspondantes (ZrNG-1B1Li₀C₃₀₀ et ZrNG-1B1Li₀RC₃₀₀) sont obtenues. L'espace interlamellaire rétrécie, mais reste supérieure à celle de l'argile sodique (tableau 19). Les valeurs des hauteurs des piliers d'oxydes de zirconium obtenues sont dans l'ordre de celles rapportées dans la littérature [26, 107, 109, 189] et témoignent de l'intercalation effective de tétramère de zirconium. Notons que sous l'effet de la calcination à 400 °C, les argiles intercalées par le tétramère de zirconium sont supposées de donner une valeur de d_{001} entre 4-5 Å [188].

Dans le cas de la $ZrNG-1B1E_tI_0$ (obtenu à partir de la $NaNG-1B1$, séchée à l'étuve à $60\text{ }^\circ\text{C}$, puis étançonée à $25\text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide de la solution de zirconium non mise préalablement à reflux) et de la $ZrNG-1B1E_tI_0R$ (obtenu à partir de la $NaNG-1B1$, séchée aussi à l'étuve à $60\text{ }^\circ\text{C}$, puis étançonée à $100\text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide de la solution de zirconium mise préalablement à reflux à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 heures) (fig. 67, p. 244), les pics 001 sont beaucoup plus symétriques et moins larges que précédemment avec les argiles lyophilisées (fig. 66). Ceci est une indication que le mode de séchage de l'argile sodique a un effet sur l'intercalation. Cependant le pic 001 de celui de $ZrNG-1B1E_tI_0R$ est plus symétrique que celui de $ZrNG-1B1E_tI_0$ à cause du reflux comme expliqué ci-dessus. Les valeurs d_{001} sont de 18.45 et 20.30 \AA , respectivement pour les argiles intercalées $ZrNG-1B1E_tI_0$ et $ZrNG-1B1E_tI_0R$. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles de $ZrNG-1B1LI_0$ et de $ZrNG-1B1LI_0R$. Sous l'effet de la calcination, le même effet est observé comme précédemment, et la hauteur des piliers d'oxyde de zirconium est de 8.66 \AA ($ZrNG-1B1E_tI_0$) et 10.42 \AA ($ZrNG-1B1E_tR$). Ceci montre que d'autres espèces oligomériques de tailles différentes ont pu être intercalées, sans doute due au mode de séchage de l'argile sodique précurseur.

L'effet du vieillissement de quatre jours de la solution de zirconium 0.1M sur l'intercalation est représenté à la figure 68 (p. 245). Le spectre DRX de la $ZrNG-1B1E_tI_0V_{4j}$ est celui de la $NG-1$ sodique intercalée traité par la solution de zirconium 0.1M vieille de 4 jours. La valeur de son espacement basal est de 19.97 \AA et sensiblement égale à celui de la $ZrNG-1B1E_tI_0R$ (20.30 \AA). Cependant, son pic d_{001}

est très bien effilé et plus symétrique que celui de ZrNG-1B1E_tI₀R. Nous en déduisons qu'une même espèce oligomérique de zirconium est impliquée dans les deux cas d'intercalation, mais que dans le cas de ZrNG-1B1E_tI₀V_{4j}, la solution est plus homogène, car la polymérisation y est beaucoup plus complète au bout de 4 jours. Ainsi, une seule espèce est présente en solution, et intercalée dans le cas de ZrNG-1B1E_tI₀V_{4j}.

Nous pouvons conclure que le séchage de l'argile sodique à l'étuve à 60 °C (avant intercalation), permet l'intercalation d'oligomères de zirconium de taille supérieure par rapport à celle séchée par lyophilisation. L'effet de la température permet une meilleur homogénéisation et polymérisation des espèces en solution. Le vieillissement de quatre jours de la solution de zirconium 0.1M permet d'avoir une solution intercalante beaucoup plus homogène.

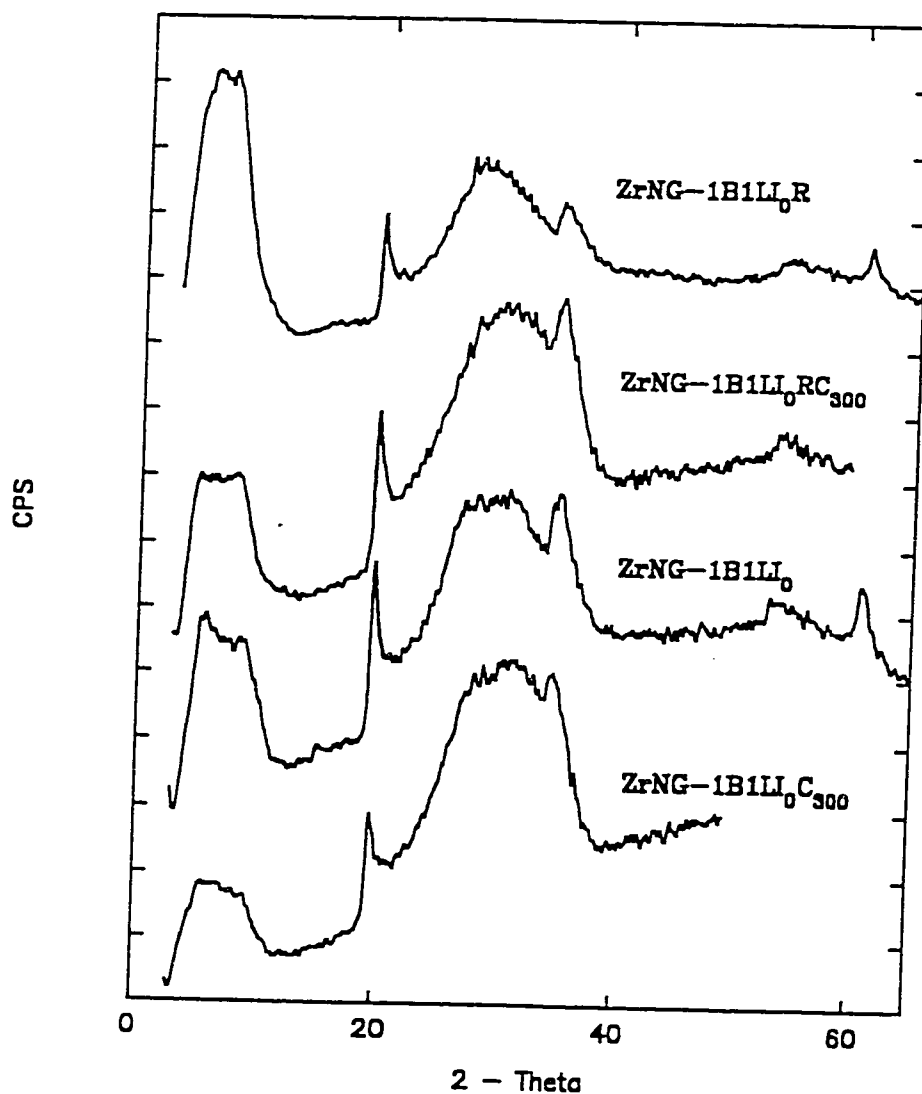


Fig. 66: Diffractogrammes des rayons x de ZrNG-1B1Li₀ (NaNG-1B1) séchée par lyophilisation et étançonnée à 25 °C à l'aide de la solution de zirconium 0.1M non préalablement mise à reflux), ZrNG-1B1Li₀R (NG-1 séchée par lyophilisation et étançonnée à 100°C sous reflux à l'aide de la solution de zirconium 0.1M préalablement mise à reflux à 100 °C pendant 5 heures). ZrNG-1B1Li₀C₃₀₀ et ZrNG-1B1Li₀R représentent leur forme calcinée à 300 °C pendant 3h.

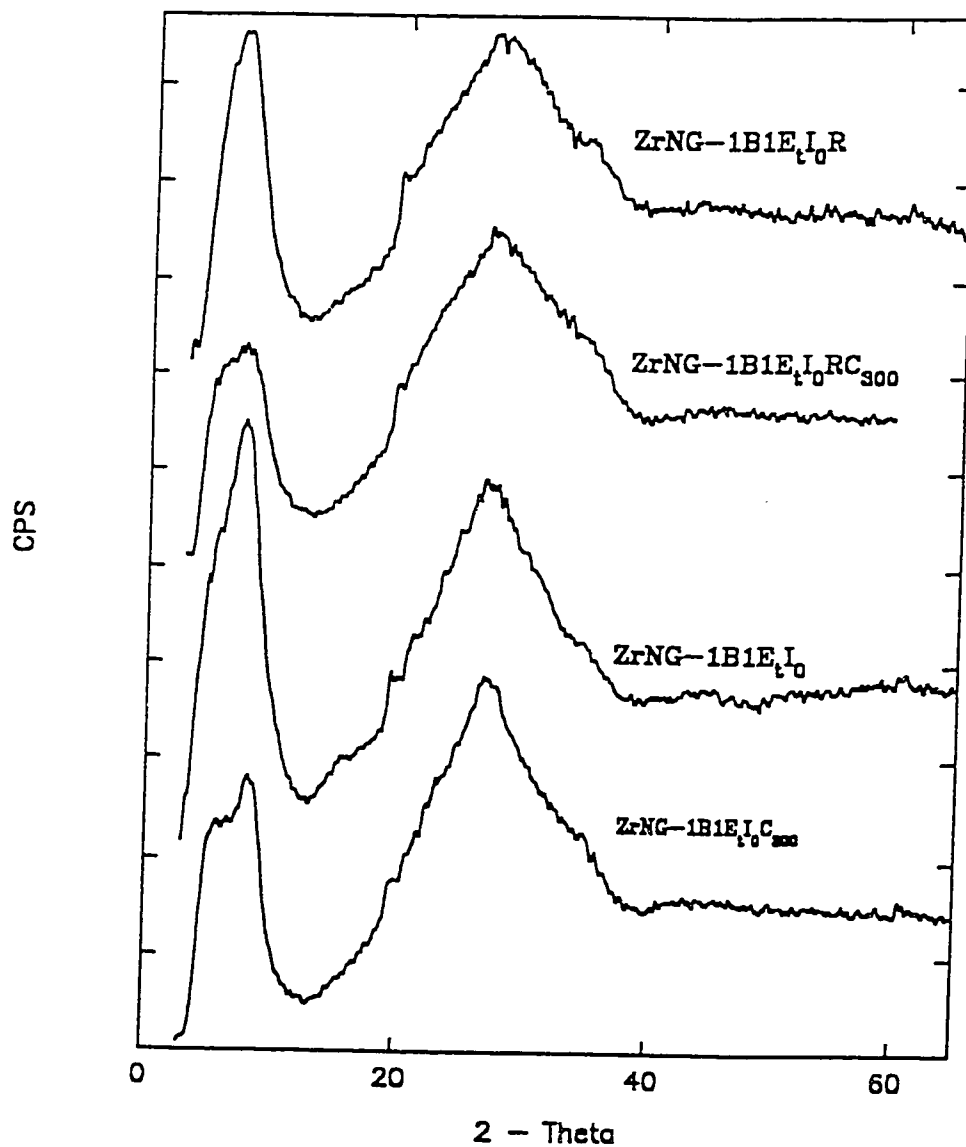


Fig. 67: Diffractogrammes de rayons x de la ZrNG-1B1E_tI₀ (NaNG-1B1 séchée à l'étuve à 60°C et étançonnée à 25 °C à l'aide de la solution de zirconium 0.1M non préalablement mise à reflux), ZrNG-1B1E_tI₀R (NaNG-1B1 séchée à l'étuve et étançonnée à 100°C sous reflux à l'aide de la solution de zirconium 0.1M préalablement mise à reflux à 100 °C pendant 5 heures), ZrNG-1B1E_tI₀C₃₀₀ et ZrNG-1B1E_tI₀RC₃₀₀ représentent leur forme calcinée à 300 OC pendant 3h.

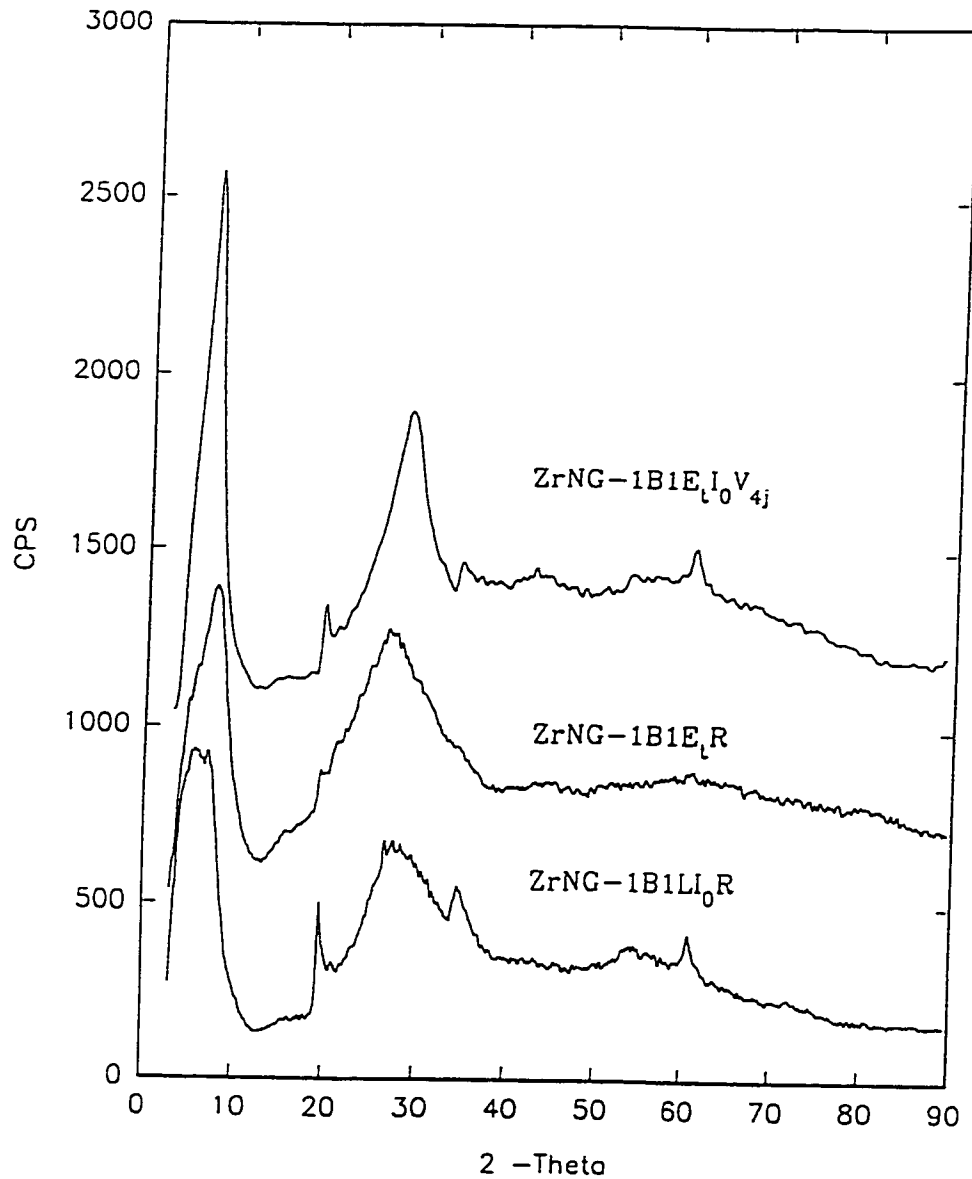


Fig. 68: Influence du vieillissement de 4 jours ($ZrNG-1B1E_{t_0}V_{4j}$) de la solution aqueuse de zirconium 0.1M sur le diffractogramme des rayons x de la $ZrNG-1B1E_{t_0}R1$. Le spectre de la $ZrNG-1B1LI_0R$ a été introduit pour montrer la différence de profil du pic 001 avec celui de la $ZrNG-1B1E_{t_0}R1$.

Tableau 19: Argiles intercalées à l'aide de la solution 0.1M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

		$Zr_{0.1}NG-1B1I$		
		Lyophilisée $NaNG-1B1L$		Etuvée $NaNG-1B1E_t$
d_{001} (Å)	Séché à l'air (25 °C)	$ZrNG-1B1Ll_0$ 25 °C sans reflux	$ZrNG-1B1Ll_0R$ 100°C sous reflux	$ZrNG-1B1E_t_0$ 25 °C sans reflux
		16.29	17.03	20.30
	Température de calcination (°C)	15.95 (6.37)	15.93 (6.35)	20.00 (10.42)
			$ZrNG-1B1E_t_0R$ 100°C sous reflux	

N.B.: $ZrNG-1B1Ll_0$: NG-1 séchée par lyophilisation et étançonnée à 25 °C sans reflux

$ZrNG-1B1E_t_0$: NG-1 séchée à l'étuve et étançonnée à 25 °C sans reflux

$ZrNG-1B1Ll_0R$: NG-1 séchée par lyophilisation et étançonnée à 100°C sous reflux

$ZrNG-1B1E_t_0R$: NG-1 séchée à l'étuve et étançonnée à 100°C sous reflux

() = Les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs (Å) de la hauteur des piliers d'oxyde de zirconium entre les couches des argiles. Ces valeurs sont obtenues par différence entre le d_{001} à 300°C des échantillons non modifiés sodiques et celle des échantillons modifiés calcinés à cette même température.

4.3.3 DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION SUR L'INTERCALATION PAR LE FER (III) ET LE ZIRCONIUM.

Rappelons que la solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ contient des ions Fe^{3+} ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) qui peuvent former des espèces dimériques ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$) par hydrolyse. Une hydrolyse poussée par ajout de base donne des espèces polymériques appelées polycations, qui en fonction du temps, peuvent croître et donner des précipités d'oxo-hydroxydes de fer divers [124].

La solution aqueuse ferrique $\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$, fraîchement préparée était exempte de tout précipité de fer (voir la partie description expérimentale). En la faisant vieillir pendant trois mois environ, un précipité de couleur jaune-orangée se forme, et vire au brun une fois isolée et séchée à l'air. L'analyse par DRX montre que ce précipité n'est pas de la goéthite mais un autre oxo-hydroxyde de fer (indéterminé) (fig. 57, p. 225).

L'intercalation des argiles a été faite avec la solution fraîchement préparée ($\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$), et celle de la phase surnageante (libre de tout précipité) de la solution vieille de trois mois. Donc dans les deux cas nous avons utilisé des solutions libres de tout précipité.

Tous les matériaux obtenus par intercalation présentaient une légère perte de cristallinité et une impureté de phase de goéthite (fig. 41-44, p. 195-198). Les nontronites (NG-1 e SWa-1) échangées présentaient aussi une phase négligeable de goéthite (fig. 41-42, p. 195). La présence de cette phase de goéthite est due au lessivage partielle du fer structural des argiles qui entraîne une sursaturation de la solution (variation du rapport molaire OH^-/Fe). Cette phase de goéthite est notablement

réduite ainsi que la cristallinité est sensiblement restaurée, dans le cas où la solution intercalante est la solution surnageante de la solution vieille de trois mois (fig. 45, p. 201).

En effet le spectre DRX de la $\text{FeNG-1B1I}_2\text{V}_3$ (voir fig. 45) obtenu à partir du surnageant de la solution vieillie de trois mois, montre un pic 001 nettement mieux exprimé (effilé et non élargie), comparativement à celui du diffractogramme obtenu à partir de la solution fraîchement préparée, FeNG-1B1I_2 . L'effilage du pic 001 ici exprime le fait qu'une seule espèce ferrique de la solution intercalante semble être intercalée. Par contre le pic large de la FeNG-1I_2 , indique sans doute une interstratification suite à une distribution des polycations de tailles diverses dans l'espace interlamellaire de l'argile comme rapporté dans la littérature par Pinnavaia et Col. [110].

La formation d'un précipité par sursaturation de la solution en fer (III) est mise en évidence en testant la solution intercalante par ajout d'une petite quantité de sel de nitrate de fer (III). La confirmation du lessivage du fer structural de l'argile, a été faite en mélangeant dans les mêmes conditions réactionnelles pendant 3h, 1g d'argile (NaNG-1B1) à 50 mL d'une solution 2M de NaOH. Au fur et à mesure que la réaction progresse, nous avons observé un changement de couleur du milieu réactionnel, qui vire du vert au rouge orangé, sans doute due à la formation d'hydroxyde de fer. A la fin de la réaction un produit coloré rouge foncé est obtenu. Les analyses du produit par DRX (fig. 69a, p. 250) et par TGA/DTA (fig. 69b, p. 250) montrent que ni la cristallinité, ni la stabilité de l'argile n'a été affectée ainsi que l'absence de toute phase

de goéthite. La valeur de l'espacement basal obtenue est identique à celui de l'argile parente (12.47 Å).

L'analyse par absorption atomique nous donne un pourcentage de perte de 50% (soit 10.31%) du fer initial présent dans la structure de l'argile. Preuve qu'il y'a eu effectivement lessivage du fer structural de l'argile. Soulignons que l'effet du traitement par HCl est comparable à celui de NaOH et ceci est rapporté dans la littérature [1, 2, 16, 14, 189, 190]. D'où la nécessité d'utiliser des solutions de HCl diluées (0.1N) lors de la préparation des argiles protoniques (H-argiles) (chap. 4.3.4).

Ces résultats ci-dessus mentionnés, sont importants car ils nous informe effectivement sur la nature complexe de la solution intercalante qui est composé de plusieurs espèces oligomériques variées. Il en résulte que l'étañonnage dépendra du temps mis à partir de la préparation de la solution, car les espèces formées croissent en fonction du temps et précipite au fur et à mesure en fonction du pH [124]. L'appauvrissement progressif de la solution en polycations est donc un phénomène temporel. Ce résultat est aussi en accord avec l'étude faite par Johnston et col. [125] à l'aide de la spectroscopie Mössbauer (voir tableau 3, p. 66).

La reproductibilité des résultats dépend donc du facteur temps mis à partir de la préparation de la solution d'étañonnage, jusqu'à son utilisation, et ce pour un rapport molaire donné de base/métal. En tenant compte de ce fait nous n'avons observé aucune déviation dans les résultats des répliqués de nos synthèses.

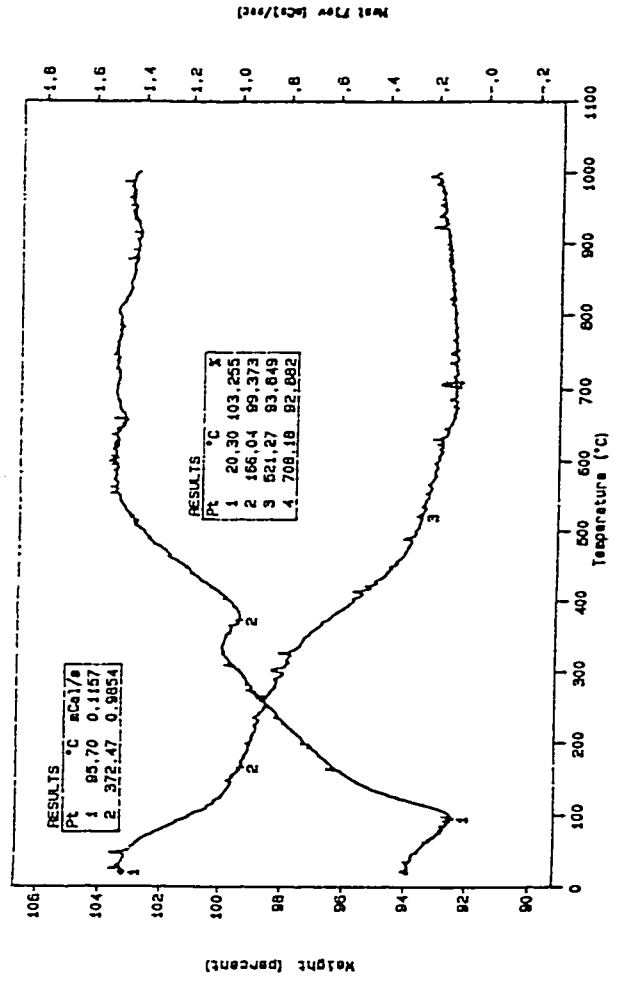
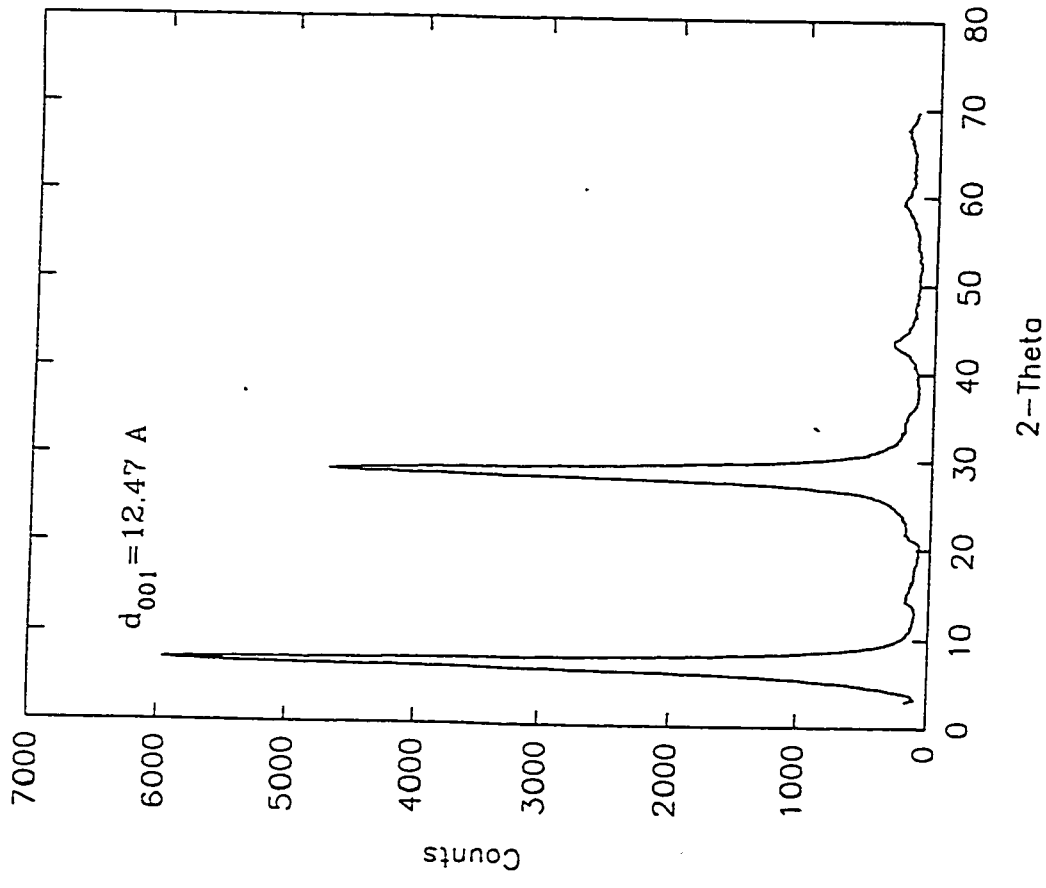


Fig. 69a: Diffractogramme de rayons x de la NaNG-1B1, traitée par une solution aqueuse basique 2M pendant 3h à 50 °C.

Fig. 69b: Thermogravigramme de la NaNG-1B1, traitée par une solution aqueuse basique 2M pendant 3h à 50 °C.

L'ensemble des différents faits ci-dessus évoqués, nous emmène à poser un problème de l'étañonnage des smectites ferrugineuses, et à donner une explication probable au problème de la délamination des argiles qui en découlent. Rappelons que les argiles intercalées qui ne présentent pas de pic de diffraction (001) sont dites délaminées selon Pinnavaia et Col. [30, 110]. La délamination serait occasionnée par les conditions de réaction et par l'interaction chimique entre l'intercalat et l'argile, ce qui entraîne l'altération de sa structure [30, 110, 155]. Mais le phénomène de la délamination n'est pas encore élucidé [155]. Nous proposons ici de faire une contribution à son élucidation.

La formation de l'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) comme démontrée dans cette thèse a une triple origine:

- 1- à partir des oligomères de fer (III) directement échangés à l'intérieure des couches des argiles (cas idéal dans le processus d'intercalation),
- 2- à partir de la goéthite adsorbée à la surface de l'argile à cause du lessivage du fer structural,
- 3- finalement à partir du précipité d'oxo-hydroxyde de fer dans le cas où la solution étañonnante en contient (figures 57 (p. 224), 58 (p. 225)).

La troisième situation peut être évitée en jouant sur le rapport OH^-/Fe . Dans notre situation ce cas ne s'applique pas car notre solution était libre de tout précipité de fer pour le rapport molaire de $\text{OH}^-/\text{Fe} = 2$ utilisé. La seconde situation peut être

contrôlée en préparant une solution ferrique (III) qui tienne compte de la teneur en fer initial de l'argile. Enfin la première situation est respectée en tenant compte du rapport molaire OH/Fe et de la teneur en fer structural de l'argile sodique. Aussi, pour la première situation on peut faire vieillir la solution jusqu'à précipitation désirée, ce qui modifie sa concentration.

Le suivi de ces conditions donnent des diffractogrammes de rayons x avec des pics 001 bien définies (par exemple voir la figure 45 pour l'effet du vieillissement de la solution), alors que leur non respect entraîne nécessairement une délamination de l'argile, avec une réflexion de premier ordre inexistante ou presque inexistante (faible), quand bien même que la durée (3h) et la température (50°C) de la réaction sont celles requises pour éviter cette délamination [155]. Dans notre cas, les réflexions (001) chez les nontronites (NG-1 et SWa-1) sont faibles et larges due à une interstratification importante.

Dans l'intercalation par le zirconium, la solution aqueuse intercalante est très hydrolytique et la polymérisation se fait rapidement. Donc la promotion de l'hydrolyse par NaOH n'a pas été nécessaire. L'intercalation par le zirconium est influencée par le mode de séchage initial de l'argile sodique et par la température de la réaction (le reflux de la solution permet une meilleure polymérisation). Le vieillissement de la solution pendant 4 jours donne une solution plus homogène et une intercalation plus efficace.

4.3.4 Greffage covalent des argiles et fonctionnalisation

Le mécanisme réactionnel de greffage, et celui de la fonctionnalisation, ainsi que les différents types de coordination possible de la silice sont représentés à la figure 70. Le mécanisme de greffage et celui de la fonctionnalisation sont de type SN_2 . Rappelons que ce greffage n'est possible que grâce à la présence des groupements silanols dont les silices sont tricoordinées (Q^3) par ponts oxygènes à d'autres silices des tétraèdres voisins existant dans la charpente des smectites [2, 6, 172]. La densité de ces groupements hydroxyles est accrue par échange cationique des ions Na^+ pour des ions H^+ . En fonction du nombre de groupes hydroxyles impliqués dans le greffage de l'alkoxysilane (fig. 70, voies 1,2,3,4,5, et 6), différentes coordinences de la silice sont obtenues. Les différentes coordinations de la silice ont été désignées par le symbole Q^n . n étant le nombre de silice voisin ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) [172].

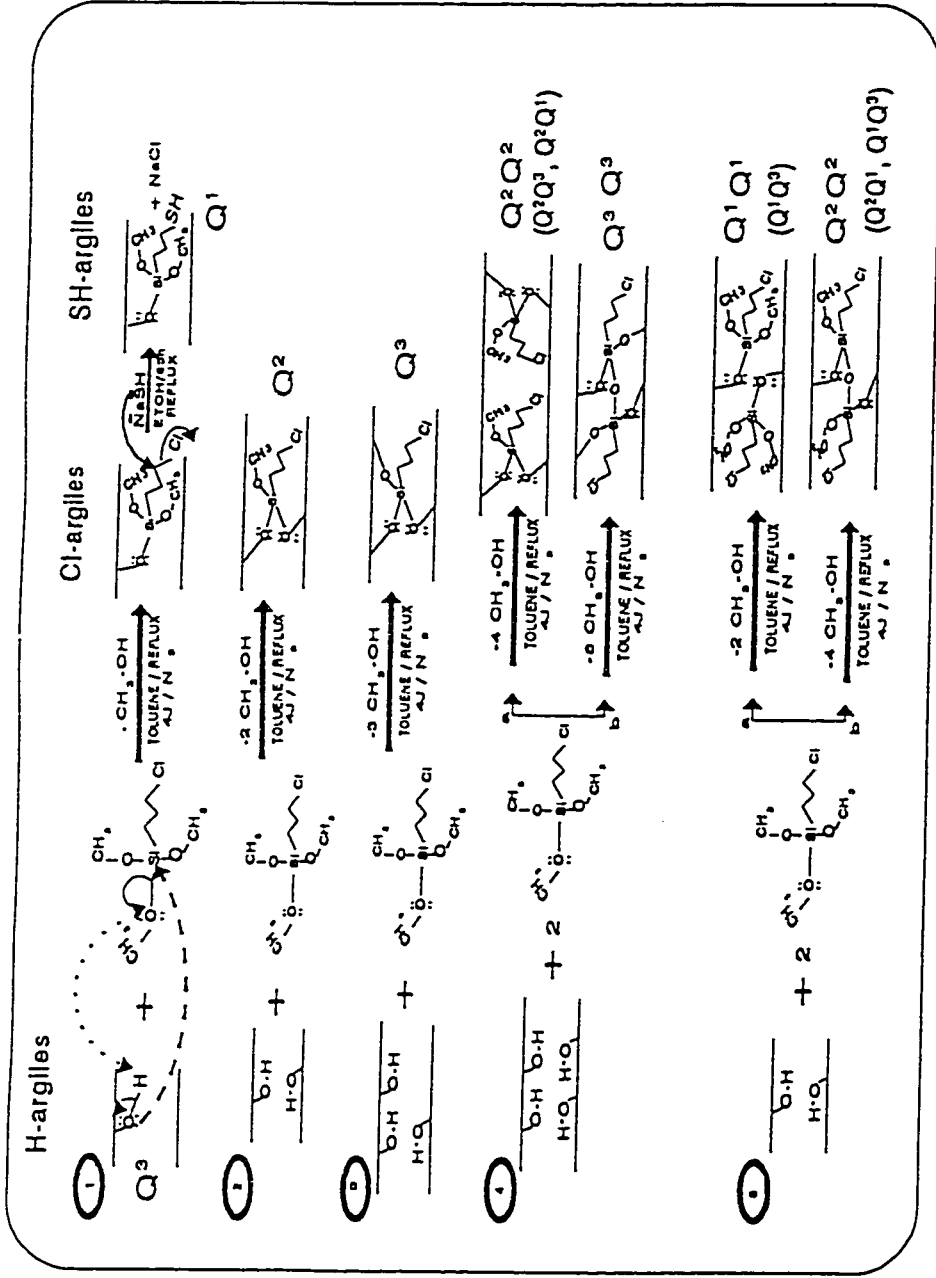


Fig. 70: Schéma montrant le mécanisme réactionnel du greffage, de la fonctionnalisation des argiles, ainsi que des environnements possibles de la silice.

Notons que les Cl-argiles et H-argiles peuvent subir des pertes de groupements méthoxy par hydrolyse. Des réactions de condensation entre hydroxyyles des greffons sont possibles. Les réactions de surface sont aussi probables. Les sites Qⁿ entre parenthèses sont des sites probables.

4.3.4.1 Caractérisation des argiles protonées (H-argiles), Chlorées (Cl-argiles) et thiolées (SH-argiles).

4.3.4.1.1 Diffraction des rayons-X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons x comparés des H-argiles et Cl-argiles sont représentés aux figures 71 a: a) H-SWa-1/Cl-SWa-1, b) H-SWy-1/Cl-SWy-1, c) H-SHCa-1/Cl-SHCa-1 et d) H-SCa-3/Cl-SCa-3. Notons que tous les spectres des H-argiles obtenus sont similaires à ceux des Na-argiles, preuve que le traitement acide n'a pas affecté la cristallinité des argiles. Une légère augmentation des valeurs d_{001} des H-argiles par rapport à celles des Na-argiles parentes (13.4Å/12.39 Å SWa-1 et 14.7Å/13.20Å SCa-3) a été observée sauf dans le cas de la SWy-1 (12.51Å/12.51Å). Cette légère augmentation peut s'expliquer par la génération dans leur structure de nouveaux groupes hydroxyles qui leur donne un caractère plus hydrophile. Ce résultat sera confirmé lors de l'analyse thermique.

Les pics de réflexions 001 des H-argiles sont tous symétriques comme ceux des Na-argiles. Paradoxalement, celles des Cl-argiles sont asymétriques (épaulement à $2\theta \approx 4^\circ$), larges et d'intensité réduite. La symétrie des pics des H-argiles s'explique sans doute par la régularité dans l'empilement de leurs couches, alors que dans les Cl-argiles, l'interstratification peut en être la cause due au greffage aléatoire des couches. Les valeurs d_{001} des Cl-argiles après la silanation, sont aussi légèrement supérieures par rapport à leurs correspondants H-argiles (13.2Å/12.51Å SWy-1 et 15.2Å/14.7Å SCa-3) sauf dans le cas de la SWa-1 (13.2Å/13.4 Å). Notons que les Cl-argiles obtenues sont très hydrophobes. La présence de chloropropylsilane dans leur

entrecouche peut être suggérée à partir de ces valeurs de d_{001} corrélées à l'asymétrie des pics, qui s'exprime par l'épaule à angle faible à cause de l'interstratification. La réduction de l'intensité des pics de diffraction des Cl-argiles est probablement due à une légère perte de cristallinité, sans doute suite aux traitements sévères subis lors du greffage.

Les diffractogrammes des rayons x des SH-argiles sont représentés à la figure 71b. Nous remarquons que ces spectres ne sont pas très différents de ceux des Cl-argiles, sauf que nous avons noté que les pics de réflexion des SH-argiles étaient plus faibles. Ceci est due à une légère perte additionnelle de la cristallinité des SH-argiles due au reflux additionnel dans l'éthanol. Ce résultat sera confirmé par RMN (section 4.3.4.1.6). Les valeurs d_{001} obtenues sont inférieures à celles des Cl-argiles et sont de 12.01, 11.62, 11.55, 13.27 Å, respectivement pour la SH-SWa-1, SH-SWy-1, SH-SHCa-1 et la SH-SCa-3. Ces valeurs indiquent sans doute des pertes de greffons de l'entrecouche. Néanmoins l'asymétrie prononcée des pics 001 indique une plus grande interstratification par réarrangement d'une partie des greffons dans l'entrecouche ou à la surface sous l'influence du reflux dans l'éthanol. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature par Mercier et Col. [132]. Le caractère hydrophobe (SH et Cl-argiles) ainsi que les spectres DRX montrent que de nouveaux matériaux ont été obtenus. Néanmoins la mise en évidence effective du greffage covalent de ces argiles doit tenir compte des résultats d'autres techniques d'analyse.

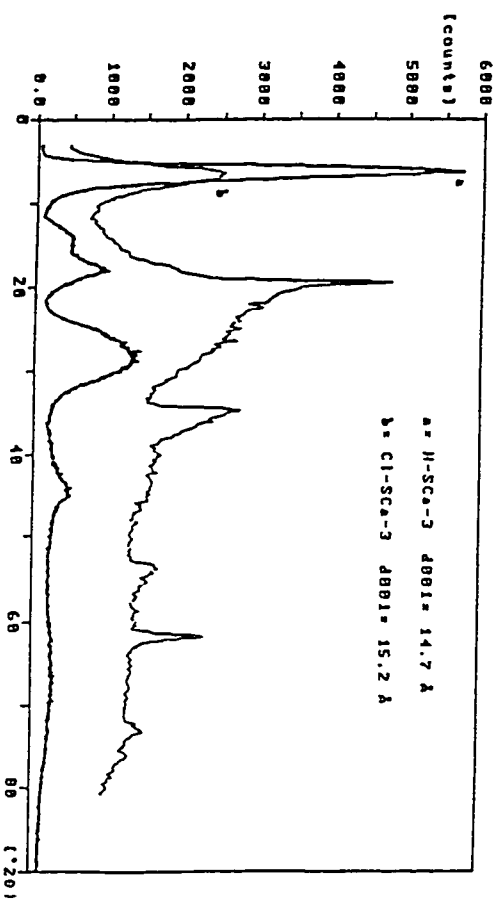
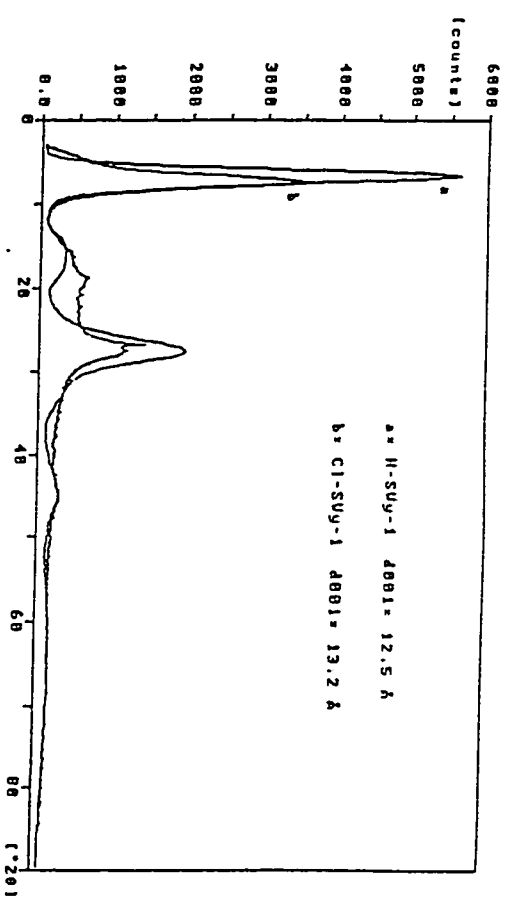
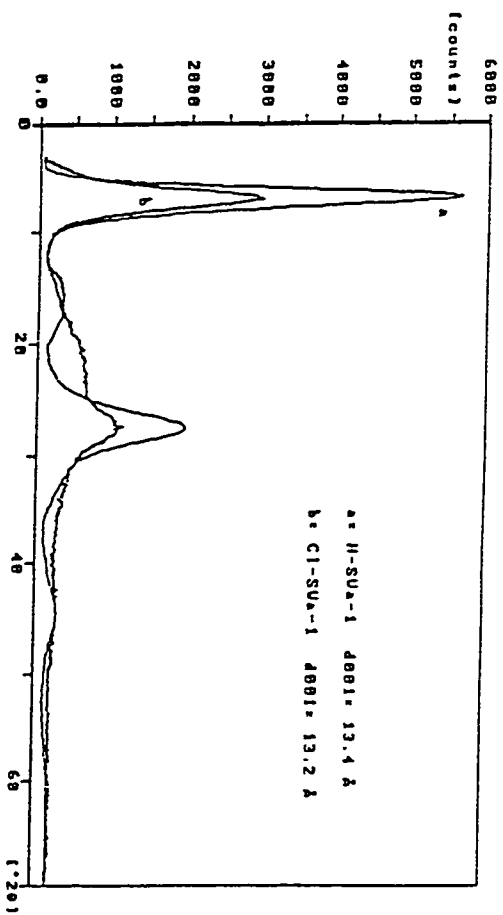


Fig. 71a: Diffractogrammes des rayons x comparés des différentes argiles sous leurs formes protonées (H-argiles)(a) et Chlorées(Cl-argiles) (b).

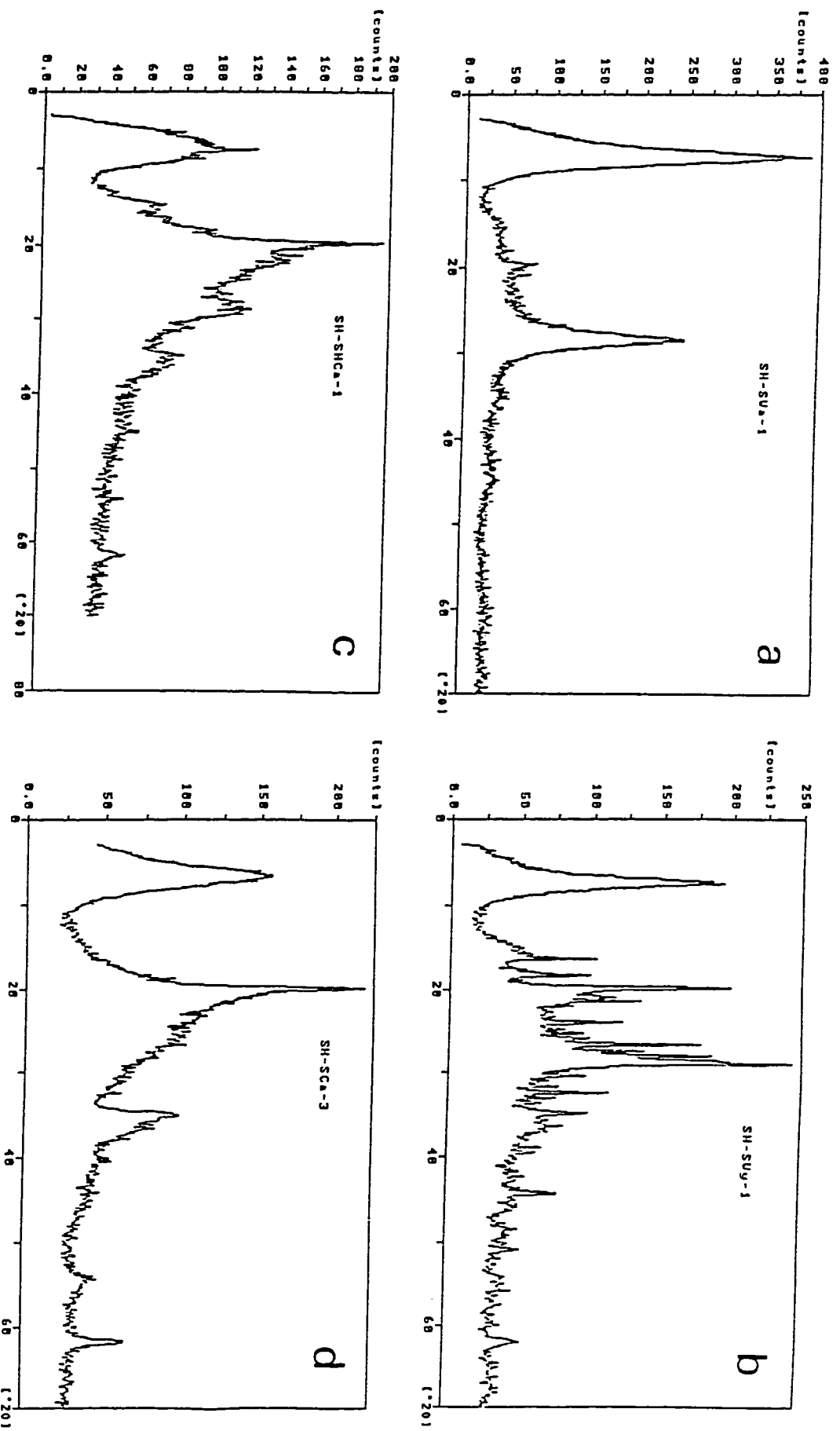


Fig. 71b: Diffractogrammes des rayons x des différentes argiles thiolées (SH-argiles). a). SH-SWa-1, b). SH-SUy-1, c). SH-SHCa-1 et d). SH-SCa-3

4.3.4.1.2 Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres IR des argiles chlorées (Cl-argiles) par rapport à ceux de leurs correspondants thiolées (SH-argiles) sont présentés aux figures 72 (a,b). Soulignons que les spectres des Na-argiles (voir figure 37) et H-argiles sont similaires. Par contre ils sont différents de ceux des Cl-argiles qui présentent de nouveaux pics à 2940 cm^{-1} (vibration C-H) et 1440 cm^{-1} (vibration C-H/vibration Si-CH₂), $1300\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ (déformation CH₂-Cl) et $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (étirement C-Cl). Ces nouveaux pics indiquent la présence de chaîne chloropropylsilane au sein de ces argiles. Ceci est reconfirmé par l'augmentation de l'intensité de ces pics lorsque la concentration du réactif de greffage est doublée dans le milieu réactionnel (spectres non présentés). Soulignons aussi que les bandes entre $1300\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ et à $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ disparaissent des spectres des SH-argiles à cause de la substitution nucléophile de Cl par SH pour donner lieu à des bandes plus basses entre $700\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ qui sont caractéristiques aux étirements C-S. Dans aucun des spectres des argiles thiolées nous n'avons pu distinguer la bande d'étirement -S-H entre $2590\text{-}2560\text{ cm}^{-1}$. Il est rapporté dans la littérature que cette bande n'est seulement forte que dans le spectre Raman [191]. D'autre part, nous pouvons aussi observer sur les différents spectres IR, la diminution de l'intensité des pics liés aux vibrations des OH libres en passant des Cl-argiles au SH-argiles. Ceci est la preuve que d'autres réactions de condensation ont lieu, diminuant le nombre de groupement OH libre.

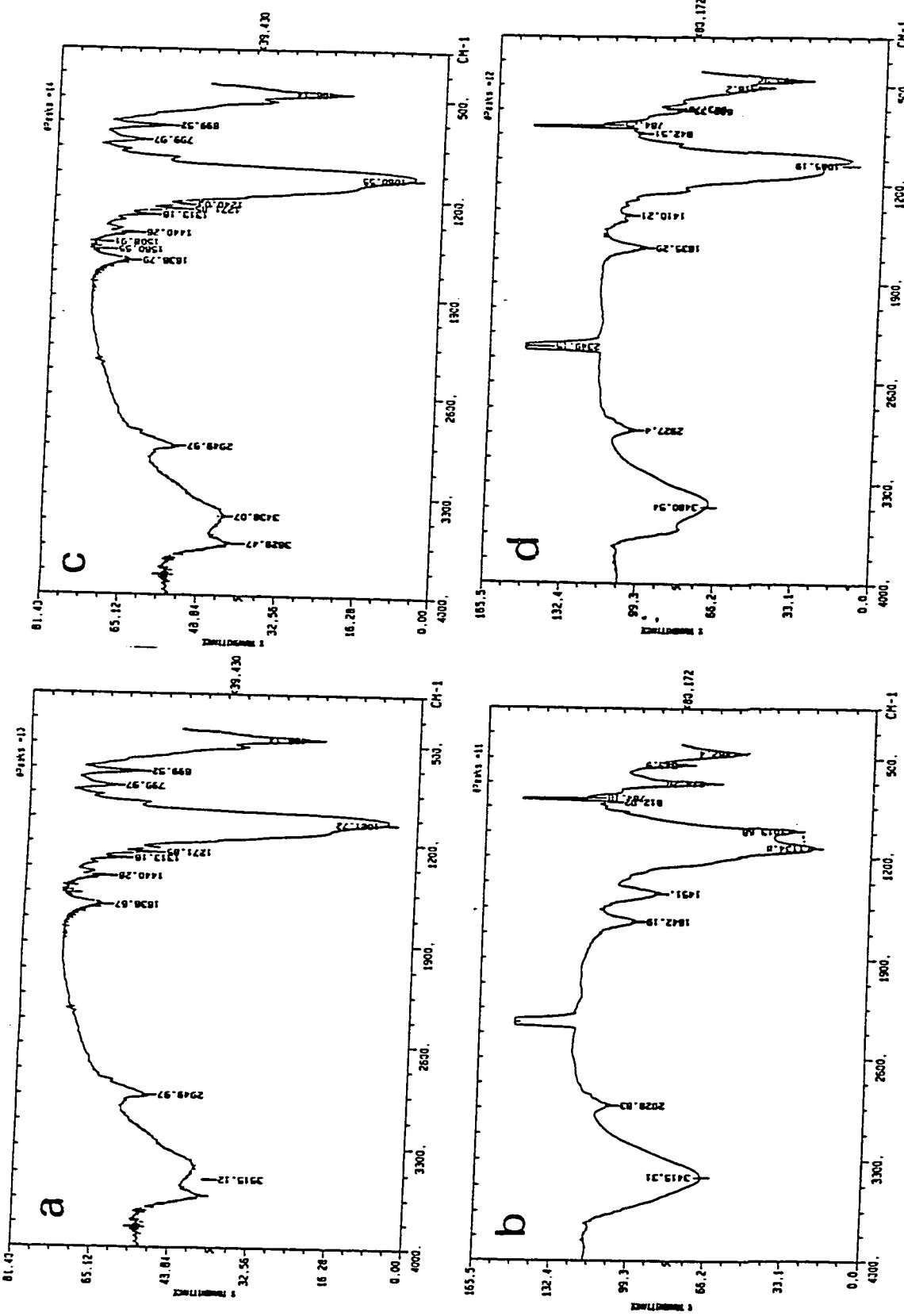


Fig. 72a: Spectres IR des différentes argiles chlorées (CI-argiles) et Thiolées (SH-argiles).

a). CI-SWa-1, b). SH-SWa-1, c). CI-SWγ-1 et d). SH-SWγ-1

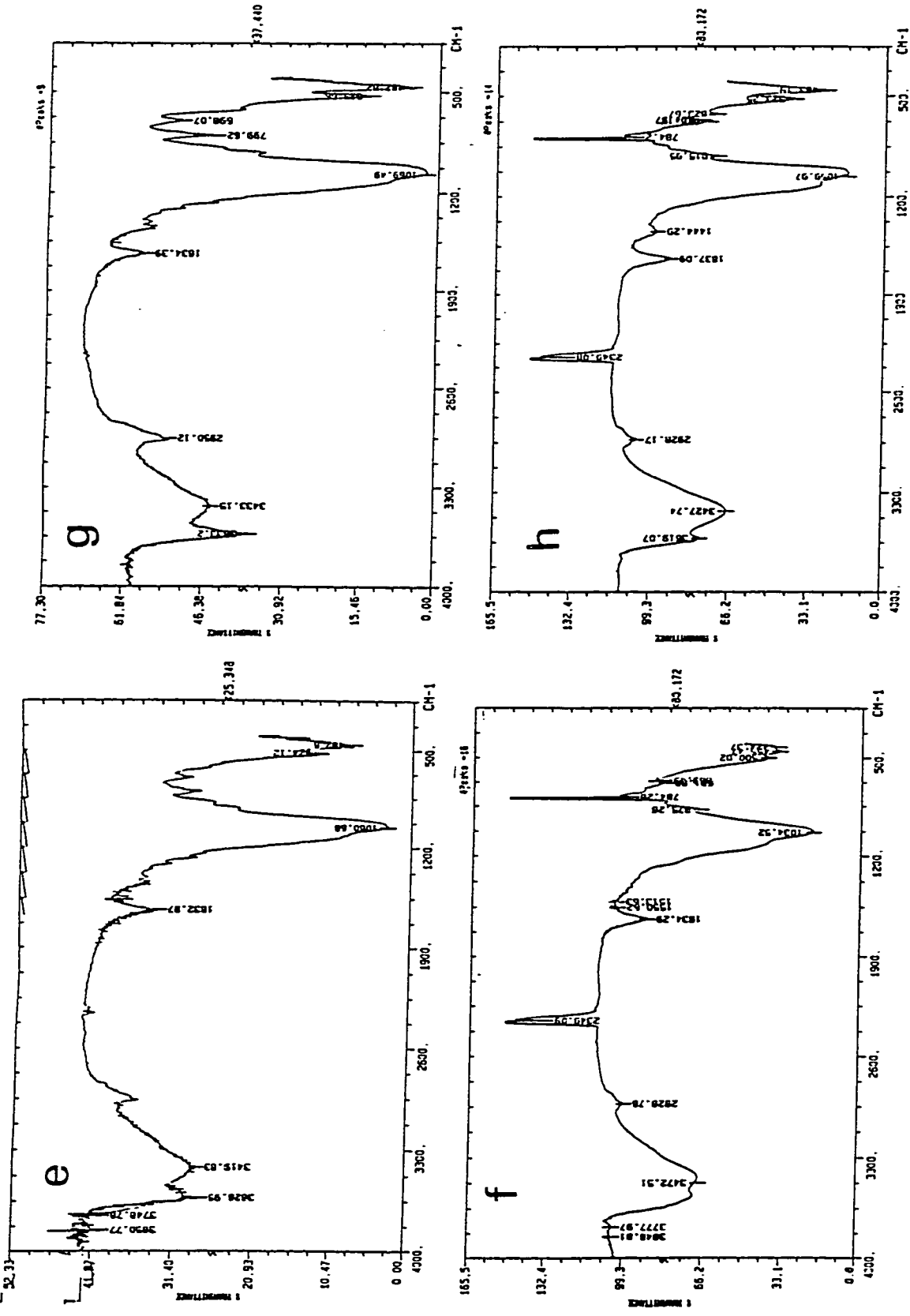


Fig. 72b: Spectres IR des différentes argiles chlorées (CI-argiles) et thioées (SH-argiles).

e). CI-SH-Ca-1, f). SH-SH-Ca-1, g). CI-SH-Ca-1 et h. SH-S-Ca-3

4.3.4.1.3 Analyses thermiques ATG et DTA

Les thermogrammes comparés des H-argiles, Cl-argiles et SH-argiles sont donnés respectivement aux figures 73a (p. 265) et 73b (p. 266). Les courbes ATD des H-argiles présentent deux endothermes dont les minima sont localisés à 110 °C (H-SWa-1), 105 °C (H-SWy-1), 111 °C (H-SHCa-1) et 113 °C (H-Sca-3) correspondants à la perte de l'eau physisorbée, et à 473 °C (H-SWa-1), 700 °C (H-SWy-1) et 616 °C (H-SCa-3) pour les phénomènes de déhydroxylation de la région intralamellaire. Un endotherme indéfini a été observé entre 800-850 °C dans tous les graphes thermiques de l'hectorite SHCa-1. La différence de température entre les seconds endothermes des différentes argiles s'explique par le fait que l'énergie de vibration des unités OH est fonction des cations immédiatement voisins des sites OH. L'interaction entre les cations de la couche octaédrique et l'oxygène détermine la force de la liaison O-H qui décroît notablement lorsque la substitution des cations octaédrique par le fer devient importante [34]. Ceci explique pourquoi l'endotherme de déhydroxylation dans les nontronites est situé à plus basse température.

Par contre les courbes ATD des Cl-argiles montrent des endothermes réduits et dont les minima sont légèrement déplacés à 97 (Cl-SWa-1), 87 (Cl-SWy-1), 94 (Cl-SHCa-1) et 78 °C (Cl-SCa-3) par rapport à ceux des H-argiles. Ces endothermes, dans ce cas ci, correspondent au départ de l'humidité atmosphérique physisorbée. Ceci explique le caractère très hydrophobe des Cl-argiles par rapport aux H-argiles. Deux autres endothermes sont identifiables sur leur ATD et sont localisés entre 200-500 °C et 500-800 °C. Ils sont liés à la décomposition de la chaîne carbonée

propylique de surface (200-500 °C) et celle de la région interlamellaire (500-800 °C) des argiles chlorées. Dépendamment du type d'argile, ces endothermes peuvent apparaître à la même température que ceux de la déhydroxylation des H-argiles (fig. 73a et 73b), indiquant que ce sont deux phénomènes qui requièrent la même énergie. S'ils apparaissent avant la déhydroxylation, ce sont des espèces greffées à la surface ou physisorbées, et après, ce sont des espèces liées sans doute de manière plus ou moins complexes dans leur espace interlamellaire comme rapporté dans la littérature [132]. Il est important de noter comme pour les bandes infrarouge, que ces endothermes situés entre 200-500 °C et 500-800 °C deviennent plus prononcés dans toutes les argiles chlorées, lorsque la concentration du réactif de greffage est augmentée (à titre d'exemple nous présentons le cas de la SWa-1 à la figure 74, p. 265).

Les thermogrammes des SH-argiles sont identiques à ceux des Cl-argiles à la seule différence que l'ATD présente un nouveau endotherme à 335 °C correspondant à la formation de H₂S, et un exotherme à 445-550 °C correspondant sans doute à son dégagement. Notons que nous avons noté une forte odeur de dégagement de H₂S lors de l'analyse thermique des SH-argiles. Les pertes de masse totale calculées à partir de l'ATG (figures 73a et 73b) est de 15.1, 13.2, 10.07 et 11.4 % respectivement pour H-SWa-1, H-SWy-1, H-SHCa-1 et H-SCa-3. Cependant elles sont de 20.2, 23.3, 21.1 et 27 %, respectivement pour leurs homologues chlorées. Les SH-argiles donnent des pertes de masse totale de 16.4, 25.2, 23.5 et 36.06 % respectivement pour la SH-SWa-1, SH-SWy-1, SH-SHCa-1 et SH-SCa-3. La différence de perte de masse entre

les Cl-argiles et les SH-argiles (SWa-1 (4.7%), SWy-1 (5.4 %), SHCa-1 (-3.7%) et la SCa-3 (2.6 %)), déterminée entre 200-800 °C, est sensiblement proportionnelle au %C déterminée par l'analyse élémentaire (tableau 20) des différentes Cl et SH-argiles (SWa-1 (2.4%), SWy-1 (5.7 %), SHCa-1 (0.07%) et la SCa-3 (4.5 %)). L'écart entre certains résultats peut s'expliquer par une combustion incomplète dans les deux cas d'analyse. La différence de perte de masse entre les Cl-argiles et SH-argiles s'explique par le phénomène d'hydrolyse qui a lieu lors de la fonctionnalisation des Cl-argiles suite au reflux dans l'éthanol. Ceci occasionne le dégreffage de quelques molécules de surface et de l'hydrolyse de groupements méthoxy. Ce résultat sera confirmé ultérieurement par l'analyse élémentaire.

Entre 500 et 800 °C, les pertes de masse sont respectivement de 6% (SWa-1), 8% (SWy-1), 9.1% (SHCa-1) et 8.3 % (SCa-3) pour les Cl-argiles, alors que pour les SH-argiles elles sont de 6.96% (SWa-1), 14% (SWy-1), 11.12% (SHCa-1) et 19.51 % (SCa-3). Dans le cas de la SH-SCa-3, le fort pourcentage obtenu est sans doute attribuable à l'importance du départ continu de H₂S (fig. 73b: f). Nous nous attendions à obtenir une perte de masse constante dans cet intervalle entre les Cl-argiles et leurs correspondants SH-argiles. Ce résultat s'explique sans doute par le fait qu'une partie des molécules dégreffées par hydrolyse à la surface, sont regreffées dans l'espace interlamellaire en plus du départ de H₂S.

La comparaison des résultats ATG et DTA des H-argiles, des Cl-argiles et des SH-argiles nous permet de conclure que de profondes modifications ont lieu dans la structure de ces argiles et que des matériaux différents ont été obtenus.

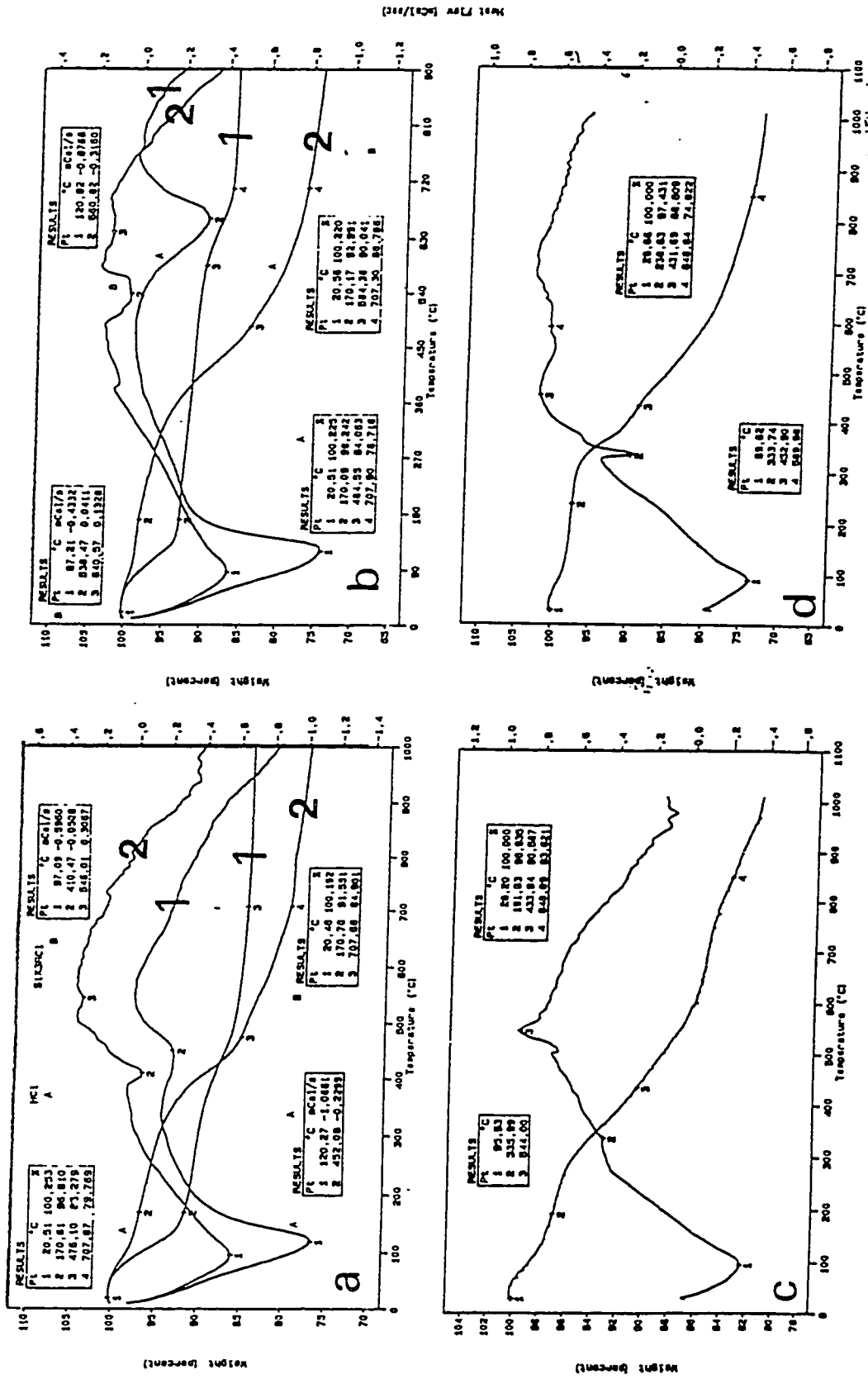


Fig. 73a: Thermogravigrammes comparés des H-argiles, Cl-argiles et SH-argiles.

a) H-SWa-1/Cl-SWa-1, b) H-Swy-1/Cl-SWy-1 et c) SH-SWa-1, d) SH-SWy-1. H-argiles = 1 et Cl-argiles = 2.

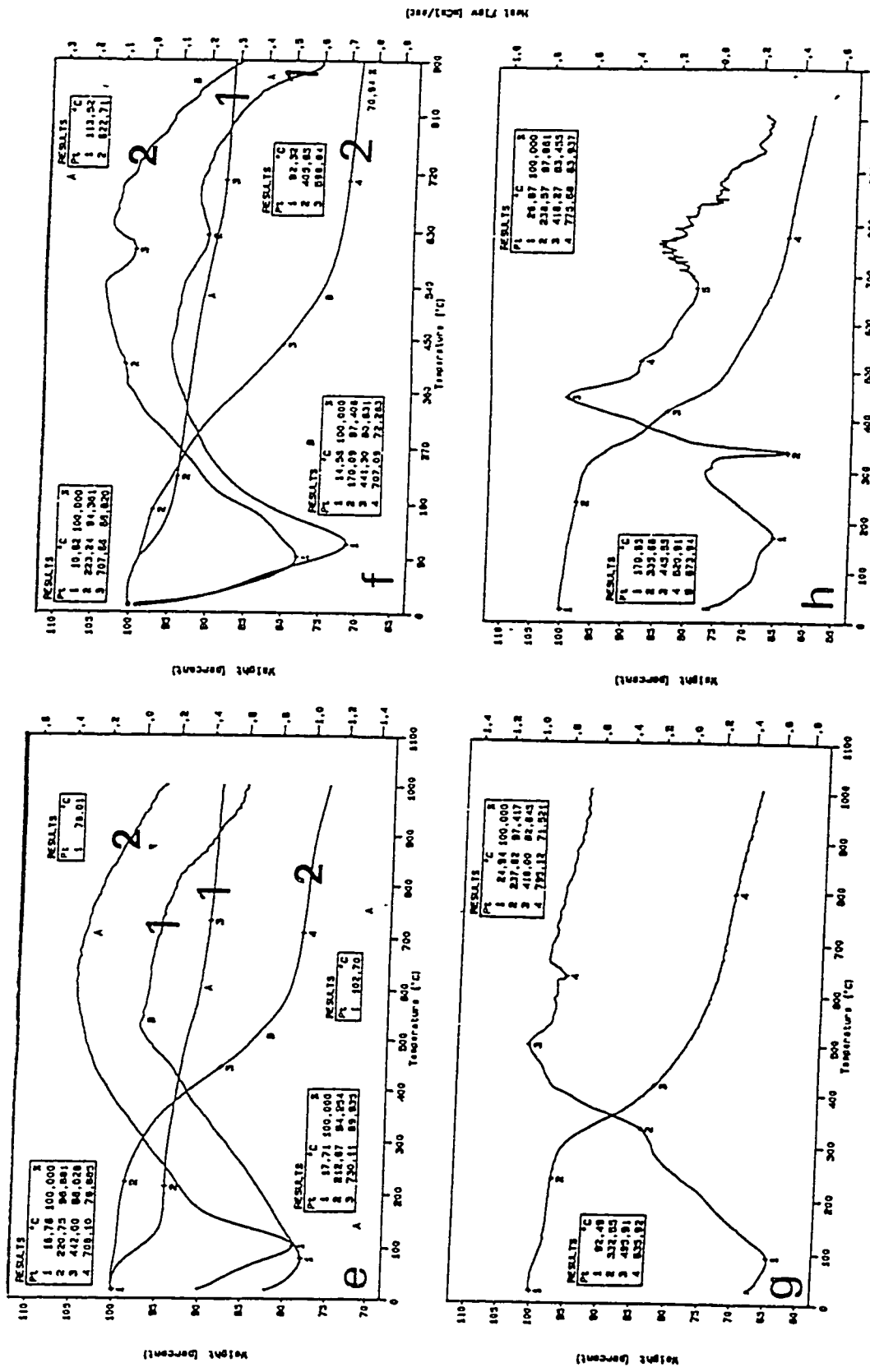


Fig. 73b: Thermogravigrammes comparés des H-argiles, Cl-argiles et SH-argiles.

e) H-SH-Ca-1/Cl-SH-Ca-3, f) H-S-Ca-3/Cl-S-Ca-3 et g) SH-SH-Ca-1, h) SH-S-Ca-3. H-argiles = 1 et Cl-argiles = 2.

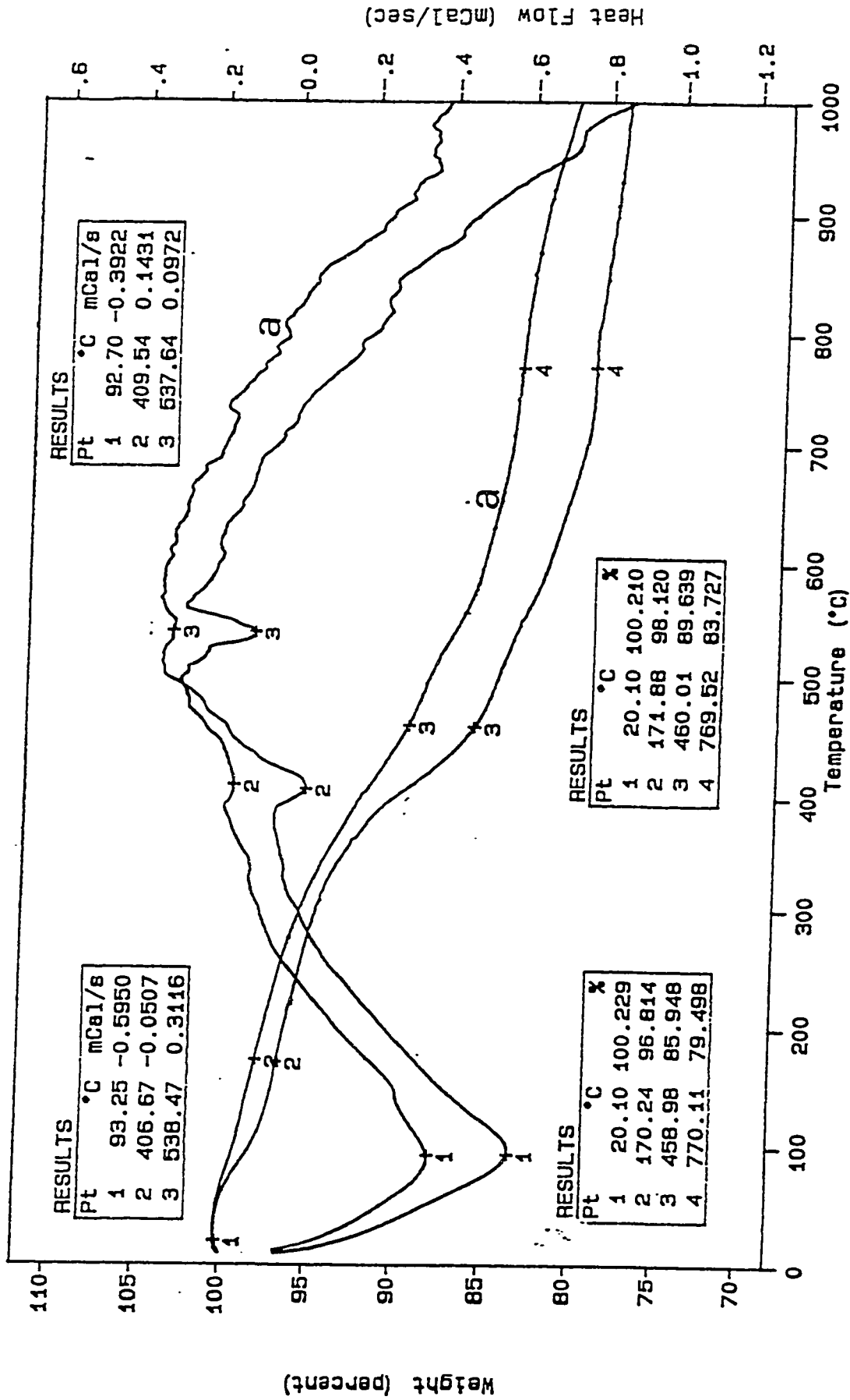


Fig. 74: Effet de la concentration sur l'allure des courbes ATD et ATG de la Cl-SWa-1. a. 3mL d'alkoxysilane/g d'argile, b. 9 mL d'alkoxysilane/g d'argile.

4.3.4.1.4 Analyse élémentaire de la teneur (%) en C et H des différentes argiles.

Les résultats de l'analyse élémentaire des Na-argiles, H-argiles, Cl-argiles et SH-argiles sont consignés au tableau 20. Les H-argiles ont un %H supérieure à celle des Na-argiles à cause de l'échange cationique de Na^+ par H^+ . Notons que le %H des Na-argiles prend en compte les hydrogènes des groupements hydroxyles octaédriques, mais aussi ceux de l'eau d'hydratation interlamellaire des ions sodium. La teneur élevée en C et H des Cl-argiles et des SH-argiles témoignent de la présence de chaîne carbonée au sein des argiles comme confirmé par TGA/DTA et IR. La substitution complète du Cl par SH est confirmée par l'analyse par XRF (tableau 21c, p. 272).

Les rapports molaires (H/C) expérimentaux des Cl-argiles sont de l'ordre de grandeur de 2.4, 2.5 et 2.6 (tableau 20). Ces valeurs correspondent bien à celles calculées, si nous supposons que les espèces greffées sont $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (2.4), $\text{Si}(\text{OH})(\text{OCH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (2.5) et $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (2.6). Dans les SH-argiles, la déviation des rapports molaires H/C par rapport à ceux des Cl-argiles est due à l'hydrolyse de groupements $-\text{OCH}_3$ et/ou à des condensations de Si-OH entre eux lors du reflux dans l'éthanol. Nous verrons que ces faits concordent bien avec les résultats de la RMN.

Tableau 20: Analyse élémentaire du %C et %H des différentes argiles.

	C (% en poids)	H (% en poids)	H/C (rapport molaire)
Na-argiles			
Na-SWa-1	0.34	1.06	-
Na-SWy-1	0.07	0.74	-
Na-SHCa-1	0.11	0.61	-
Na-SCa-3	0.03	0.85	-
H-argiles			
H-SWa-1	0.33	1.01	-
H-SWy-1	0.35	1.88	-
H-SHCa-1	0.22	0.86	-
H-SCa-3	0.29	1.08	-
Cl-argiles			
Cl-SWa-1	7.82	1.71	2.6
Cl-SWy-1	11.02	2.15	2.4
Cl-SHCa-1	9.53	2.02	2.5
Cl-SCa-3	11.41	2.50	2.6
SH-argiles			
SH-SWa-1	5.42	1.40	3.1
SH-SWy-1	5.32	1.33	3
SH-SHCa-1	9.46	2.07	2.6
SH-SCa-3	6.86	1.20	2.1

4.3.4.1.5 Analyses par XRF et ICP

Les résultats des analyses par XRF et ICP des H-argiles, Cl-argiles et SH-argiles sont consignés respectivement aux tableaux 21a, 21b, et 21c. Certains écarts existent dans les valeurs de la silice et du fer, déterminées par XRF et ICP. Celles déterminées par XRF sont légèrement supérieures à celles de l'ICP. Ces écarts indiquent sans doute la différence de sensibilité de ces techniques par rapport à ces éléments.

Les résultats des tableaux 14 (p. 186) et 21a (p. 271) montrent une consistance entre la teneur en éléments des Na-argiles et des H-argiles. Ceci est la preuve que le traitement par HCl 0.1N n'a occasionné aucun lessivage d'élément. Les valeurs obtenues sont dans l'ordre de grandeur de celles rapportées dans la littérature [20]. Les résultats du tableau 21b témoignent de la présence du Cl dans les Cl-argiles, et ceux du tableau 21c de leur substitution totale par SH dans les SH-argiles. La teneur en Si dans les Cl-argiles est relativement supérieure à celle des H-argiles, alors que celle des SH-argiles est en dessous des deux précédents. Cette anomalie s'explique par la perte de silice qui est sans doute due au reflux additionnel dans l'éthanol et qui entraîne une perte de cristallinité. Les résultats de la RMN confirmeront aussi cette perte de cristallinité liée à la perte de silice chez les SH-argiles. Néanmoins la teneur en Cl est sensiblement proportionnelle à celle du soufre. Ces résultats témoignent de la présence de chaînes de chloropropylsilane dans les Cl-argiles et de thiopropylsilane dans les SH-argiles, comme observé par XRD, IR et TGA/DTA.

Tableau 21a: Résultats de l'analyse par XRF et ICP des H-Argiles.

(Les valeurs sont en moles, * = ICP, -= indétectable par XRF)

H-SWa-1									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.03	1.53 0.89*	- 0.18*	0.52 0.28*	0.013 NA	0	0	0	0	0
H-SWy-1									
Mg	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.05	1.31 1.13*	0.16 0.38*	0.10 0.05*	0.022 NA	0	0	0	0	0
H-SHCa-1									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.071	1.49 1.1*	- NA	0.010 0.006	0.025 NA	0	0	0	0	0
H-SCa-3									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.16	1.99 1.10*	- 0.32	0.016 0.015	0.020 NA	0	0	0	0	0

Tableau 21b: Résultats de l'analyse par XRF et ICP des CI-argiles.

(Les valeurs sont en moles, * = ICP, -= indétectable par XRF)

CI-SWa-1									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.027	1.71 0.97*	- 0.15*	0.35 0.23*	0.015 NA	0.29	0	0	0	0
CI-SWy-1									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.057	1.62 1.1*	0.20 0.25*	0.08 0.032*	0.017 NA	0.30	0	0	0	0
CI-SHCa-1									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.072	1.71 1.4*	- 0.024	0.013 0.003*	0.017 NA	0.68	0	0	0	0
CI-SCa-3									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.16	2.1 1.2*	- 0.19*	- 0.009*	0.015 NA	0.93	0	0	0	0

Tableau 21c: Résultats de l'analyse par XRF et ICP des SH-argiles.

(Les valeurs sont en moles, * = ICP, -= indétectable par XRF)

SH-SWa-1									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.023	1.50 0.85*	- 0.15*	0.37 0.23*	0 NA	0	0.25	0	0	0
SH-SWy-1									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.028	1.36 0.78*	0.20 0.18*	0.06 0.023*	0 NA	0	0.26	0	0	0
SH-SHCa-1									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.072	1.42 1.11*	- 0.020 *	0.014- 0.007*	0 NA	0	0.56	0	0	0
SH-SCa-3									
Mg*	Si	Al	Fe	Ca	Cl	S	Cu	Cd	Zn
0.021	1.45 0.80*	- 0.16*	- 0.002*	0 NA	0	0.81	0	0	0

4.3.4.1.6 ^{29}Si CP-MAS RMN et ^{13}C CP-MAS RMN

- ^{29}Si CP-MAS RMN

Les spectres RMN des différentes argiles sont représentés aux figures 75a-c (p. 277-279), et celui du 3-(chloropropyl)triméthoxysilane à la figure 76 p. 280).

A cause du paramagnétisme du fer dans la SWa-1, aucun signal RMN signifiant n'a pu être collecté. De même, les spectres de la SWy-1 (fig.75a, (1)) sont larges à cause du paramagnétisme du fer. Aucun signal Q^3 ($\delta = -100$ ppm) de la silice des groupements silanols de la charpente de la Na-SWy-1 et de la H-SWy-1 n'est observable pour la ^{29}Si CP-MAS RMN. Néanmoins ce signal a été obtenu pour la ^{29}Si MAS-RMN. Ceci, soit à cause de l'éloignement des protons de la ^{29}Si , soit qu'ils sont très mobiles, ce qui ne donne qu'un couplage très moyen entre les deux noyaux.

Cependant, les signaux des spectres ^{29}Si CP-MAS de la SHCa-1 (fig. 75b) et de la SCa-3 (fig. 75c) sont mieux résolus car elles sont pauvres en fer. Ces signaux apparaissent à -95 ppm (Q^3) pour les Na-argiles, et à -85 (Q^{3a}), -105 (Q^{3b}) et -115 ppm pour les H-argiles. Les faibles signaux dénommés Q^{3a} et Q^{3b} sont ceux des silices de la charpente des argiles, mais avec différents angles de liaison, comme rapporté dans la littérature pour la magadiïte [192, 193]. Mais ceci peut seulement être due à la création d'autres sites de silice suite à la protonation. Le léger déplacement du Q^3 (-95 ppm) dans les Na-argiles vers les champs forts dans les H-argiles (-105 ppm) s'explique sans doute par la substitution des ions Na^+ par les H^+ .

Contrairement aux Na-argiles et H-argiles, les spectres ^{29}Si CP-MAS des Cl-argiles et SH-argiles présentent trois signaux additionnels à -50 ppm (Q^1), -63 ppm (Q^2) et à -70 ppm (Q^3). Ces nouveaux pics correspondent aux silices de l'alkoxysilane qui sont mono, bi, et tricoordinées à celles de la charpente des H-argiles, comme représentés à la figure 70. La figure 76a donne le spectre RMN de référence de la ^{29}Si de l'akoxysilane (dans CDCl_3) non greffé.

Suite au greffage, nous observons une augmentation de l'intensité des signaux Q^3 (-105 ppm), Q^{3a} (-85 ppm) et Q^{3b} (-115 ppm) de la Cl-SHCa-1 à cause du transfert de magnétisation des protons de la chaîne carbonée propyl et méthoxy qui sont très proches des silices de la charpente. Cependant les mêmes signaux sont très faibles dans la Cl-SCa-3 sans doute à cause de la conformation différente adoptée par la chaîne carbonée, ce qui minimise le transfert de magnétisation.

Lors de la fonctionnalisation, le reflux dans l'éthanol permet de nouvelles réactions de greffage et de condensation, favorisant la silice tricoordinée (Q^3 à -70 ppm) par rapport aux états mono Q^1 et bicoordiné Q^2 . C'est ce qui explique pourquoi les signaux relatifs aux Q^1 et Q^2 sont très réduits ou disparaissent des spectres des SH-argiles. Ce reflux dans l'éthanol affecte la cristallinité des argiles comme nous pouvons le constater sur le spectre de la SH-SHCa-1 par la réduction des signaux relatifs aux silices de la charpente de l'argile suite à leur lessivage et par leur élargissement. Ceci confirme bien les résultats des analyses de XRF, ICP et DRX.

- ^{13}C CP-MAS RMN

Les spectres ^{13}C CP-MAS (fig. 75a-c, (2)) de toutes les Cl-argiles présentent quatre signaux à 48, 27, 10 et 51 ppm correspondants respectivement aux trois carbones de la chaîne chloropropylique et du groupement méthoxy. Ceci est en accord avec le spectre de référence du 3-(chloropropyl)triméthoxysilane (fig. 76b). L'intensité du signal à 51 ppm dans toutes les Cl-argiles témoigne de l'importance de l'hydrolyse des groupements Si-OCH_3 en Si-OH . Alors que ce signal est bien développé chez la Cl-SHCa-1, il est par contre faible chez la Cl-SWy-1 et la Cl-SCa-3. Ce résultat est en parfait accord avec les rapports molaires H/C de l'analyse élémentaire (tableau 20). Cette hydrolyse est sans doute due au trace d'humidité atmosphérique ou à l'eau résiduelle physisorbée sur ces argiles, malgré les précautions opératoires prises. Soulignons que trois signaux seulement de la chaîne carbonée avaient été observés avec la SWy-1 comme rapporté dans la littérature [132]. La faible réduction de l'intensité des signaux observé lors du déphasage dipolaire avec les Cl-argiles, témoigne de la grande mobilité des chaînes d'alkoxysilane greffées à la surface de ces argiles comme stipulé lors de l'analyse thermique.

Les spectres ^{13}C CP-MAS des SH-argiles possèdent aussi quatre signaux comme dans le cas des Cl-argiles, mais relativement larges, avec un déplacement vers les champs forts à cause sans doute de la substitution de Cl par S. Nous pouvons observer la réduction des signaux relatifs aux méthoxy à cause de l'hydrolyse, suite au reflux dans l'éthanol durant la réaction de substitution. Ce résultat est aussi en accord avec ceux de l'analyse élémentaire (tableau 20).

Contrairement aux Cl-argiles, le déphasage dipolaire avec les SH-argiles, montre une forte réduction de l'intensité des signaux, témoignant ainsi de la fixation de manière beaucoup plus rigide des chaînes d'alkoxysilane par des liaisons de type Q³. Ce résultat supporte bien celle de la ²⁹Si CP-MAS RMN, où nous avons observé la réduction et/ou la disparition des Q¹ et Q² à l'avantage des Q³. La mobilité réduite peut être due tout simplement à une relocalisation des molécules dans l'espace interlamellaire.

Cette étude par la RMN confirme bien les résultats obtenus par les autres techniques, montrant bien le greffage covalent des chaînes chloropropyles et leur fonctionnalisation en groupe thiopropyle au sein des argiles.

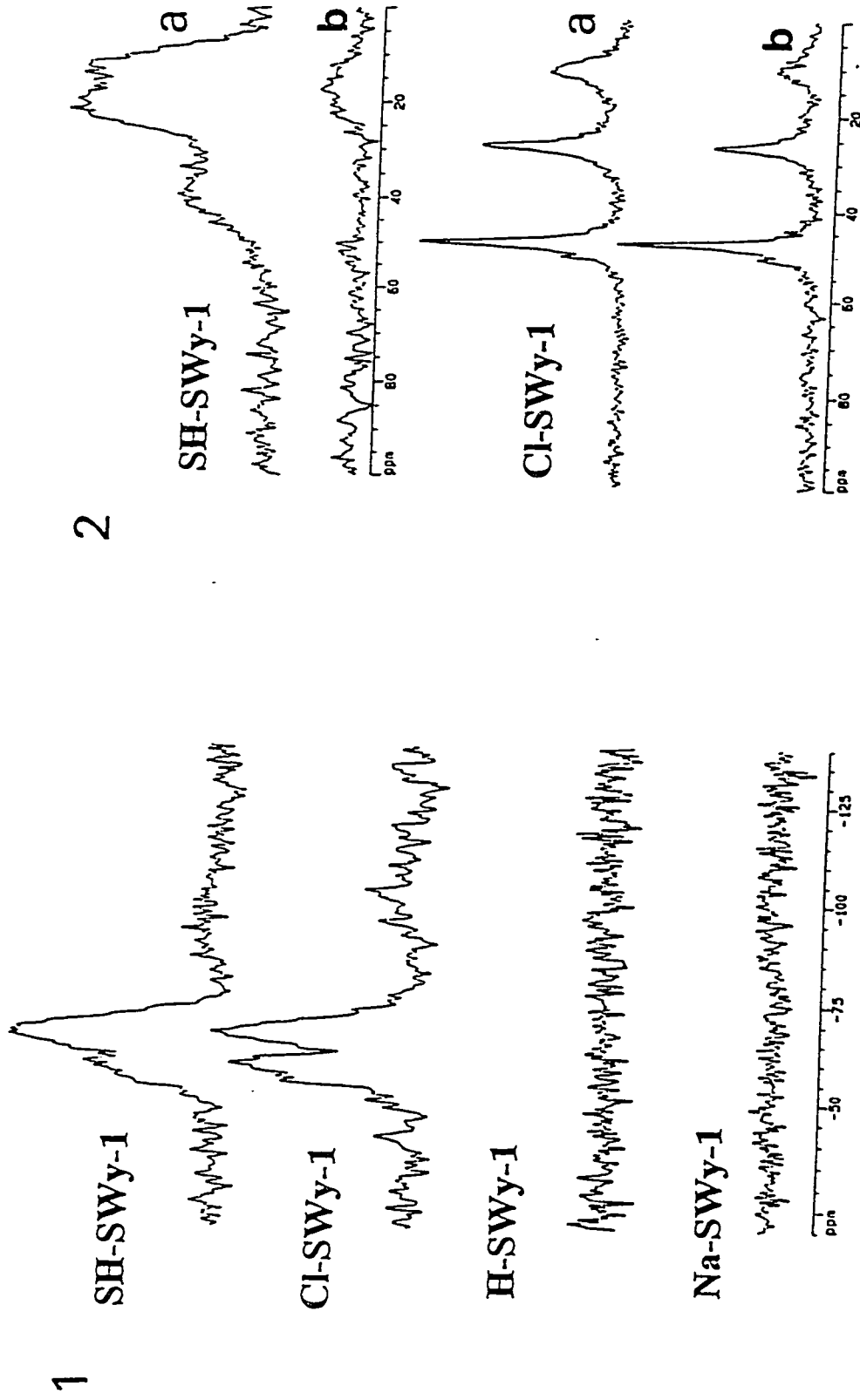


Fig. 75a: RMN du ^{29}Si et ^{13}C des argiles chlorées, thiolées et sodiques: cas de la SWy-1.

1) = ^{29}Si CP-MAS RMN, 2) = ^{13}C CP-MAS RMN: a). spectres réguliers, b). spectres issus du déphasage dipolaire ($t_1 = 40\mu\text{s}$)

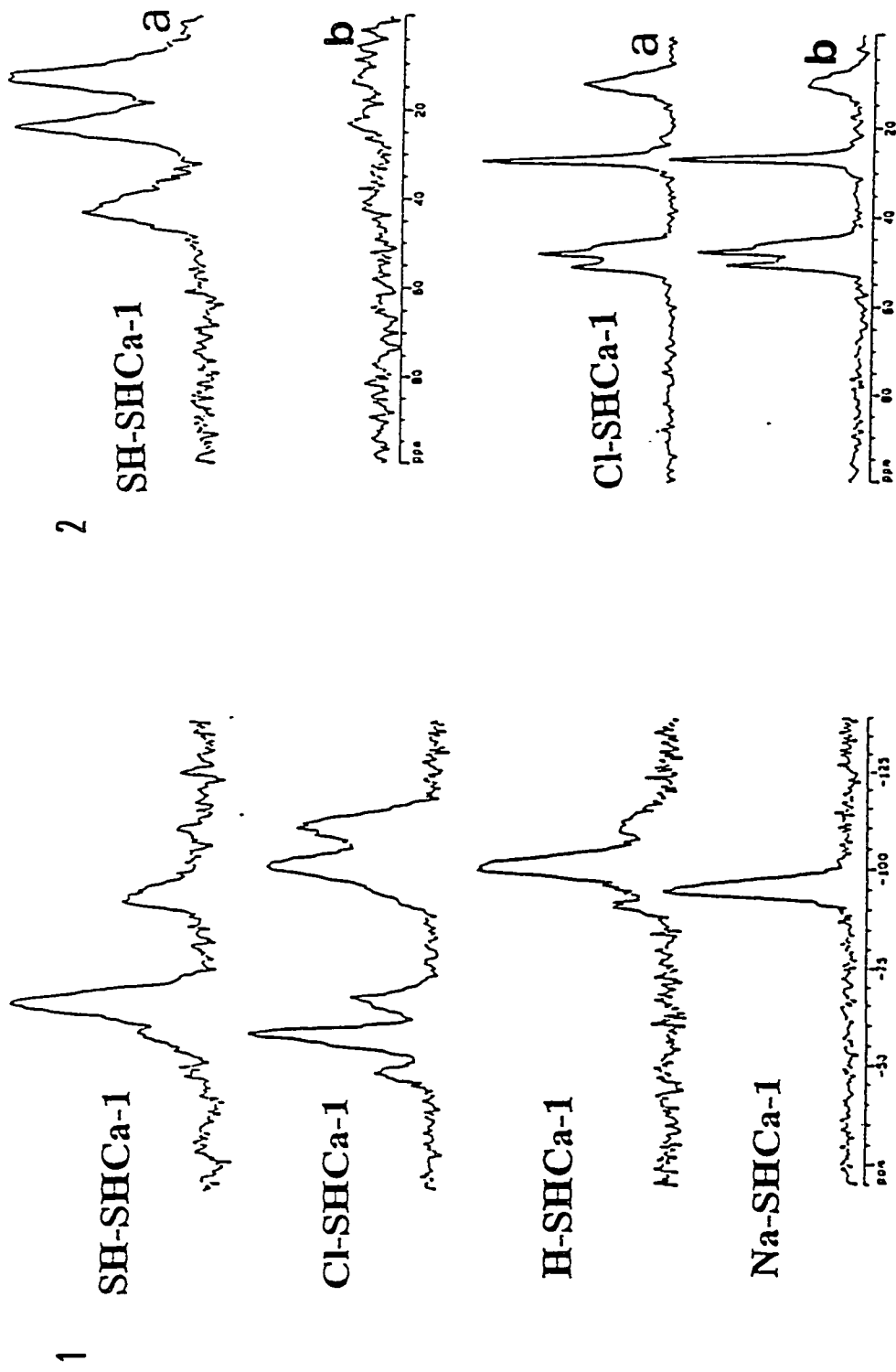


Fig. 75b: RMN du ^{29}Si et ^{13}C des argiles chlorées, thiolées et sodiques: Cas de la SHCa-1.

1) = ^{29}Si CP-MAS RMN, 2) = ^{13}C CP-MAS RMN: a). spectres réguliers, b). spectres issus du déphasage dipolaire ($t_1 = 40\mu\text{s}$).

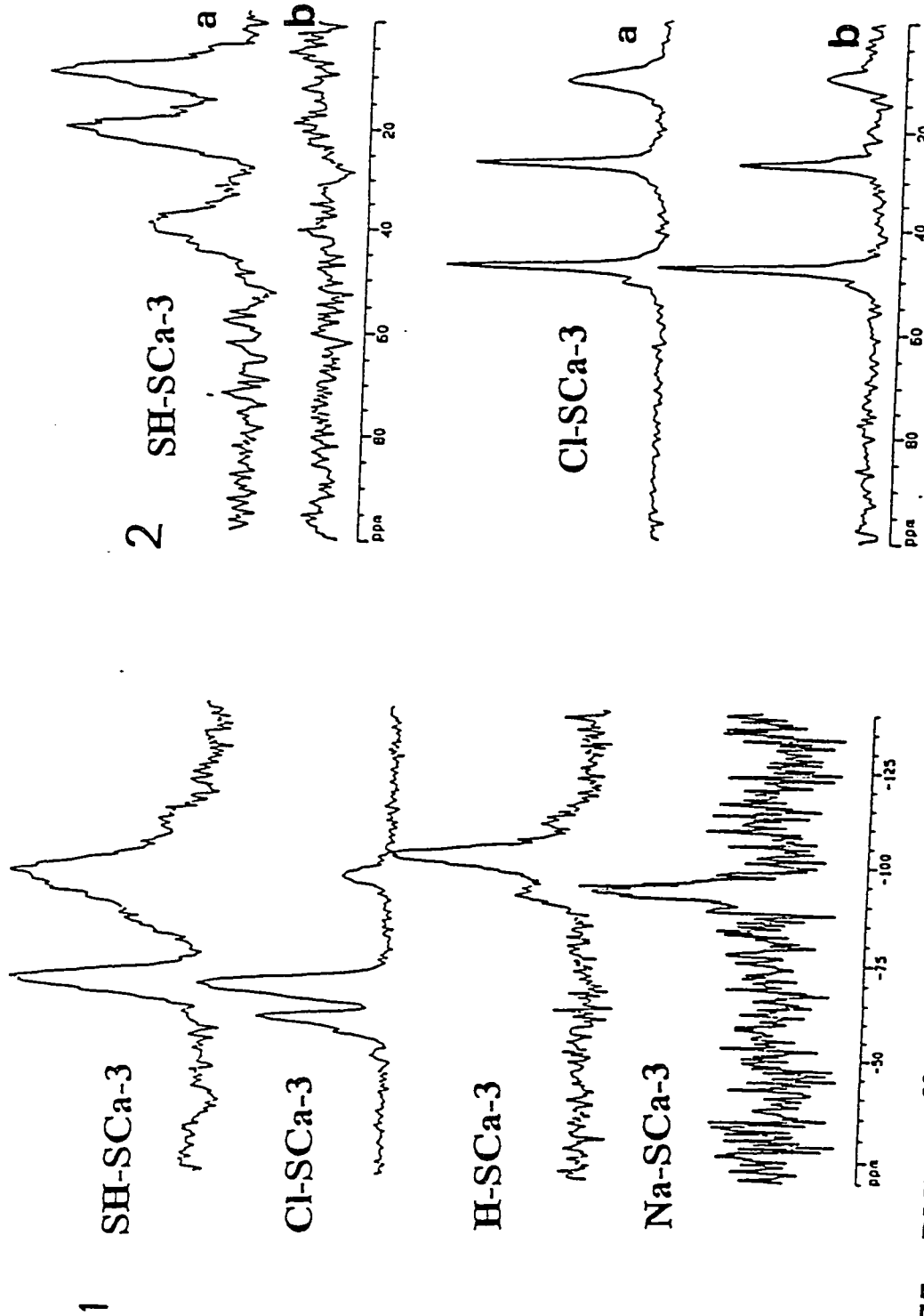


Fig. 75c: RMN du ^{29}Si et ^{13}C des argiles chlorées, thiolées et sodiques: Cas de la SCa-3.

1) = ^{29}Si CP-MAS RMN, 2) = ^{13}C CP-MAS RMN: a). spectres réguliers, b). spectres issus du déphasage dipolaire ($t_1 = 40\mu\text{s}$).

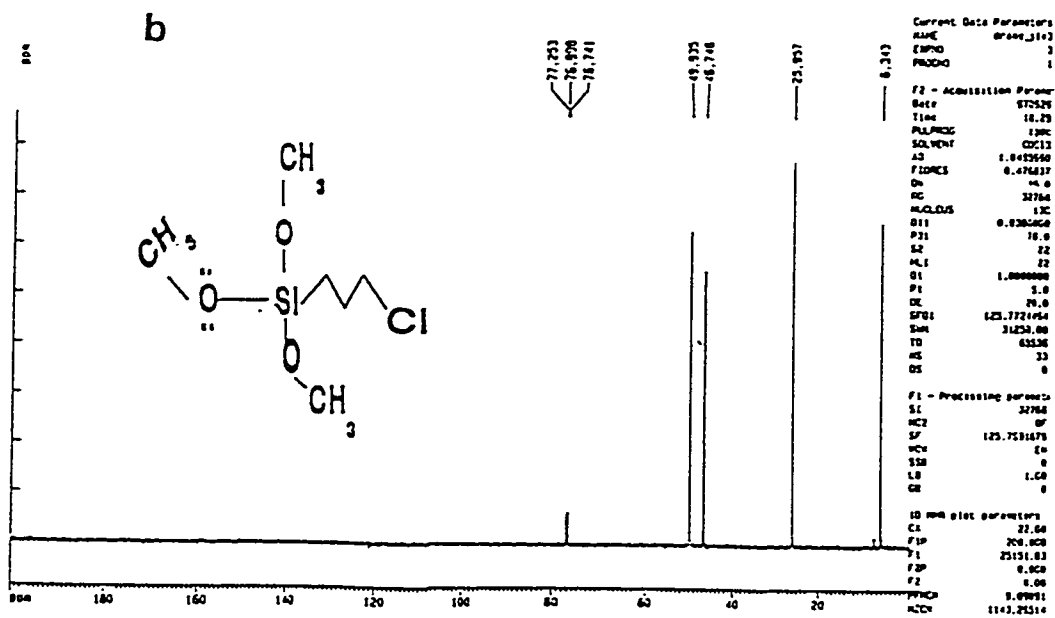
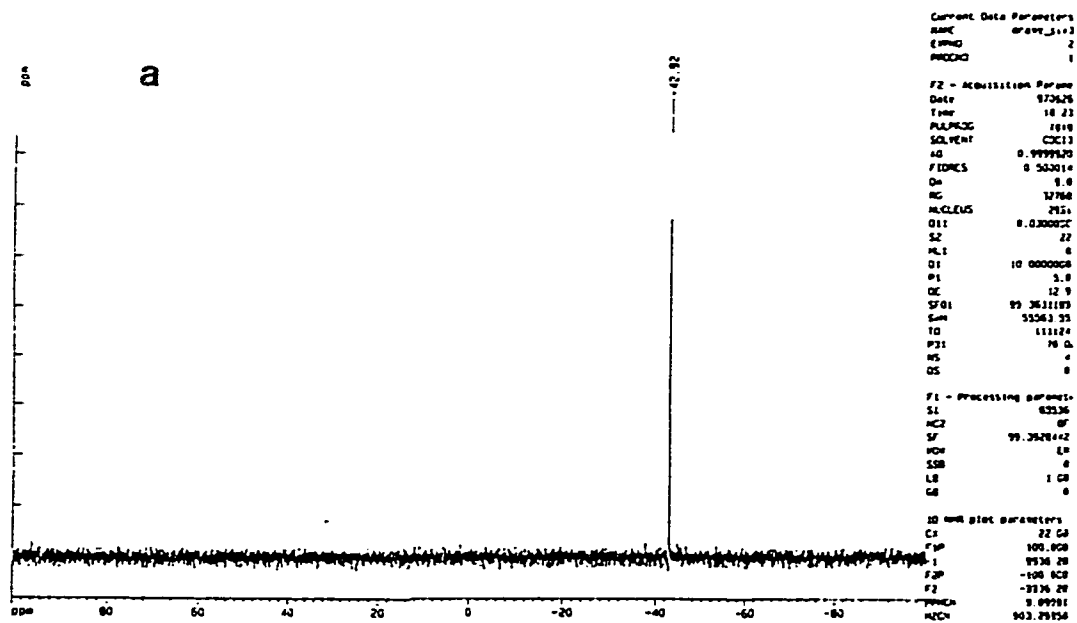
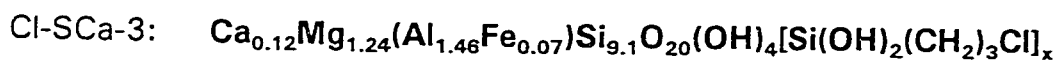
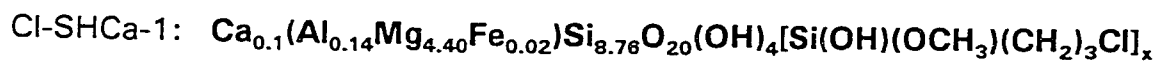
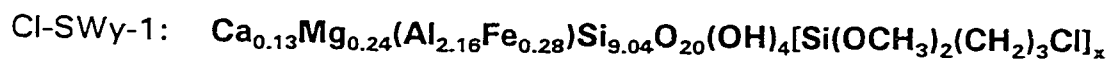
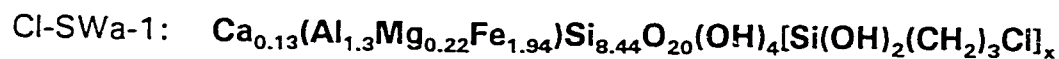


Fig. 76: Spectres RMN du 3-(chloropropyl)triméthoxysilane dans CDCl_3 :

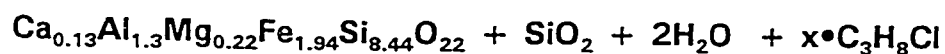
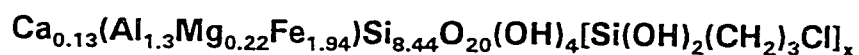
a) ^{29}Si et b) ^{13}C .

4.3.4.1.7 Formules structurales proposées des Cl-argiles et SH-argiles

A la lumière des résultats des différentes analyses, nous pouvons proposer la formule structurale des argiles chlorées et thiolées. Le calcul de la formule structurale s'est effectué comme décrit par Deer et Col. (1963, v. 3, p. 232) [193] en considérant à la fois les résultats ICP (tableau 21b, p. 271), les pertes de masse déterminées par TGA des Cl-argiles et les rapports molaires H/C de l'analyse élémentaire (tableau 20, p. 269).

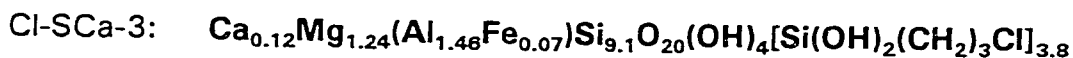
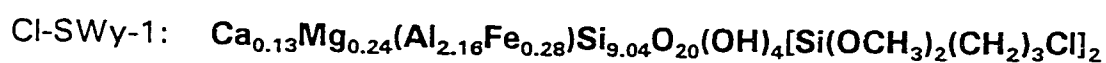


L'ATG nous a donné des pertes de masse de 20.2, 23.3, 21.1 et 27 % respectivement pour la Cl-SWa-1, Cl-SWy-1, Cl-SHCa-1 et Cl-SCa-3. Sur cette base, la valeur de x est obtenue en résolvant les différentes équations de combustion pour chaque perte de masse observée. Nous supposons que les pertes de masse observées correspondent aux départs de H₂O, de HCl et de C. Par exemple pour la Cl-SWa-1 nous aurons:



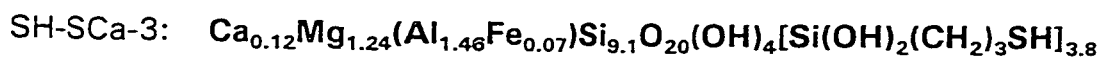
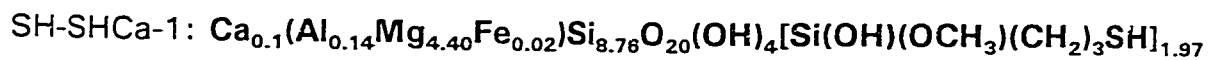
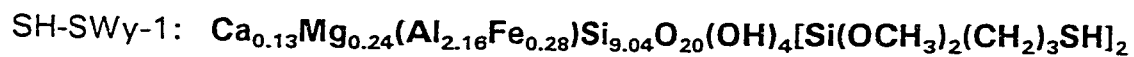
La résolution donne une valeur de $x = 2.4$, et on en déduit sa formule structurale qui est: $\text{Ca}_{0.13}(\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.22}\text{Fe}_{1.94})\text{Si}_{8.44}\text{O}_{20}(\text{OH})_4[\text{Si}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_{2.4}$.

De la même manière les calculs donnent une valeur de $x = 2$, 1.97, et 3.79 respectivement pour CI-SWy-1, CI-SHCa-1 et CI-SCa-3. On en déduit les formules structurales suivantes:



Les rapports molaires de Si/Cl calculés à partir des formules ci-dessus sont de 4.57, 5.54, 5.44 et 3.40, respectivement pour CI-SWa-1, CI-SWy-1, CI-SHCa-1 et CI-SCa-3. Ceux calculés à partir des résultats de l'analyse par ICP (tableau 21b), sont de 3.35, 3.46, 2.06, 1.27, respectivement pour CI-SWa-1, CI-SWy-1, CI-SHCa-1 et CI-SCa-3. Compte tenu des hypothèses faites dans l'écriture des formules structurales, nous pouvons dire que ces valeurs décrivent approximativement les phénomènes d'hydrolyse observés, ainsi que les pertes de masse obtenues lors des analyses thermiques.

Etant donné que les différences de pertes de masse entre les CI-argiles et les SH-argiles ne sont pas trop importantes comme le montre l'analyse ATG (p. 263, 264), nous pouvons suggérer les formules structurales idéales suivantes pour les SH-argiles.

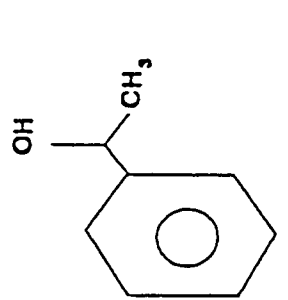


Par calculs, nous pouvons déduire qu'il existe approximativement 2.13, 2, 2, et 3 mmoles/g de groupes SH, respectivement dans SH-SWa-1, SH-SWy-1, SH-SHCa-1 et SH-SCa-3. Cette information nous sera utile pour relier le nombre de métal au nombre de site d'adsorption dans ces adsorbants.

4.4 TESTS CATALYTIQUES

4.4.1 Hydratation des oléfines

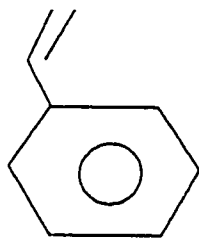
Dans l'hydratation des oléfines, 18 catalyseurs différents ont été testés. Les différentes argiles (NG-1, SWa-1, SWy-1, SHCa-1, STx-1) sous leurs formes sodique et modifiée par le fer (III). La NG-1 intercalée par le zirconium, la SWy-1 échangée et intercalée par le Chrome, ainsi que la thiomontmorillonite échangée au fer (III) ont été aussi testées catalytiquement. Les résultats de ce test catalytique de l'hydratation du styrène et des dérivés du styrène sont représentés à la figure 77. Rappelons que tous les tests catalytiques ont été faits dans le laboratoire du professeur Howard Alper dans un projet conjoint, dont les résultats ont été publiés [156]. Nous rapportons ici brièvement quelques résultats de cette recherche pour mettre en évidence l'origine de la réactivité de l'espace interlamellaire des argiles suite aux modifications chimiques.



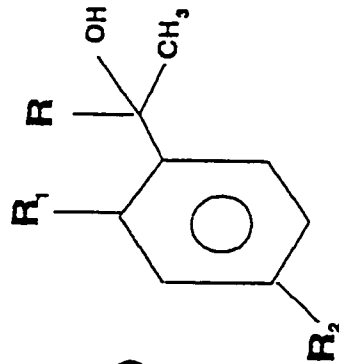
Fe³⁺NG-1B1E (50 mg, 0.04 mmol)

H₂O (10-14 mmol), THF

120 °C, 48 hrs



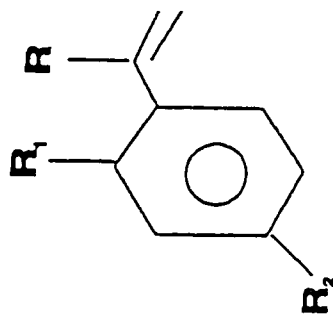
Rd. = 4%, Sel. = 92%, TON = 10



Fe³⁺SWY-1B1E (50 mg, 0.011 mmol)

H₂O (10-14 mmol), THF

120 °C, 48 hrs



Rd. = 7%, Sel. = 95%, TON = 7

Fig. 77: Hydratation du styrène et des dérivés du styrène par la Fe₁NG-1B1E et la Fe₁SWY-1B1E

Comme indiqué à la figure 77, seules la Fe₁SWy-1B1E et la Fe₁NG-1B1E, obtenues par simple échange cationique à l'aide de la solution aqueuse de Fe(NO₃)₃ (1M), ont donné des résultats encourageants en utilisant le THF et le DMF comme solvants. Les argiles intercalées, étançonnées, ainsi que la Fe₁SWY-1B1E et la Fe₁NG-1B1E calcinées ont été inactives. Des traces d'alcool ont été observées en l'absence d'eau du milieu réactionnel.

Ces résultats sont importants et suggèrent que la réaction est Primordialement catalysée par l'eau d'hydratation fortement polarisée, constituant la sphère de coordination des cations ferriques introduite par simple échange cationique dans l'espace interlamellaire de l'argile. Ensuite, l'eau du milieu réactionnel permet de maintenir et de prolonger l'activité du catalyseur [156]. L'élimination de l'eau d'hydratation par calcination inhibe alors toute réaction.

Il est important ici de référer le lecteur à la voie (a) de notre schéma résumant les principales voies de la modification physico-chimique des argiles (fig. 10, p. 48), pour la compréhension de ce qui se passe lors de cet échange cationique simple, en vue de la localisation des sites catalytiques acides impliqués dans cette hydratation du styrène. Comme nous l'avons dit, cette voie (a) consiste en l'intercalation de l'**hydrate ionique métallique** par simple réaction d'échange ionique en milieu aqueux. Ceci conduit à un catalyseur acide de Bronsted, à cause du fait que la molécule d'eau coordonnée à l'ion métallique est fortement polarisée par ce cation et aussi à cause du champ électrostatique interlamellaire créé par les charges des couches de l'argile.

Nous comprenons alors pourquoi cette hydratation du styrène se fait avec la Fe₁SWy-1B1E et la Fe₁NG-1B1E, et non avec les argiles sodiques ni avec FeCl₃.

La calcination des catalyseurs (Fe₁SWy-1B1E et Fe₁NG-1B1E) à 300 °C, inhibe l'activité catalytique par l'absence de toute trace d'alcool. En effet la calcination du catalyseur à 300°C entraîne non seulement sa déshydratation, c'est-à-dire, le départ des molécules d'eau de la sphère de coordination des cations ferriques, mais aussi l'affaissement de l'espace interlamellaire (voir fig. 47) où a lieu l'activité catalytique. Nous pouvons déduire ici que l'accessibilité de l'espace interlamellaire est d'importance capitale pour ce type de réaction, et c'est ce qui explique que ni les argiles intercalées (séchées à l'air), ni n'ont plus celles étançonnées (calciniées à 300 °C) n'ont été capables de générer l'alcool attendu. Quant bien même qu'une augmentation de l'acidité a été observée lors de l'intercalation des espèces polycationiques dans l'espace interlamellaire de ces argiles [117, 119], la densité de présence des polycations constitue ici un facteur limitant à la diffusion des réactifs dans cet espace. En plus, la calcination des argiles intercalées entraîne la disparition des deux types d'acidité (Lewis et Brønsted) contrairement à ce qui se passe dans les zéolithes [119].

Dans tous les tests catalytiques, le THF et la DME, utilisés comme solvants de la réaction à 120 °C, ont donné de bon rendement comparativement au DMSO, PhH et au DMF avec lesquels nous n'avons observé aucune trace d'alcool (α -méthylbenzyle alcool). Ceci s'explique par le fait que le THF et le DME favorisent non seulement la

miscibilité mais aussi la diffusion des réactifs dans l'espace interlamellaire du catalyseur. Par contre, le DMSO et le DMF qui sont des solvants polaires comme l'eau, sont susceptibles de se coordonner au cation ferrique, occupant ainsi les sites actifs et inhibant la réaction [156].

Le test de l'hydratation des oléfines nous a permis de mettre en évidence que la réactivité de l'espace interlamellaire de nos argiles modifiées dépend de la nature de leur modification.

4.4.2 Réduction de l'oxyde nitrique

Nous rapportons ici les résultats de la recherche interne au laboratoire du professeur Christian Detellier, menée conjointement avec Ravi M. Sarma.

Cette recherche nous a donné des résultats encourageants. Comme le montre le tableau 22, nous avons observé une conversion de l'oxyde nitrique de 14.3 et de 19.6 % respectivement pour Fe₁NG-1B1E et FeNG-1B1I₂. Le test de la recirculation par contre donne une conversion de 0 % pour la FeNG-1B1E et 25.4 % pour la FeNG-1B1I₂. Le test témoin (sans catalyseur), et avec l'argile sodique (NaNG-1B1) ne nous a pas permis d'observer une quelconque conversion. Ces différents résultats sont très importants et nous permet de faire les déductions suivantes:

- L'absence de conversion pour le test en blanc montre que la réduction n'est pas induite par la température de la réaction.
- La conversion nulle pour la NaNG-1B1 prouve que l'activité catalytique de réduction du NO_x n'est pas liée au fer structural de l'argile et aussi du fait de l'absence ou de la faible densité de sites acides de Bronstëd et Lewis [118, 119, 185]. Ce résultat est supporté par le fait que seuls les argiles modifiées échangée et intercalée ont été actives. Donc la réduction de l'oxyde nitrique est due à la modification de la NG-1 par échange cationique et par intercalation.
- Le résultat de la recirculation montre clairement que le siège de la réduction est l'oxyde de fer formé lors de la calcination des argiles modifiées sans doute due à la présence de sites acides de Bronstëd et de lewis [117, 119, 155]. La formation de l'oxyde de fer étant plus importante dans le cas de l'argile intercalée que dans

l'échangée. Le fait que la recirculation donne une conversion nulle pour la Fe₁NG-1B1E est due au fait que lors de la première réaction à 400 °C, la surface du peu d'oxyde formé est complètement désactivé par la réaction due sans doute à la disparition des sites acides [119]. Cependant dans l'argile étançonnée, une première calcination à 400 °C permet la formation d'une partie d'oxyde de fer, et la seconde réaction à 400 °C génère encore plus d'oxyde de fer suite à la destruction de la structure de l'argile, avec donc la contribution du fer structural à la formation de l'hématite comme vu par le DRX (fig. 48, p. 211) et le Mossbauer (fig. 55, p. 222). C'est ce qui explique pourquoi dans la recirculation nous notons encore une continuité dans l'activité catalytique, même si la formation de N₂ est un peu inférieure à l'étape précédente sans doute due à une diminution de l'acidité [117, 155].

En conclusion, nous pouvons dire que la réduction de l'oxyde nitrique est induite par la formation du pillier d'oxyde d'hématite et à la présence de l'acidité de Bronstëd concomittante [155]. Cette formation de l'oxyde de fer qui est beaucoup plus importante dans les argiles intercalées que dans les argiles simplement échangées, explique la différence dans l'activité catalytique des deux catalyseurs

Tableau 22: Réduction de l'oxyde nitrique par la nontronite NG-1.

(travail conjoint interne au laboratoire du professeur Detellier, C., avec Mulukutla, R.)

Conditions: 150 mg de FeNG-1B1I₂ avant calcination

150 mg de Fe₁NG-1B1E avant calcination

48 mg de NaNG-1 après calcination à l'air

Temps de réaction: 6 Hrs, Température de réaction: 400 °C

Catalyseurs	Conversion NO (%)	Formation N ₂ O (%)	Formation N ₂ (%)
FeNG-1B1I₂	19.6	8.6	9.8
2 ^{ème} Cycle	25.4	3.1	5.0
Fe₁NG-1B1E	14.3	1.3	5.3
2 ^{ème} Cycle	0.0	--	--
NaNG-1B1	0.0	--	--
Blanc	--	--	--

4.5 ADSORPTIONS EN PHASE AQUEUSE

4.5.1 Adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+}

4.5.1.1 Adsorption par les argiles thiolées (SH-argiles)

Les résultats de l'analyse par ICP-AES de l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} par les différents adsorbants thiolés sont consignés aux tableaux 23 (SH-SWa-1), 24 (SH-SWy-1), 25 (SH-SHCa-1), et 26 (SH-SCa-3). Les valeurs des différents tableaux sont les moyennes obtenues de deux séries de mesures au plus. Les isothermes d'adsorption respectives ont été obtenues en ajustant les valeurs expérimentales des différents tableaux au modèle de Langmuir (équation 3, p. 101). Les isothermes du Zn^{2+} et du Cd^{2+} sont représentées aux figures 78 (SH-SWa-1), 79 (SH-SWy-1), 80 (SH-SHCa-1), et 81 (SH-SCa-3), et celles du Cu^{2+} à la figure 82.

Toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure similaire à celle du type H ou L [141] (se référer à la théorie p. 97-100) avec une pente abrupte dans la zone des faibles concentrations (0-3 mg/L) et un plateau de saturation. Nous avons obtenu l'isotherme de type L, uniquement lors de l'adsorption de Cu^{2+} par la SH-SWy-1, SH-SHCa-1 et la SH-Ca-3. Les pentes initiales abruptes, indiquent que l'adsorption des cations est totale aux faibles concentrations (tableau 23-26). Les différents plateaux expriment l'état d'équilibre à la saturation. L'erreur standard sur les mesures effectuées par ICP sont inférieures à 5%.

Les capacités maximales d'adsorption des argiles thiolées (X_m mg/g) dérivées

des différentes isothermes sont consignées au tableau 27. Ces valeurs correspondent aussi à celles déterminées expérimentalement, et qui sont consignées à la fin des entrées dans les tableaux 23-26 pour chaque types de cations. Il est à noter que la dispersion au niveau des points expérimentaux du plateau des isothermes sur les figures, qui pourrait être due sans doute à une inhomogénéité dans certaine fraction de l'adsorbant argileux, a occasionnée une erreur relativement large dans les valeurs de la capacité maximale d'adsorption, de l'ordre de 10 à 20 %. De manière générale, la capacité d'adsorption en fonction des métaux décroît dans le sens suivant:

$$X_m(\text{Cd}) > X_m(\text{Zn}) > X_m(\text{Cu})$$

Cette décroissance montre que les ions des "métaux mous" sont plus fortement adsorbés que ceux des "métaux durs". Rappelons que la classification des bases et acides de Lewis selon le concept de dureté de Pearson [141], range les groupements sulfhydriles (R-SH/R-S⁻) dans la catégorie des bases "molles". Le Cd²⁺ étant un acide "mou" est donc fortement adsorbé par les SH-argiles que le Zn²⁺ et le Cu²⁺, qui sont à la limite entre les acides "mous" et "durs". La règle fondamentale étant que les bases molles (ligands) se lient préférentiellement aux acides mous, et les bases dures aux acides durs.

Bien que la théorie de Pearson explique cette affinité des adsorbants thiolés vis-à-vis des différents cations, cependant, le fait que le Cu²⁺ soit le cation le moins adsorbé peut être expliqué par le fait que nous avons observé que le pH de toutes ses

solutions argileuses (4.24) était plus bas que ceux du Zn^{2+} (5.14) et de Cd^{2+} (5.24). C'est ce qui explique pourquoi nous avons présenté les isothermes de Cu^{2+} séparément de celles des deux autres cations.

Les figures 79 et 81 montrent que les isothermes d'adsorption de Cd^{2+} et de Zn^{2+} pour la SH-SWy-1 et la SH-SCa-3 sont sensiblement rapprochées ainsi que les valeurs de leur capacité maximale d'adsorption (tableau 27, p. 305). Ce fait indique que ces deux adsorbants ne sont pas très sélectifs vis-à-vis de ces deux cations, et cela sera mis en évidence ultérieurement lors du test de l'adsorption compétitive des différents cations par les différents adsorbants.

Nous avons déduit antérieurement qu'il existait approximativement 2.13, 2, 2, et 3 mmoles/g de groupes SH, respectivement dans la SH-SWa-1, SH-SWy-1, SH-SHCa-1 et SH-SCa-3. La quantité maximale de cation adsorbée en mmoles/g d'adsorbant est aussi consignée au tableau 27, p. 306 (valeurs entre parenthèses). Le calcul donne en moyenne, un métal adsorbé pour chaque quatre groupes sulfhydriles (1/4) d'adsorbant. La valeur minimale obtenue est de un métal pour trois -SH (1/3). Nous en déduisons que plusieurs groupes sulfhydriles sont impliqués à la fois dans la liaison d'un seul cation. Nous pouvons donc imaginer des cas de figures où un cation peut être lié à un, deux ou quatre groupes SH. Il est aussi possible que des sites ne soient pas du tout accessibles aux cations due à leur localisation.

Pour chaque cation, la moyenne du nombre de métal lié par site SH est de 1/3.4, 1/3.3, et 1/5 respectivement pour le Cu^{2+} , Zn^{2+} et le Cd^{2+} . La différence observée entre les rapports est sans doute due à la différence de rayon ionique des

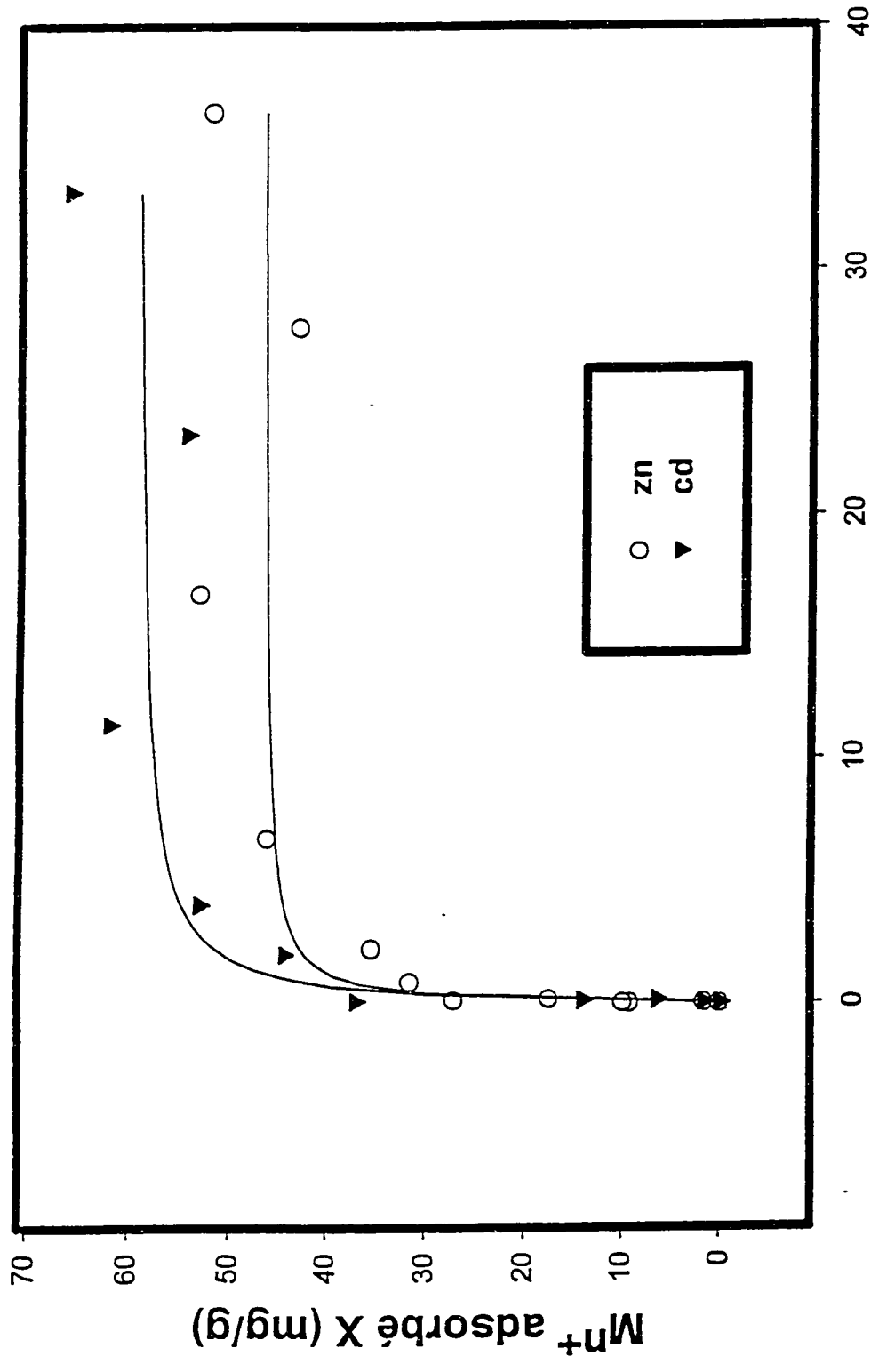
cations qui est de 0.72 Å (Cu^{2+}), 0.73 Å (Zn^{2+}) et de 0.92 Å (Cd^{2+}). La taille du Cd^{2+} ainsi que son caractère d'acide mou, font qu'il interagit avec plusieurs groupes sulfhydriles par rapport aux autres cations de taille et de dureté similaire. Notons que la légère différence de taille et de dureté entre le Cu^{2+} et le Zn^{2+} font que le Zn^{2+} est plus adsorbé. Ces faits mettent bien en exergue l'affinité des SH pour le Zn^{2+} et le Cd^{2+} .

En ce qui concerne les adsorbants, le tableau 27 (p. 306) indique que l'adsorption des cations par les argiles thiolées S_{Ca}-3 (3 mmoles/g de SH) et S_{Wa}-1 (2.13 mmoles/g de SH) est nettement supérieure à celle de leurs homologues S_HCa-1 (2 mmoles/g de SH) et S_{Wy}-1 (2 mmoles/g de SH).

Le résultat de la faible adsorption de Cd et de Zn par la SH-S_{Wy}-1 est en accord avec celui de la littérature récente [132], mais la valeur de la capacité maximale que nous avons obtenu (43 mg/g pour le Zn et 44 mg/g pour le Cd) est supérieure à celle rapportée (31 mg/g pour Cd et 13 mg/g pour le Zn).

Tableau 23: Adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} par la SH-SWa-1

	C_i (mg/L)	C (mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
Cu	0.069	0.005	0.0034	0.32
	1.04	0.005	0.052	5.15
	2.68	0.074	0.13	13.0
	3.69	0.21	0.17	17.0
	6.56	1.29	0.26	26
	<u>6.57</u>	<u>0.76</u>	<u>0.30</u>	<u>28.87</u>
	7.63	2.43	0.26	<u>26</u>
	14.07	7.54	0.32	32.1
	22.43	15.27	0.36	36
	30.83	24.75	0.304	31
	41.40	33.86	0.38	38
Zn	0.36	0.035	0.016	1.61
	1.85	0.005	0.092	9.2
	2.00	0.02	0.099	9.9
	3.65	0.168	0.174	17.4
	5.48	0.12	0.27	27
	<u>7.14</u>	<u>0.84</u>	<u>0.315</u>	<u>31.5</u>
	9.26	2.18	0.354	35.4
	15.91	6.65	0.463	46.3
	27.26	16.64	0.531	53.1
	36.19	27.59	0.43	43
	46.84	36.49	0.52	52
Cd	0.234	0.021	0.016	1.59
	1.41	0.137	0.063	6.38
	2.91	0.11	0.14	14
	<u>7.43</u>	<u>0.05</u>	<u>0.37</u>	<u>37</u>
	10.82	1.94	0.44	44.4
	14.5	3.93	0.53	53
	23.67	11.35	0.62	62
	34.19	23.29	0.545	54.5
	46.42	33.23	0.66	66



Concentration de la solution en métal à l'équilibre C (mg/L)

Fig. 78: Isothermes d'adsorption de type Langmuir dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption par la SH-SWa-1 de Zn^{2+} et de Cd^{2+} .

Tableau 24: Adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par la SH-SWy-1

	C_i (mg/L)	C (mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
Cu	0.069	0.014	0.0027	0.27
	0.99	0.09	0.045	4.5
	1.042	0.005	0.052	5.2
	3.69	1.52	0.11	11
	<u>6.57</u>	<u>4.75</u>	<u>0.089</u>	<u>8.9</u>
	7.58	5.37	0.11	11
	7.63	5.46	0.11	11
	14.01	11.2	0.14	14
	22.43	18.82	0.18	18
	30.83	27.37	0.173	17.3
Zn	0.36	0.050	0.0154	1.54
	1.14	0.11	0.051	5.1
	1.85	0.005	0.092	9.2
	3.65	0.126	0.176	17.6
	5.48	0.75	0.24	24
	5.71	1.77	0.197	19.7
	<u>7.14</u>	<u>1.7</u>	<u>0.272</u>	<u>27.2</u>
	9.26	3.88	0.27	27
	15.9	8.41	0.375	37.5
	27.26	17.64	0.481	48.1
	36.19	27.77	0.421	42.1
	46.84	38.27	0.43	43
Cd	0.23	0.117	0.011	1.1
	1.41	0.084	0.066	6.65
	2.91	0.176	0.137	13.7
	<u>7.43</u>	<u>1.31</u>	<u>0.306</u>	<u>30.6</u>
	10.82	4.71	0.305	30.5
	14.51	6.6	0.400	40.0
	23.67	15.03	0.42	42
	34.19	24.98	0.46	46
	46.42	37.70	0.44	44

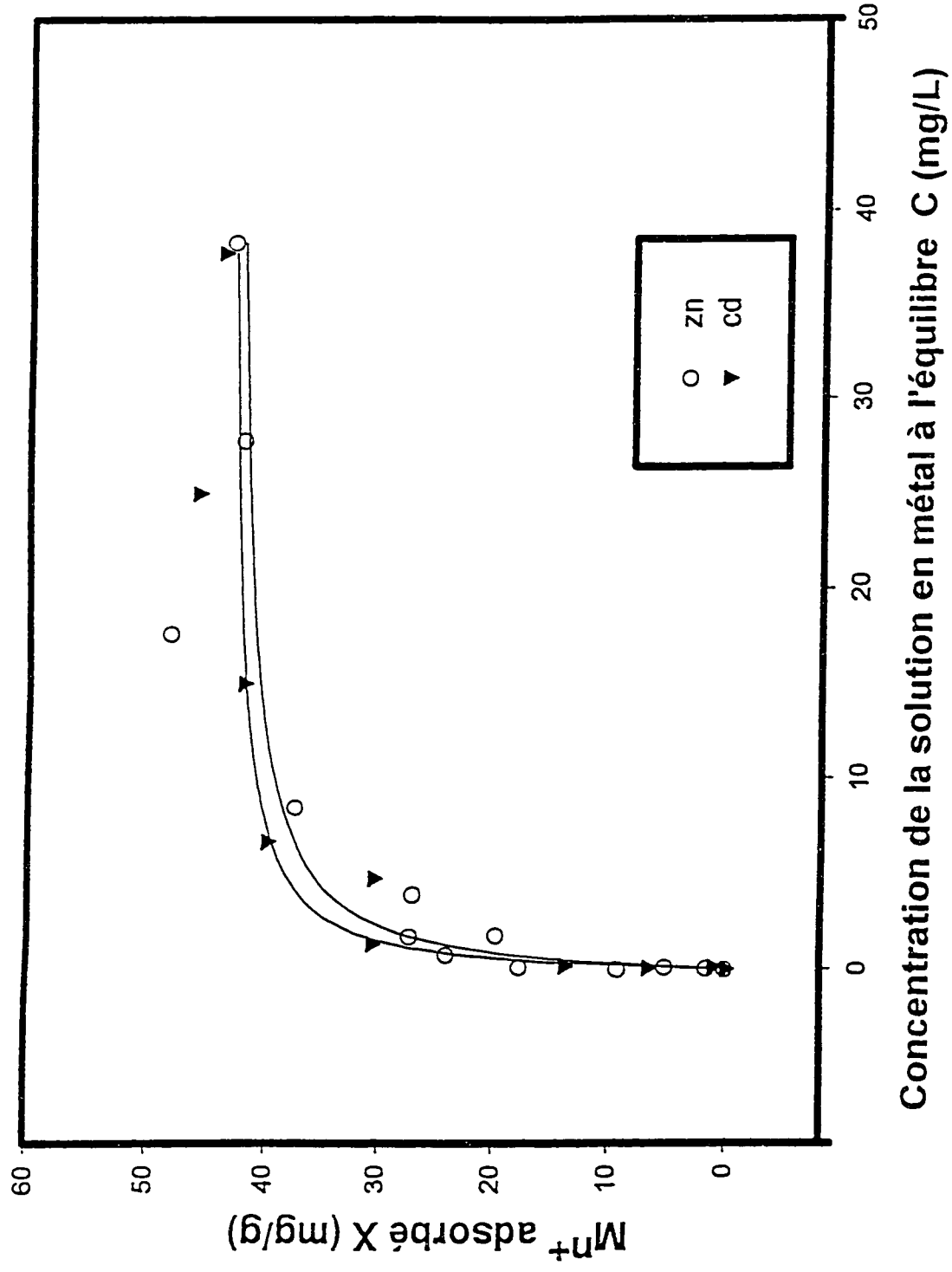


Fig. 79: Isothermes d'adsorption de type Langmuir dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption par la SH-SWy-1 de Zn^{2+} et de Cd^{2+} .

Tableau 25: Adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par la SH-SHCa-1

	C_0 (mg/L)	C (mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
Cu	0.069	0.005	0.0032	0.32
	1.04	0.016	0.051	5.1
	2.68	1.39	0.064	6.4
	3.01	1.52	0.076	7.6
	6.56	3.52	0.152	15.2
	<u>6.57</u>	<u>4.54</u>	<u>0.101</u>	<u>10.1</u>
	7.58	5.32	0.11	11.3
	14.07	10.61	0.17	17
	22.43	18.41	0.201	20.1
	30.83	27.62	0.1605	16.05
	41.40	36.47	0.25	25
Zn	0.358	0.053	0.015	1.5
	1.85	0.083	0.088	8.5
	3.65	0.83	0.885	8.85
	5.71	0.67	0.252	25.2
	5.48	1.16	0.212	21.2
	<u>7.14</u>	<u>2.11</u>	<u>0.251</u>	<u>25.1</u>
	9.26	3.01	0.313	31.3
	15.91	9.1	0.340	34.0
	36.19	29.84	0.32	32
	46.84	40.31	0.33	33
	Cd	0.234	0.023	0.0105
1.41		0.147	0.063	6.3
2.91		0.24	0.134	13.4
<u>7.43</u>		<u>1.53</u>	<u>0.29</u>	<u>29</u>
10.82		5.57	0.26	26
14.51		7.96	0.327	32.7
23.67		14.58	0.45	45
34.19		25.97	0.411	41.1
46.42		37.55	0.443	44.3

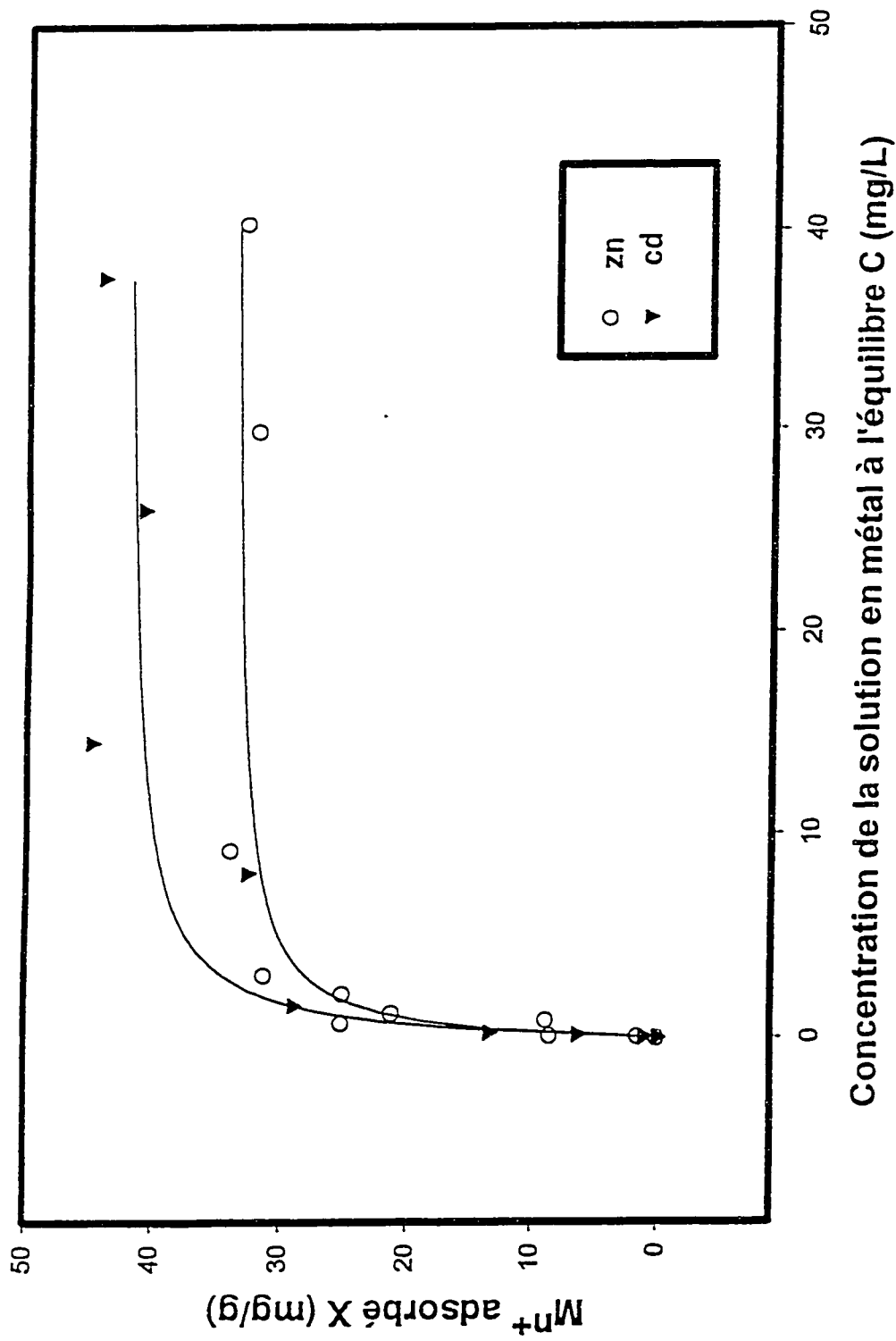


Fig. 80: Isothermes d'adsorption de type Langmuir dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption par la SH-SHCa-1 de Zn^{2+} et de Cd^{2+} .

Tableau 26: Adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par la SH-SCa-3

	$C_i(\text{mg/L})$	$C(\text{mg/L})$	M^{n+} adsorbé(mg)	$X(\text{mg/g})$
Cu	0.069	0.005	0.0032	0.32
	2.68	0.11	0.13	13
	3.69	1.28	0.121	12.1
	<u>6.57</u>	<u>3.37</u>	<u>0.16</u>	<u>16</u>
	7.58	4.51	0.15	15.3
	22.43	14.47	0.40	40
	30.83	22.20	0.431	43.1
	41.40	33.12	0.414	41.4
Zn	0.358	0.005	0.018	1.8
	1.85	0.16	0.084	8.4
	3.65	0.70	0.15	15
	5.48	0.33	0.257	25.7
	5.71	0.95	0.24	24
	<u>7.14</u>	<u>0.19</u>	<u>0.35</u>	<u>35</u>
	15.91	3.67	0.612	61.2
	27.26	13.10	0.71	71
	36.19	22.04	0.71	71
	46.84	34.93	0.595	59.5
Cd	0.234	0.028	0.0103	1.03
	1.41	0.024	0.070	7.0
	2.91	0.11	0.14	14
	<u>7.43</u>	<u>0.26</u>	<u>0.36</u>	<u>36</u>
	10.82	1.74	0.454	45.4
	14.5	1.45	0.653	65.3
	23.67	9.62	0.702	70.2
	34.19	19.39	0.74	74
	46.42	31.2	0.76	76

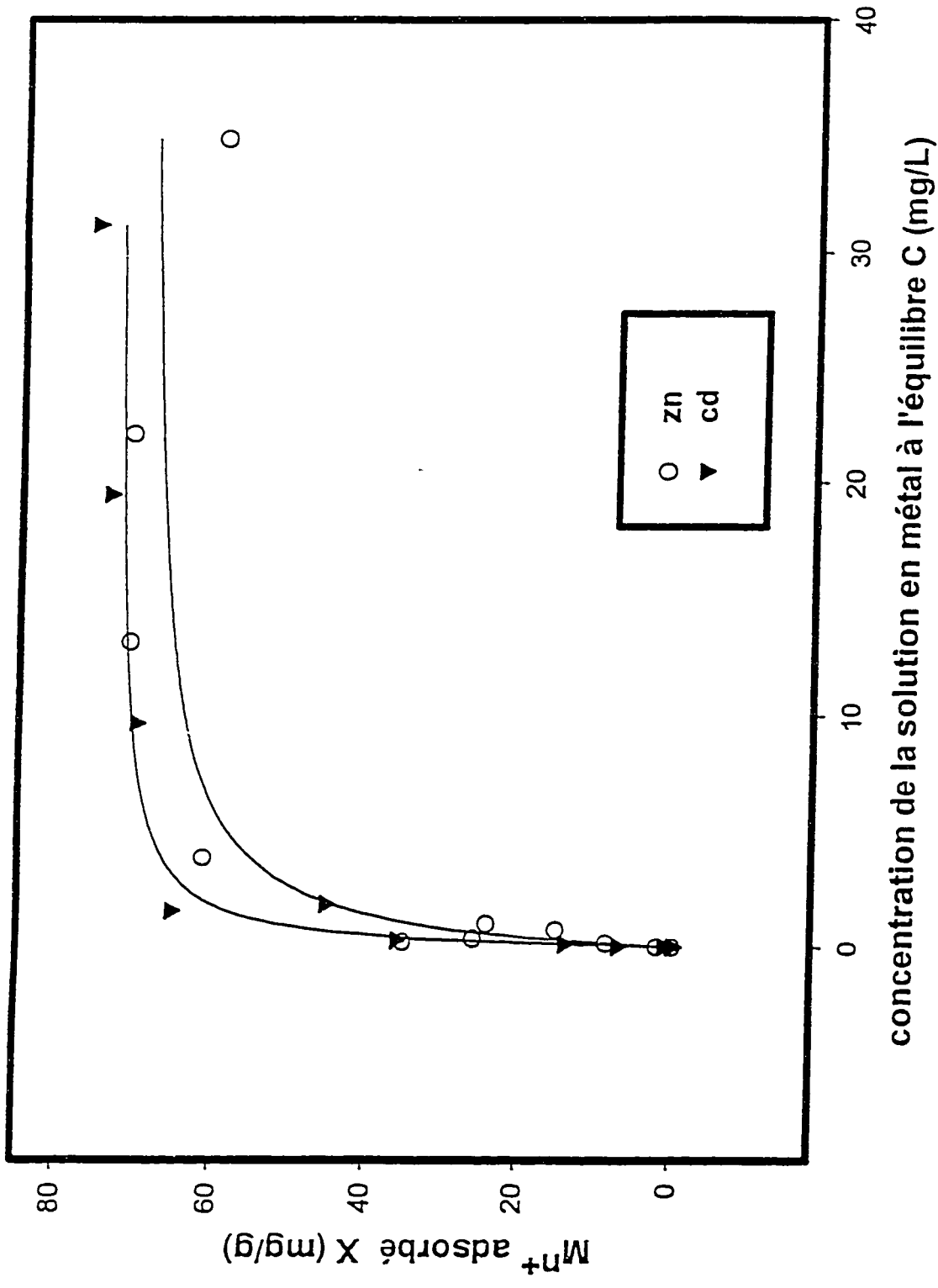
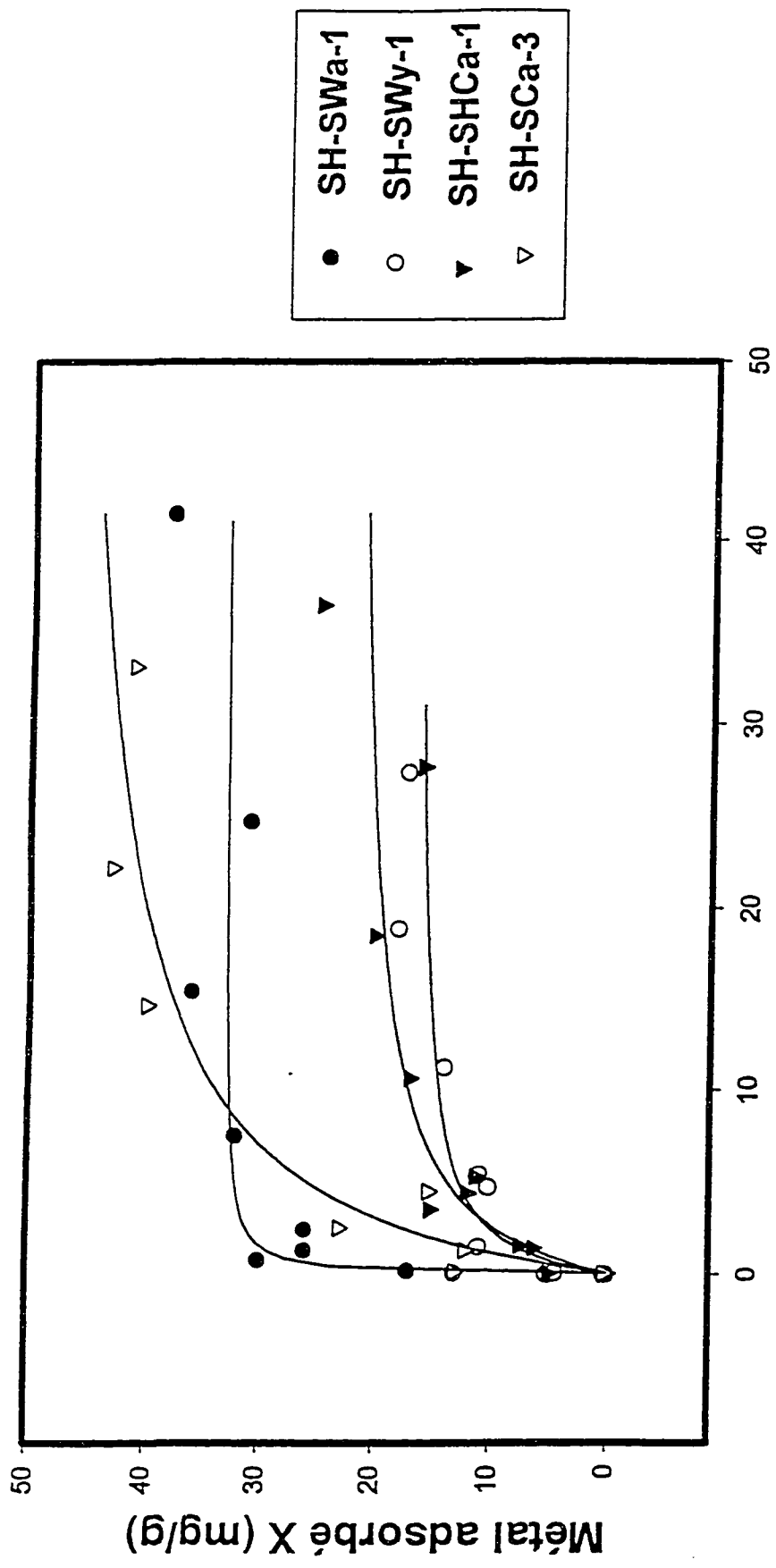


Fig. 81: Isothermes d'adsorption de type Langmuir dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption par la SH-SCa-3 de Zn^{2+} et de Cd^{2+} .



Concentration de la solution en métal à l'équilibre C (mg/L)

Fig. 82 : Isothermes d'adsorption de type Langmuir dérivées des valeurs expérimentales obtenues de l'adsorption de Cu²⁺ par les SH-argiles.

Tableau 27: Capacités maximales d'adsorption (X_m) des adsorbants thiolés, dérivés des isothermes de Langmuir. Les valeurs entre () sont en mmoles/g d'adsorbants.

	SH-SWa-1	SH-SWy-1	SH-SHCa-1	SH-SCa-3
X_m (mg/g)	Cu			
	33 (0.52)	17 (0.27)	23 (0.36)	49 (0.71)
	Zn			
	47 (0.72)	43 (0.27)	34 (0.36)	70 (1.07)
	Cd			
	60 (0.53)	44 (0.39)	43 (0.38)	74 (0.66)

4.5.1.2 Adsorption comparée des argiles sodiques et thiolées

Les résultats de ce test sont consignés au tableau 28 (Na-argiles) et ceux relatifs aux SH-argiles pour des concentrations similaires (en soulignés), dans les tableaux 23 (SH-SWa-1), 24 (SH-SWy-1), 25 (SH-SHCa-1) et 26 (SH-SCa-3).

Cette expérience constitue le test à blanc de celui de l'adsorption des différents cations par les argiles thiolées (SH-argiles). La comparaison de la capacité maximale d'adsorption entre les Na-argiles et SH-argiles nous permettra de mettre en évidence la nature de l'adsorption et les types de matériaux en présence. En effet la représentation graphique des données pour le Zn^{2+} et Cd^{2+} à la figure 83, montre clairement que la capacité d'adsorption des SH-argiles est nettement supérieure à celle des Na-argiles parentes. Ceci nous montre que le processus d'adsorption des Na-argiles est différent de celui des SH-argiles, et que les deux matériaux sont différents. Dans le cas des Na-argiles, nous avons un simple échange cationique entre le Na^+ et les cations divalents Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} . Cet échange est limité par la CEC des argiles qui est inférieure ou égale à 120 meq/100g d'argile [20]. Cependant dans le cas des SH-argiles nous avons une adsorption spécifique [141] (chélation) des cations qui dépend aussi du nombre de site d'adsorption (groupement fonctionnel SH) dont la moyenne ici, est de un métal pour quatre SH (1/4).

Dans le cas de l'adsorption de Cu^{2+} , nous avons noté que l'adsorption par les SH-argiles était inférieure à celle des Na-argiles (tableau, 28 et 23-26). Ceci à cause du pH de mélange qui varie en fonction du type de cation: Cu: pH = 4.5-5.5 pour les Na-argiles et pH = 4.5-3.5 pour SH-argiles. Nous pouvons donc conclure que l'adsorption dépend de la nature du matériau et donc du type de processus d'adsorption impliqué, et du pH de mélange.

Tableau 28: Adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par les Na-argiles

Cu				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
NaNG-1	6.50	1.78	0.236	23.6
NaSWa-1		3.81	0.134	13.4
Na-SW γ -1		3.61	0.144	14.3
Na-SHCa-1		1.62	0.244	24.4
Na-SCa-3		3.20	0.165	16.5
Zn				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
NaNG-1	7.14	3.28	0.192	19.23
NaSWa-1		3.02	0.205	20.53
NaSW γ -1		4.73	0.120	12.01
NaSHCa-1		2.98	0.207	21
NaSCa-3		2.53	0.230	23
Cd				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
NaNG-1	7.07	4.82	0.112	11.2
NaSWa-1		5.88	0.059	5.93
NaSW γ -1		4.77	0.118	11.85
NaSHCa-1		3.72	0.167	16.75
NaSCa-3		4.25	0.141	14.1

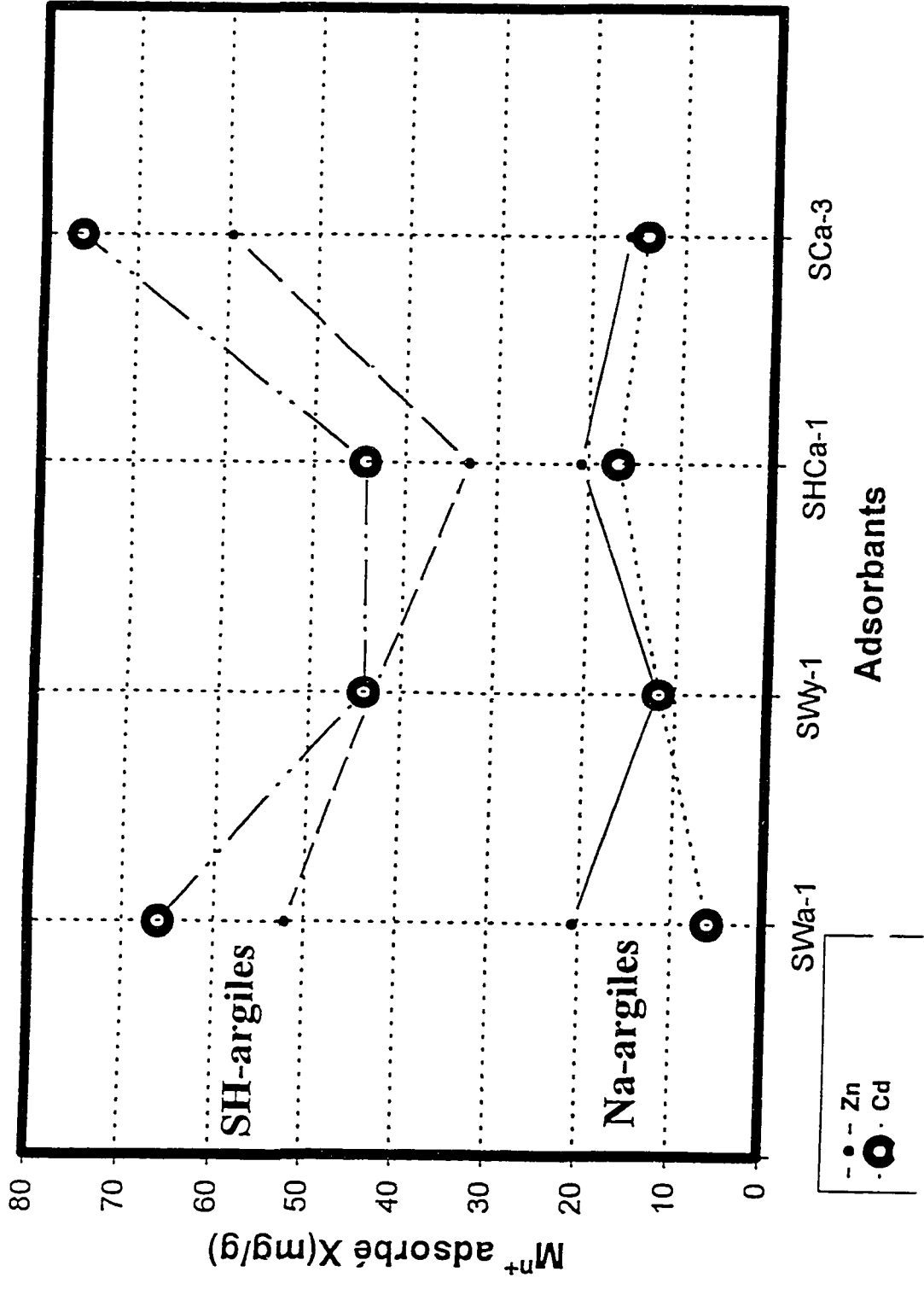


Fig. 83: Adsorption comparée de Zn²⁺ et de Cd²⁺ par les Na-argiles et les SH-argiles.

4.5.1.3 Adsorption comparée de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par l'hématite, les argiles intercalées par le fer, et leurs correspondants étançonnées (350 °C/3h et 600 °C/3h).

Les résultats de l'adsorption des différents cations par les argiles intercalées par le fer (III) et de leurs homologues étançonnées, ainsi que par l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pure commerciale, sont consignés au tableau 29, et la représentation graphique des données à la figure 84. Notons que le but de cette étude est de comparer la capacité d'adsorption de ces différents types d'adsorbants. Plus particulièrement de comparer l'adsorption des cations par l'hématite pure avec celle formée dans les argiles intercalées par le fer sous l'effet de la calcination (figures 48 (p. 211), 49 (p. 212), et 55 (p. 222), 56 (p. 223).

Le tableau 29 et la figure 84 montrent que l'adsorption des différents cations dépend du type d'adsorbant en présence. En général nous constatons que le Cd est mieux adsorbé que le Zn et le Cu. Notons que le pH des mélanges du Cu est très inférieur à celui du Zn et du Cd comme vu précédemment. C'est ce qui explique sans doute sa faible adsorption. De manière générale la capacité d'adsorption augmente dans le sens suivant:

Hématite pure \leq argiles intercalées par le fer (25 °C) < argiles étançonnées à 350 °C < argiles étançonnées à 600 °C.

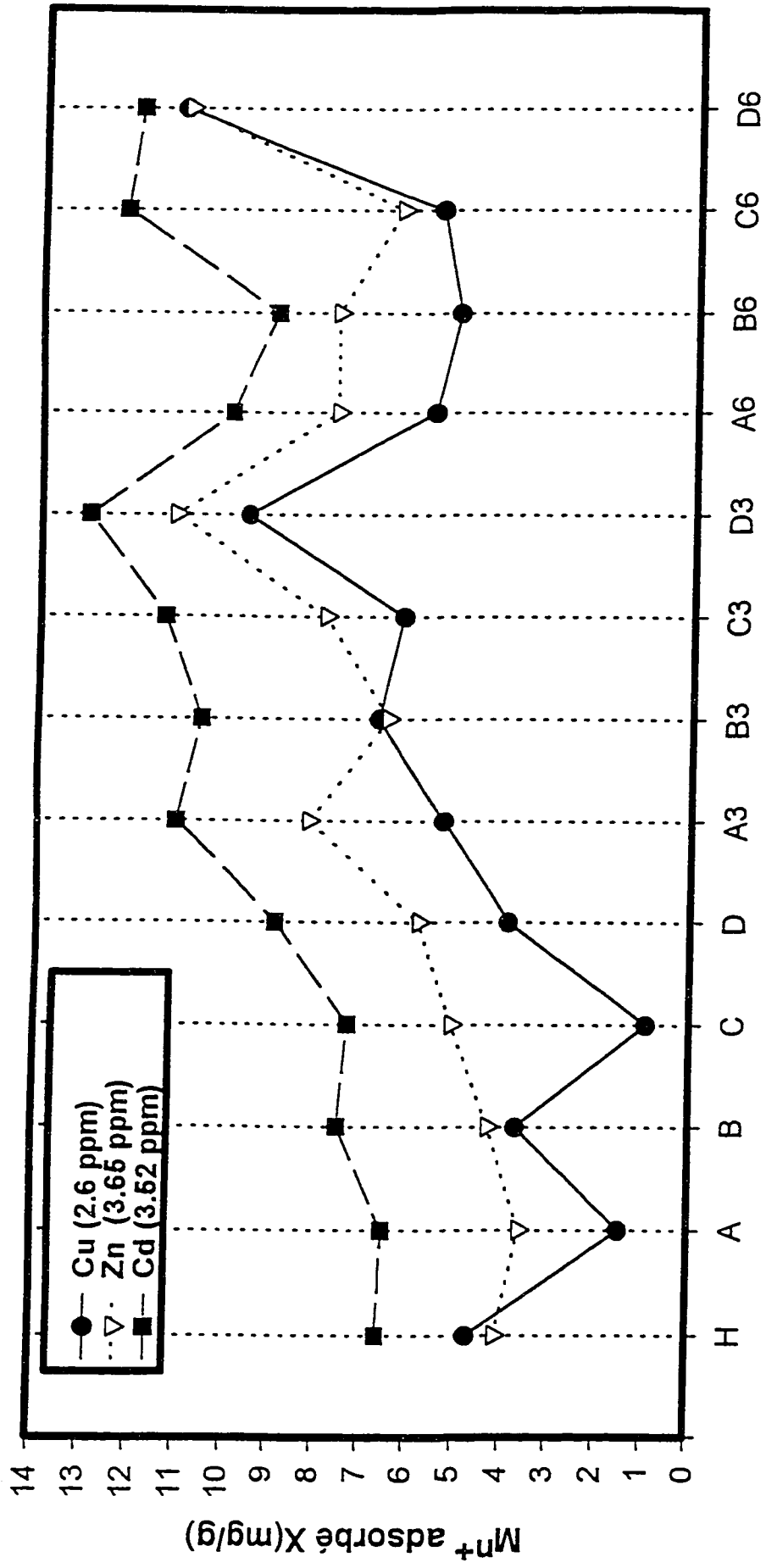
Cette tendance s'explique par le fait que l'hématite pure est un oxyde de fer comparable aux oligomères ferriques intercalés dans les argiles. Dans les oxo-hydroxyde de fer (figures 14 (p. 62) et 15 (p. 64)), ce sont les groupements hydroxyles de surface qui jouent le rôle de ligands en fonction du pH du milieu (le pH de leur mélange est similaire). C'est ce qui explique qu'il n'y a pas une grande différence d'adsorption entre ces deux matériaux. Néanmoins la légère adsorption par les argiles intercalées (25 °C) par rapport à l'hématite est due sans doute à la phase argileuse.

La calcination à 350 °C des argiles intercalées entraîne leur déhydroxylation partielle conduisant ultérieurement à la formation de piliers d'hématite (figures 48 (p. 211), 49 (p. 212), 55 (p. 222) et 56 (p. 223)). Cette calcination confère à l'argile une structure micro-mésoporeuse et une grande surface spécifique (tableau 18, p. 232), grâce aux piliers d'hématite (tableau 16, p. 206). C'est ce qui explique l'augmentation de l'adsorption chez les argiles étançonnées par rapport aux intercalées et à l'hématite pure. Contrairement, à 600 °C, les argiles sont complètement déhydroxylées et perdent leur structure lamellaire dans le cas de la NG-1 et de la SWa-1 (fig. 48, p. 211) pour ne donner qu'une phase prédominante d'hématite avec une surface spécifique très petite. La capacité d'adsorption diminue alors drastiquement pour les argiles riches en fer. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ruan et Col. [195] sur l'adsorption du phosphate par la goéthite avant et après sa transformation en hématite par calcination.

Tableau 29: Adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par l'hématite pure, les argiles intercalées par le fer et par leurs correspondants calcinées respectivement à 350 et à 600 °C/3h.

	Cu C_i (2.6 mg/L)			Zn C_i (3.65 mg/L)			Cd C_i (3.52 mg/L)		
	C(mg/L)	M^{n+} ads.	X(mg/g)	C(mg/L)	M^{n+} ads.	X(mg/g)	C(mg/L)	M^{n+} ads.	X(mg/g)
Fe_2O_3	1.635	0.047	4.7	2.84	0.041	4.1	2.21	0.066	6.6
NG-1-I	2.27	0.015	1.5	2.93	0.036	3.6	2.22	0.065	6.5
SWa-1-I	1.83	0.037	3.7	2.79	0.043	4.3	2.03	0.075	7.5
SWy-1-I	2.39	0.0094	0.94	2.64	0.051	5.1	2.07	0.073	7.3
SHCa-1-I	1.79	0.039	3.9	2.49	0.058	5.8	1.74	0.089	8.9
A_{350}	1.42	0.053	5.3	2.02	0.082	8.2	1.31	0.111	11.1
B_{350}	1.24	0.067	6.7	2.35	0.065	6.5	1.39	0.106	10.6
C_{350}	1.34	0.062	6.2	2.07	0.079	7.9	1.24	0.114	11.4
D_{350}	0.66	0.096	9.6	1.42	0.112	11.2	0.92	0.130	13.0
A_{600}	1.46	0.056	5.6	2.11	0.077	7.7	1.52	0.100	10.0
B_{600}	1.55	0.051	5.1	2.12	0.077	7.7	1.72	0.09	9.0
C_{600}	1.49	0.055	5.5	2.4	0.063	6.34	1.06	0.123	12.3
D_{600}	0.36	0.11	11.1	1.46	0.110	11.0	1.12	0.120	12.0

N.B: A = NG-1, B = SWa-1, C = SWy-1, D = SHCa-1. Leurs homologues calcinés (étançonnés) à 350 °C et à 600 °C sont représentés par leur lettre respective avec en indice la température de calcination.



Types d'adsorbants

H= Hematite, A - D= Argiles intercalées par le fer (A= NG-1, B= SWa-1, C= SWy-1, D= SHCa-1),
 A3 - D3 = Argiles intercalées, calcinées à 350 °C/3h.
 A6 - D6 = Argiles intercalées, calcinées à 600 °C/3h.

Fig. 84: Adsorption comparée de Cu²⁺, Zn²⁺ et de Cd²⁺ par l'hématite pure, les argiles intercalées par le fer, et par leurs correspondants calcinées à 350 °C/3H et à 600 °C/3H.

4.5.2 Etude de l'effet de la masse des adsorbants thiolés sur l'adsorption des cations

Les résultats concomitants à cette étude sont confinés au tableau 30. Les rapports des capacités d'adsorption X_{20}/X_{10} (rapport de la capacité d'adsorption relative à l'utilisation de 20 mg et de 10 mg d'adsorbant) est proche ou égale à 1. Ceci prouve que l'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Notons que ces résultats supportent la reproductibilité sinon la fiabilité des résultats de nos analyses précédentes.

Tableau 30: Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et de Cd^{2+} par les SH-Argiles

Cu				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X_{20}/X_{10} (mg/g)
SH-SWa-1	41.40 41	33.86 28.24	0.377 0.632	0.8
SH-SWy-1		36.52 28.52	0.244 0.618	1.2
SH-SHCa-1		36.47 31.60	0.25 0.464	0.9
SH-SCa-3		33.12 31.60	0.414 0.464	0.6
Zn				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X_{10}/X_{20} (mg/g)
SH-SWa-1	46.84 47	36.49 28.24	0.52 0.94	0.9
SH-SWy-1		38.27 31.57	0.43 0.77	0.9
SH-SHCa-1		40.31 32.79	0.33 0.71	1.1
SH-SCa-3		34.93 18.49	0.59 1.42	1.2
Cd				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X_{10}/X_{20} (mg/g)
SH-SWa-1	46.42 40.05	33.23 17.02	0.659 1.151	0.9
SH-SWy-1		37.70 25.27	0.436 0.739	0.85
SH-SHCa-1		37.55 25.32	0.443 0.736	0.83
SH-SCa-3		21.68 8.15	1.237 1.595	0.6

N.B.: Les valeurs en gras correspondent aux tests faits avec 20 mg d'argile.

4.5.3 Affinité adsorptive des cations vis-à-vis des argiles thiolées dans le mélange ternaire.

Dans cette étude notre objectif est de montrer l'influence de la présence simultanée des cations sur leur adsorption individuelle par les adsorbants thiolés. Les résultats de cette expérience sont consignés au tableau 31 et la représentation graphique à la figure 85. Il ressort clairement de cette figure que le Cu^{2+} qui était le cation le moins adsorbé par les SH-argiles devient le mieux adsorbé en présence du Zn^{2+} et du Cd^{2+} .

L'explication probable à cette différence dans l'adsorption de ces cations est sans doute le pH du mélange (figure 86). En effet le pH du mélange ternaire relevé après équilibre est égal ou inférieur au pH de la solution mère de Cu^{2+} seul (pH = 4.24), ce qui correspond au condition d'adsorption de ce cation. Le pH du mélange ternaire initial de Cu, Zn et de Cd est de 4.61, et celui du même mélange en présence de SH-SWa-1, SH-SWy-1, SHCa-1 et de SH-SCa-3 est respectivement de 4.24, 3.09, 3.29 et de 2.90. Ces valeurs de pH sont acide et légèrement inférieures à celui de la solution de mère de Cu (fig. 86). Cependant le pH des solutions mères de Zn et de Cd est nettement au dessus de ces valeurs de pH.

Notons que le pH des solutions de même concentration (tableau 29, 30, 31, et 32) en Zn et en Cd où à lieu l'adsorption de ces cations est supérieure aux pH relevés dans les solutions de mélange (figure 86), et l'évolution des différentes courbes est indicative de l'ampleur de l'adsorption.

Tableau 31: Test de l'affinité adsorptive de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} vis-à-vis des SH-Argiles

Condition: 10 mg d'adsorbant/15 mL (V_0) de solution de mélange respective à 41, 47, et 40.05 ppm (C_0) de Cu, Zn et de Cd. Agitation vigoureuse pendant 5 heures suivie d'une agitation lente pendant 19 heures. $C_i = C_0 \times V_0 / \Sigma V_T$ ($V_T = 45$ mL). Les valeurs de C_i données dans le tableau sont celles déterminées par ICP.

Cu				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
SH-SWa-1	12.67	7.67	0.075	7.5
SH-SWy-1		7.57	0.0765	7.65
SH-SHCa-1		9.10	0.0530	5.3
SH-SCa-3		10.20	0.0370	3.7
Zn				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
SH-SWa-1	15.61	13.24	0.0355	3.55
SH-SWy-1		15.44	0.0025	0.25
SH-SHCa-1		14.21	0.021	2.1
SH-SCa-3		14.69	0.0138	1.4
Cd				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
SH-SWa-1	13.08	11.39	0.0253	2.5
SH-SWy-1		13.16	0.0012	0.12
SH-SHCa-1		12.16	0.0138	1.4
SH-SCa-3		12.7	0.019	1.9

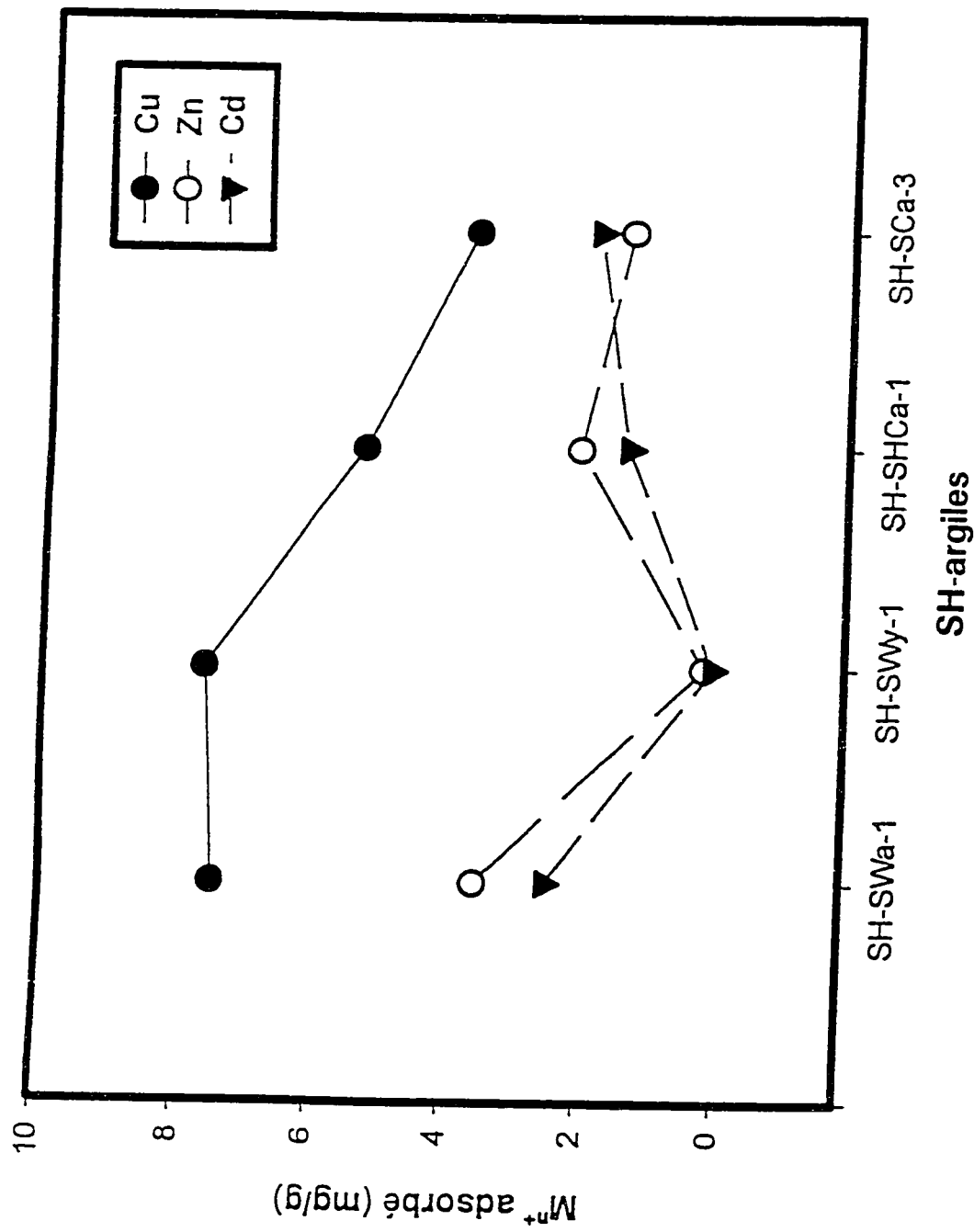
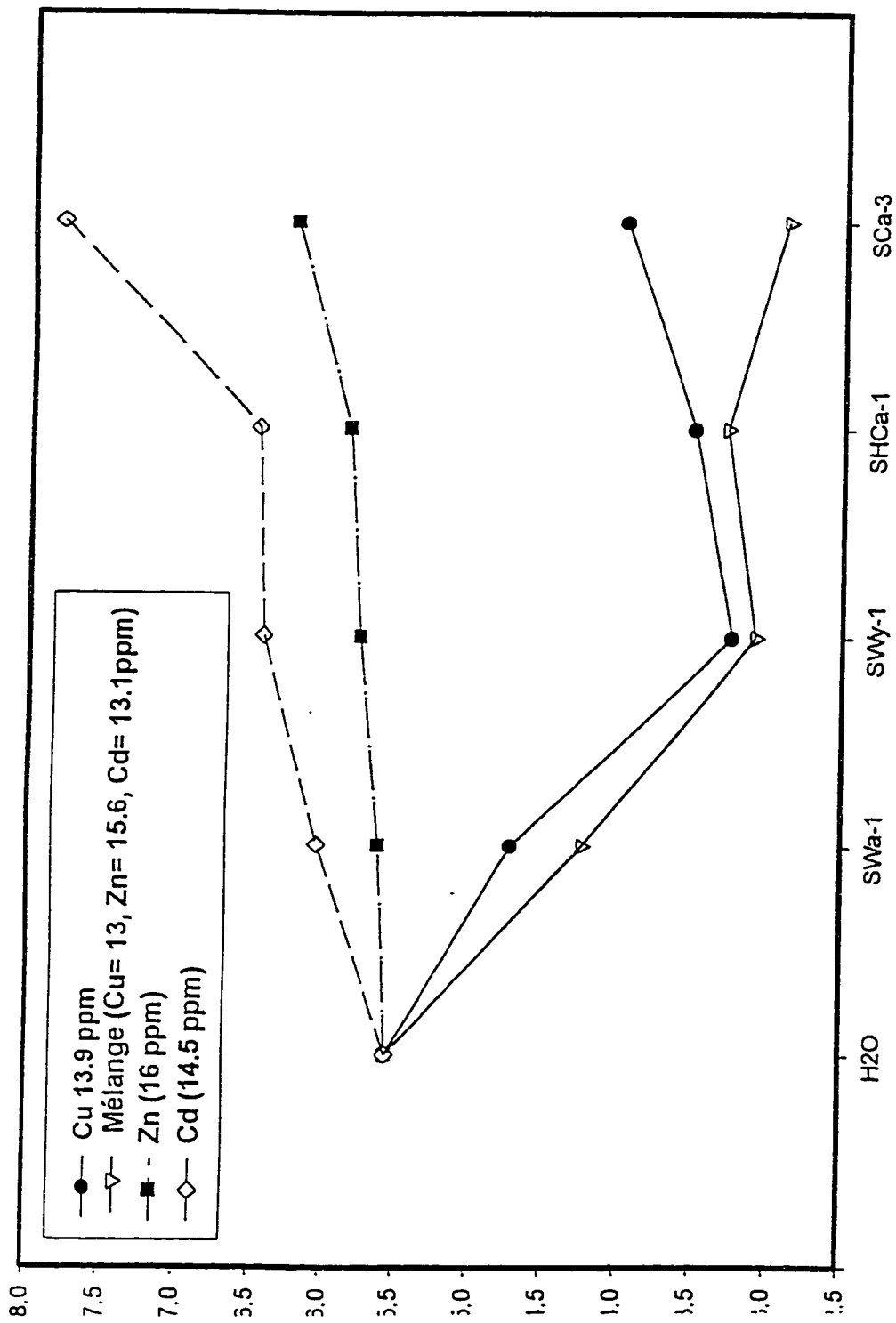


Fig. 85: Affinité adsorptive de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} vis-à-vis des différentes SH-argiles dans le mélange ternaire.



Solutions des SH-argilles-Mⁿ⁺

Fig. 86: Evolution du pH de la solution du mélange ternaire en présence des SH-argiles, par rapport à celui des solutions individuelles des différents cations en présence des mêmes adsorbants.

4.5.4 Effet de la régénération sur la capacité d'adsorption des adsorbants d'argiles thiolées.

Les résultats du tableau 32 (analyse par XRF) montrent que tous les adsorbants ont été effectivement saturés par Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} et que leur désorption est aussi totale (traitement à l'HCl). La désorption montre bien que la régénération s'est opérée par simple échange cationique entre Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et H^+ (HCl). Ce traitement acide semble ne pas avoir affecté la teneur en Si, Al, Fe des argiles (tableau 21c, p. 272), alors que dépendamment des solutions des différents cations et du type d'adsorbant, la teneur en S semble être seulement légèrement affectée.

Les résultats (analyse par ICP) des tests d'adsorption après régénération des SH-argiles, sont consignés au tableau 33. Nous pouvons y constater la réadsorption effective des cations. Seulement, nous constatons en générale que la réadsorption s'est effectuée à 50 % de la capacité réelle des adsorbants. Ceci est sans doute due à l'effet de la régénération par traitement acide qui induit la protonation de certains autres sites d'adsorption autres que les sites soufrés. Ces sites deviennent alors non disponibles pour l'adsorption. La légère diminution de la teneur en S est aussi un facteur de cette diminution de la capacité d'adsorption.

Tableau 32: Résultats (en moles) de l'analyse par XRF des adsorbants saturés des différents métaux lourds, et après leur régénération par traitement à l'HCl 0.1N.

	Si	Al	Fe	Cl	S	Cu	Zn	Cd
SWa-1SCu	1.50	-	0.30	-	0.22	0.13		
HCl	1.51	-	0.24	-	0.22	0		
SWy-1SCu	1.36	0.14	0.06	-	0.31	0.10		
HCl	1.36	0.14	0.07	-	0.31	0		
SHCa-1SCu	1.42	-	0.016	-	0.49	0.10		
HCl	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
SCa-3SCu	1.45	-	-	-	0.65	0.28		
HCl	1.45	-	-	-	0.65	0		
SWa-1SZn	1.51	-	0.35	-	0.15		0.18	
HCl	1.51	-	0.26	-	0.15		0	
SWy-1SZn	1.41	-	0.05	-	0.31		0.24	
HCl	ND	ND	ND	ND	ND		ND	
SHCa-1SZn	1.42	-	0.016	-	0.50		0.16	
HCl	1.42	-	0.010	-	0.50		0	
SCa-3SZn	1.50	-	-	-	0.59		0.36	
HCl	1.50	-	-	-	0.59		0	
SWa-1SCd	1.42	-	0.35	-	0.24			0.10
HCl	1.51	-	0.31	-	0.24			0
SWy-1SCd	1.30	0.16	0.05	-	0.31			0.030
HCl	1.30	0.16	0.06	-	0.31			0
SHCa-1SCd	1.42	-	0.015	-	0.50			0.023
HCl	1.42	-	0.015	-	0.50			0
SCa-3SCd	1.47	-	-	-	ND			0.040
HCl	ND	ND	ND	ND	ND			ND

Tableau 33: Adsorption de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} par les adsorbants thiolés régénérés à l'aide du traitement alterné à l'HCl 1N et 0.1 N. Analyse par ICP.

Cu				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
SH-SWa-1	7.25 <u>7.63</u>	4.63	0.13	<u>13.1</u> 26
SH-SWy-1		4.45	0.14	14 <u>11</u>
SH-SHCa-1		nd	nd	nd
SH-SCa-3		6.72*	0.03	<u>7.36</u> <u>15.3</u>
Zn				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X(mg/g)
SH-SWa-1	7.69 <u>7.14</u>	nd	nd	nd
SH-SWy-1		6.13	0.078	<u>7.8</u> <u>27.2</u>
SH-SHCa-1		nd	nd	nd
SH-SCa-3		nd	nd	nd
Cd				
	C_i (mg/L)	C(mg/L)	M^{n+} adsorbé(mg)	X (mg/g)
SH-SWa-1	7.35 <u>7.43</u>	3.85	0.175	<u>17.5</u> <u>37</u>
SH-SWy-1		3.95	0.17	17 <u>31</u>
SH-SHCa-1		nd	nd	nd
SH-SCa-3		nd	nd	nd

N.B.: - * test avec 0.0036 g d'adsorbant .

- En gras soulignés, les résultats des tests avec les adsorbants non régénérés.

4.5.5 Conclusion

Nous pouvons dire à la lumière de ces résultats que de nouveaux types d'adsorbants argileux de nature smectitite ont été préparés par échange cationique, intercalation et étançonnage, et par greffage covalent d'alkoxysilane de leur espace interlamellaire. Tous les matériaux obtenus ont été caractérisés et sont des adsorbants potentiels de cations divalents de métaux lourds. La capacité maximale d'adsorption a été obtenue avec les argiles thiolées (SH-argiles). L'adsorption de Cu par les argiles sodiques est plus importante que les argiles thiolées à cause du pH de leur solution.

Tous les adsorbants thiolés après régénération ont une capacité d'adsorption généralement égale à 50% de la capacité avant régénération. L'adsorption spécifique du Cu^{2+} dans le mélange ternaire par rapport au Zn^{2+} et au Cd^{2+} par les SH-argiles est due au pH de la solution de mélange qui est proche de celle de la solution mère de Cu. En effet le potentiel ionique de Cu^{2+} étant plus élevé que celui de Zn^{2+} et de Cd^{2+} , fait qu'il s'hydrolyse plus facilement, rendant la solution de mélange beaucoup plus acide [141, p. 12].

4.6 CONCLUSIONS GENERALES

L'étude faite dans cette thèse comprend trois articulations de recherche. La première a consisté à purifier les argiles et à les caractériser. La seconde à les modifier de manière physico-chimique par échange cationique, intercalation, étançonnage et greffage covalent de leur espace interlamellaire et à les caractériser. Enfin, la troisième à les utiliser comme catalyseurs pour l'hydratation des oléfines, réducteurs de NO_x , et comme adsorbants de métaux lourds divalents en solution aqueuse. Nous présentons ici brièvement l'ensemble des résultats afférents à ces articulations.

1. PURIFICATION ET CARACTERISATION DES ARGILES

Les spectres DRX obtenus ainsi que les résultats de l'ATG/ATD et de la SM ont témoigné de la bonne purification des argiles par l'absence de toutes impuretés de matière organique, de CaCO_3 , de quartz et d'oxyde de fer (pour les argiles ferrugineuses). L'espacement basal d_{001} est de l'ordre de 12.5 Å pour les Na-argiles avec un rétrécissement de l'ordre de 74 % sous l'effet de la calcination à 300°C/3h. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [1, 14, 22].

Les pertes de masse dans les Na-argiles s'expriment par deux endothermes qui sont attribuables aux départs de l'eau physisorbée et de constitution. La stabilité des Na-argiles croît selon l'ordre suivant: NG-1 < SWa-1 < SWy-1 < SHCa-1. Cet ordre est due à l'énergie de vibration des unités OH qui est fonction de la nature des cations octaédriques immédiats des sites hydroxyls. Ainsi, l'interaction entre les cations octaédriques et les oxygènes détermine la force de liaison O-H, qui est faible dans le

cas où ces cations sont des ions fer.

Les observations macroscopiques et la SM ont montré que le changement de couleur dans la NG-1 était fonction du mode de séchage, la forme sodique de l'argile, la teneur en fer et sans doute de la granulométrie ou la texture de l'argile. Ce résultat est contraire à celui rapporté par Komadel et Col. [38]. Particulièrement la SM de la Na-NG-1 a montrée que le fer est uniquement dans l'état d'oxydation III et en site tétraédrique.

2. MODIFICATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ARGILES

Echange cationique et intercalation

Il a été montré que l'échange cationique au fer (III) était fonction de la CEC des différentes argiles, et qu'elle était sans effet sur la cristallinité et la stabilité thermique des argiles pauvres en fer (SWy-1, SHCa-1). Cependant, un léger effet sur la cristallinité et la stabilité thermique des argiles riches en fer (NG-1, SWa-1) a été observé. L'intercalation a été trouvée dépendante de l'expansibilité des structures des argiles, qui augmente des nontronites (argiles dioctaédriques riches en fer), à la montmorillonite SWy-1 (argile dioctaédrique moins riche en fer), et à l'hectorite SHCa-1 (argile trioctaédrique pauvre en fer). La procédure de l'intercalation a eu un effet très drastique à la fois sur la cristallinité et la stabilité des argiles, mais surtout sur les nontronites. Une impureté de phase de goéthite a été observée à cause du lessivage partiel du fer structural qui perturbe le rapport molaire OH^-/Fe .

La température de transition de phase à l'hématite, preuve de la formation des piliers d'oxydes de fer interlamellaires, a été déterminée par TGA/DTA égale à 350 °C, pour toutes les argiles modifiées. L'amplitude de la formation des phases d'oxyhydroxyde et d'oxyde de fer dans les deux processus de modifications est fonction de la teneur en fer structural initial des argiles et de la composition de la solution ferrique. En effet l'importance de la composition de la solution sur la cristallinité et la structure des argiles intercalées a été bien démontrée par le vieillissement de la solution étançonnante, qui permet la décantation graduelle des espèces polymériques en fonction de leur poids moléculaire. Ceci fait varier la composition de la solution surnageante, et lorsqu'utilisée ultérieurement pour l'intercalation, on a une réduction de phase de goéthite et une restauration progressive du pic 004. Ainsi, nous avons pu déduire que le phénomène de la délamination des argiles intercalées par le fer (III) est dépendante de la teneur initiale en fer de l'argile et de la composition de la solution intercalante dans nos conditions expérimentales.

L'étude de l'étançonnage de la nontronite NG-1 par une solution 0.1 M de zirconium, a montré que l'effet de la température conjugué au mode de séchage des Na-argiles permettait d'avoir des matériaux de meilleure cristallinité. Le vieillissement de la même solution pendant quatre jours a donné un bien meilleur résultat à cause d'une polymérisation plus complète conduisant à des espèces ferriques plus homogènes.

Greffage covalent et fonctionnalisation

De nouveaux types d'adsorbants argileux de nature smectite ont pu être préparés par greffage covalent d'alkoxysilane dans leur espace interlamellaire. La conjugaison des résultats des différentes techniques (DRX, XRF, SAA, EA, ATG/ATD, et RMN ^{29}Si et ^{13}C) s'est avérée essentielle dans la caractérisation effective de ces matériaux. Malgré la légère perte de cristallinité observée par DRX et RMN, les matériaux obtenus se sont avérés de véritables adsorbants de cations de métaux lourds.

3. TESTS CATALYTIQUE ET D'ADSORPTION

Les argiles modifiées par le fer (III) ont été utilisées comme catalyseurs dans l'hydratation des dérivés de styrène, et réducteurs des oxydes d'azote (NO_x). Seuls les argiles échangées au fer, $\text{Fe}^{3+}\text{SWy-1E}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{NG-1E}$, ont été actives dans l'hydratation des oléfines. La réaction d'hydratation est sensible aux conditions expérimentales, et le rendement optimal a été obtenu en utilisant le THF comme solvant à 120°C avec un rapport substrat/catalyseur = 900/1. Les rendements obtenus ont été de 7%, 4%, les sélectivités de 92%, 95%, et le TON ("turnover number") de 7, 10, respectivement pour le $\text{Fe}^{3+}\text{-SWy-1E}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{NG-1E}$. Cependant, les argiles échangées calcinées à l'air, ainsi que celles étançonnées, ont été inactives.

La réduction du NO_x à $400^\circ\text{C}/6\text{H}$, effectuée avec la nontronite NG-1 échangée ($\text{Fe}^{3+}\text{NG-1E}$) et intercalée ($\text{Fe}^{3+}\text{NG-1I}$) par le fer (III), a donnée de meilleur pourcentage de conversion du NO avec le dernier catalyseur, soit 19.56% contre 14.3% (premier

cycle de réaction) et 25.4% contre 0% (second cycle de réaction). La Na-NG-1 a été inactive, ce qui prouve que le site catalytique n'est pas le fer structural mais plutôt la teneur en fer échangé et intercalé.

Les argiles modifiées par le fer ainsi que les argiles greffées ont été utilisées comme adsorbants de métaux lourds en solution aqueuse. Tous les matériaux se sont avérés de potentiel adsorbants de tels métaux. Néanmoins la capacité d'adsorption maximale a été obtenue avec les argiles thiolées (SH-argiles). L'adsorption de Cu par les argiles sodiques est plus importante que celle des argiles thiolées à cause du pH de leur solution. Tous les adsorbants thiolés après régénération par HCl ont une capacité d'adsorption généralement égale à 50% de la capacité avant régénération. Dans l'adsorption compétitive, l'affinité adsorptive des SH-argiles vis-à-vis de Cu est due au pH de la solution de mélange qui est proche de celle de la solution mère de Cu.

Il ressort clairement de cette thèse, que différentes modifications physico-chimiques des argiles smectitites, permettent d'obtenir de nouveaux matériaux, qui peuvent trouver des applications effectives tant en catalyse, qu'en séparation. Nous pensons avoir contribué à élucider par l'utilisation de techniques de caractérisation diverse, différents aspects de la chimie des argiles, en particuliers leur comportement sous l'effet des modifications physico-chimiques, et leur utilisation pour un environnement viable et durable. Le résumé schématique de cette thèse est présenté à la figure 87.

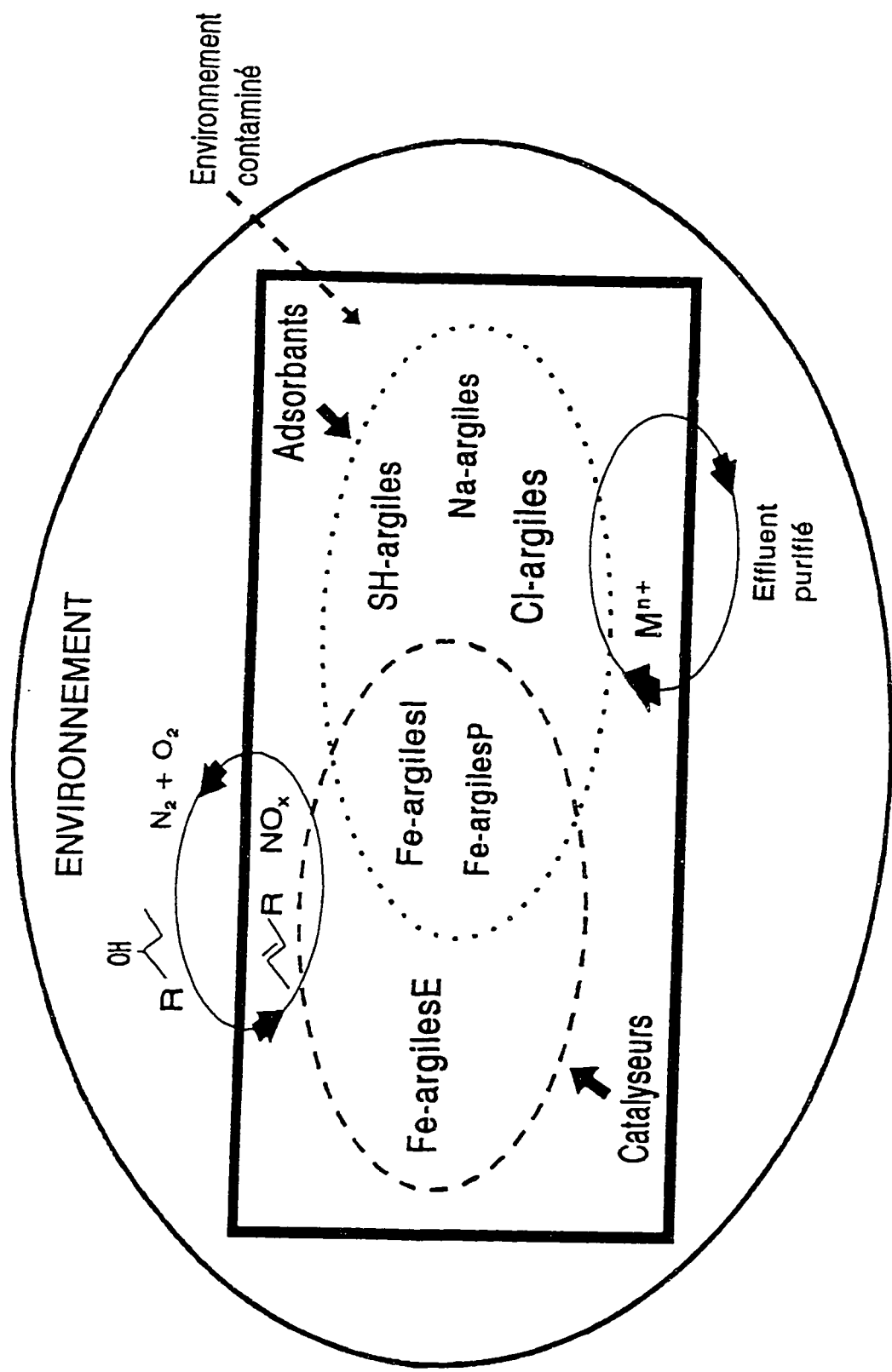


Fig. 87: Applications effectives des argiles, et des argiles modifiées dans cette thèse et leur impact sur l'environnement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bailey, S. W., In *Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification*, Brindley, G. W.; Brown, G. Eds.; Mineralogical Society: London, 1984; pp 1-124.
- [2] Bailey, S. W., In *Reviews in Mineralogy*, vol. 19: *Hydrous Phyllosilicates*, Bailey, S. W., Ed.; Mineralogical Society of America: Washington, 1988, pp 531-553.
- [3] Newman, A. C. D., *Chemistry of Clays and Clays Minerals*, Monograph No. 6, Mineralogical society of America, 1987.
- [4] Ross, C. S.; and Hendricks, S. B., *Mineral of Montmorillonite Group; Their Origin and Relation to Soils and Clays*. U.S. Geol. Survey, 205-B, pp 23-79.
- [5] Güven, N., In *Reviews in Mineralogy*, vol. 19: *Hydrous phyllosilicates*, Bailey, S. W., Ed.; Mineralogical Society of America: Washington, 1988, pp 497-510.
- [6] Hendricks, S. B., *J. Geol.* **1942**, 50, 276-290.
- [7] Abraham, C.; Mrak, K., in *Supramolecular Architecture*, Thomas Bein, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC 1992.
- [8] Bailey, S.W., In *Cristal Structures of Clays Minerals and their X-ray Identification*; Brindley, G.W.; Brown, G., Mineral Society, London 1980.
- [9] Méring, J., *Smectites in Soils Components 2, Inorganic Components*, Giesecking, J.E., Ed., Springer Verlag, New York, **1975**, pp 98-120.
- [10] Grim, R.E. and Kulbicki, G., *Montmorillonite: High Temperature Reaction and Classification*, *The American Mineralogist*, **1961** (Nov.-Dec), 46.
- [11] Marshall, C.E., *Z. Krist*, **1935**, 91, 433-449.
- [12] Maegdefrau, E., and Hoffmann, U., *Z. Krist*, **1937**, 98, 299-323.
- [13] Hendricks, S.B., *J. Geol.* **1942**, 50, 276-290.
- [14] Van-Olphen, H., *An Introduction to Clay and Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1977.

- [15] Eggleton, R.A., *Clay Minerals*, **1977**, 12, 181-194.
- [16] Baron, A.; Bernard, A.; Deloye, F. X.; Louvrier, J.; Millet, J.; Sierra, R.; Struillou, R.; Voïnovitch, I. A., *l'Analyse Minéralogique des Sols argileux*, Ed. Eyrolles, Paris 1971,
- [17] Cairns-Smith, A.G., and Hartman, H., *Clay Minerals and the Origin of Life*, 1986.
- [18] Giesseking, J. E., *Soil Sci.* **1939**, 47, 1
- [19] Grim, R. E., and Rowland, R. A., *Differential Thermal Analysis of Clay Minerals and Other Hydrous Materials*. *Am. Mineral.* **1942**, 27, 746-761
- [20] Van-Olphen, H.; Fripiat, J. J., In *Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals*, Van-Olphen, H.; Fripiat, J. J., Eds. Pergamon Press, New York, 1979.
- [21] Earnest C.M, *Thermal Analysis of Clays, Minerals and Coal*, Perkin-Elmer, 1984.
- [22] Dorothy, C., *Clays minerals: A Guide to Their X-ray Identification*, 1970.
- [23] Grim, R. E., *Clay mineralogy*, McGraw-Hill, New York, NY, 1968, p 86.
- [24] Paul, R.; Komadel, P., et Stucki, J. W., *Clays and Clay Minerals*, **1988**, 36, 4, 376-378.
- [25] Vaughan, D.E.W. in *Catal. Today*; Burch, R., Ed.; Elsevier Amsterdam, **1988**, 2, 187-198.
- [26] Vaughan, D.E.W.; Lussier, R. J.; McGee, J. S., US Pat. 4 176 090, 1979; 4 248 739, 1981; 4 271 043, 1981 to Grace, W. R., Co.
- [27] Brindley, G.W.; Semples, R. E., *Clays and Clay Minerals* **1978**, 26, 229.
- [28] Brindley, G.W.; Yamanaka, S., *Clays and Clay Minerals* **1978**, 26, 21.
- [29] Lahav, N.; Shani, V.; Shabtai, J., *Clays and Clay Minerals*, **1978**, 26, 107.
- [30] Pinnavaia, T. J.; Tzou, M. S.; Landau, S. D.; Raythatha, R. H., *J. Mol. Catal.* **1984**, 27, 195.

- [31] Pinnavaia, T. J., *Science*, **1983**, 220, 365.
- [32] Tomlinson, A.A.G., in *Pillared Layered Structures, Current Trends and Applications*, Ed.; Mitchell, I. V.; Elsevier Science, New York, 1992, 91-103.
- [33] Farmer, V.C., *Soil Science*, **1970**, 12, pp 63-67.
- [34] Velde, B., *Introduction to Clay Minerals*, Chapman et Hall, Ed., London, 1992.
- [35] Vaughan, D.E.W., *Catal. Today*, **1988**, 2, 187-198
- [36] Whittingham, S.M.; Jacobson, A. J., *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, 1982.
- [37] Kikuchi, E.; Matsuda, T., *Catal. Today*, **1988**, 2, 297-307.
- [100] Morikawa, Y., *Adv. in Catal.*, **1993**, 39, 303-327.
- [101] Sterte, J., *Catal. Today*, **1988**, 2, 219-231.
- [102] Johansson, G., *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 403.
- [102] Johansson, G., *Acta Chem. Scand.* **1960**, 14 769, 771.
- [104] Johansson, G., *Acta Chem. Scand.* **1963**, 20, 305, 321
- [105] Akitt, J. W.; Greenwood, N. N., and Lester, G. D., *Chem. Commun.* **1969**, 988.
- [106] Livage, J.; Chatry, M.; Henry, M., and Taulelle, F., *Complexation of Zr(IV) Precursors in Aqueous Solutions*, In *Better Ceramics Through Chemistry IV*, Ed.; Zelinski, B. J. J.; Brinker, C. J., Clark, D. E.; Ulrich, D. R., Material Research Society Symposium Proceedings, Vol. 180.
- [107] Muha, G. M.; Vaughan, P. A., *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 194.
- [108] Clearfield, A.; Vaughan, P. A., *Acta Cryst.*, **1956**, 9, 555.
- [109] Clearfield, A., *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 146.
- [110] Rightor, T., and Pinnavaia, T. J., *J. Catal.* **1991**, 130, 29-40.

- [111] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York, 1982.
- [112] Jun-ichi, T.; Hiroki, H.; Keiji, H.; Takayoshi, Y., and Sakae, U., J. Org. Chem. **1994**, 59, 5901-5904.
- [113] Brindley, G. W., and Yamanaka, S., Am. Min. **1979**, 64, 830-835.
- [114] Rancourt, D. G., Phys. Chem. Minerals **1994**, 21, 244-249.
- [115] Goodman, B. A.; Russel, J. D., Fraser, A. R., and Woodhams, F. W. D., Clays and Clay Minerals, **1976**, 24, 53-59.
- [116] Farmer, V. C.; Krishnamurti, G. S. R., and Huang, P. M., Clays and Clay Minerals, **1991**, 39, 561-570.
- [117] Bandosz, T. J.; Jagiello, J.; Putyera, K., and Schwarz, J. A., J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1994**, 90, 3573-3578.
- [118] Bodoardo, S.; Figueras, F., and Garrone, E., J. Catal. **1994**, 147, 223-230.
- [119] Bagshaw, S. A., and Cooney, R. P., Chem. Mater, **1993**, 5, 1101-1109.
- [120] Goss, C. J., Mineralogical Magazine, **1987**, 51, 437-451.
- [121] Takada, T.; Kiyama, M.; Bando, Y.; Nakamura, T.; Shiga, T.; Yamamoto, N.; Endoh, Y., and Takaki, H., J. Phys. Soc. Japan, **1964**, 19, 1744.
- [122] Bakas, T.; Moukarika, A.; Papaefthymiou, V., and Lavados, A., Clays and Clay Minerals, **1994**, 42, 634-642.
- [123] Pure and Applied Chemistry, **1990** (Dec.), 62, No. 12.
- [124] Murad, E., and Johnston, J. H., Iron Oxides and Oxyhydroxides, From Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol. 2, Ed., Long, G. J., Plenum Publishing Corporation, 1987.
- [125] Johnston, J. H., and Lewis, D. G., in Industrial Applications of the Mössbauer Effect, Long, G. J., and Stevens, G. J., Eds., Plenum Press, New York, 1987, p. 565.
- [126] Ruitz-Hitzky, E.; Rojo, J. M.; and Lagaly, G., Colloid & polymer Sci. **1985**, 263, 1025-1030.

- [127] Greeland, D. J., and Russel, W. E., *Trans. Farad. Soc.* **1955**, *51*, 1300-1307.
- [128] Tsuneo, Y.; Kazuyuku, K., and Chuzo, K., *Reactivity of solids*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **1988**, *5*, 167-175.
- [129] Lagaly, G.; Beneke, K., and Weiss, A., *Am. Mineral.*, **1975**, *60*, 642.
- [130] Beneke, K.; Lagaly, G., *Am. Mineral.*, **1983**, *68*, 818.
- [131] Choudary, S. R., and Prasad, B. P., *Clays and Clay Minerals*, **1991**, *39*, 329-332.
- [132] Mercier, L., and Detellier, C., *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1318-1323.
- [133] Jianguo, C.; Chakrabarti, C. L.; Back, M.; Schroeder, H., *Anal. Chim. Acta*, **1994**, *288*, 141-156.
- [134] Lagaly, G., in *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, Amsterdam, **1979**, *11*, 105-148,
- [135] (a) Tunney, J. J., and Detellier, C., *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 747-748. (b) Tunney, J. J., and Detellier, C., *Clays and Clay Miner.* **1994**, *42*, 552-560.
- [136] Ruitz-Hitzki, E; Rojo, J. M. *Nature* **1980**, *287*, 28.
- [137] Yanagisawa, T.; Kuroda, K.; Kato, C., *React. Solids*, **1988**, *5*, 167-175.
- [138] Deuel, H., *Clay Miner. Bull.* **1952**, *1*, 205-212.
- [139] Deuel, H., *Macromol. Chem.* **1959**, *34*, 206-215.
- [140] Kukharskaya, E. V.; Fedoseev, A. D., *Russ. Chem. Rev.* **1963**, *32*, 490-495.
- [141] McBride, M. B., *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, 1994.
- [142] Weiss, C. A.; Kirkpatrick, J. R., and Stephen, P. A., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1990**, *54*, 1655-1669.

- [143] Mortland, M. M.; Shaobai, S., and Boyd, A. S., *Clays and Clay Minerals*, **1986**, 34, No. 5, 581-585.
- [144] Lagaly, G., *Clays minerals*, Vol. 16, 1-21, 1981
- [145] Lagaly, G.; Gonzales, F. M., and Weiss, A., *Clays minerals*, **1981**, 11, 173-187.
- [146] Srinivasan, R. K.; Fogler, S. H., *Clays and Clay Miner.* **1990**, 3, 277-286.
- [147] Barrer, R. M., *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1903.
- [148] Barrer, R. M., *Clays and Clay Miner.* **1989**, 37, No. 5, 385-395.
- [149] Barrer, R. M., *Journal of Inclusion Phenomena*, **1986**, 4, 109-119.
- [150] Sing, H., H. et Zettlemoyer A. C., *Progr. Colloid Polymer, Sci.* **1976**, 61, 54.
- [151] Hertl, W., *J. Phys. Chem.* **1986**, 72, 1248; *Ibid.* **1968**, 72, 3998.
- [152] Armistead, C. G.; Tyler, A. J.; Hambleton, F. H.; Mitchell, S. A., et Hockey, J. A., *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 3947.
- [153] Evans, B., and White, T. E., *J. Catal.* **1968**, 11, 336.
- [154] Dominique, B.; Georges, C.; Helène, S.; Henri, P., *Phys. Chem. Minerals*, **1985**, 2, 55-64.
- [155] Chen, J. P.; Hausladen, M. C., and Yang, R. T., *J. Catal.*, **1995**, 151, 135-146.
- [156] Nait-Ajjou, A.; Dramé, H., Detellier, C., Alper, H., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1997**, 126, 55-60.
- [157] Mulukuta, R. S. and Detellier, C., *J. Mater. Sc. Lett.*, **1996**, 15, 787-799.
- [158] Laszlo, P., Ed., *Preparative Chemistry using Supported Reagents*, Academic Press, San Diego, 1987.
- [159] Smith, K., Ed., *Solids Supports and Catalysis in organic Synthesis*, Ellis Horwood, Chichester, 1992.

- [160] Clark, J. H.; Kybett, P. A.; Macquarrie, D. J.; Barlow, J. S., and Landon, P., *Chem. Commun.*, **1989**, p. 1353.
- [161] Cornélis, A., and Laszlo, P., *SYNLETT*, **1993**, 155-161.
- [162] Armor, N. J., *Chem. Mater*, **1994**, 6, 730-738.
- [163] Dramé, H., Hydroxylation du Toluène par le Péroxyde d'Hydrogène en Solution Aqueuse en Présence de la Silicalite au Titane TS-2, mémoire de maîtrise No. 12754, Université Laval, Ste-Foy, Québec, PQ, Canada, 1994.
- [164] Li, Y.; Armor, J. N., *Appl. Catal. B*, **1992**, 1, L31.
- [165] Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T.; Tabata, M., *Appl. Catal.*, **1990**, 64, L1.
- [166] Sato, S. S.; Hirabay, H.; Yahiro, H.; Mizumo, N.; Iwamoto, M., *Catal. Lett.* **1992**, 12, 193.
- [167] Celis, R.; Cornejo, J., and Hermossin, M. C., *Clay Minerals*, **1996**, 31, 355-363.
- [168] Brevard, C.; Granger, P., *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley-Interscience, New York, 1981.
- [169] Sindorf, D. W., and Maciel, G. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1848.
- [170] Maciel, G. E., and Sindorf, D. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7606.
- [171] Sindorf, D. W., and Maciel, G. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4263.
- [172] Fyfe, C. A., *Solid State NMR for Chemists*, C. F.C. Press, 1983, 337-389.
- [173] Chang, J. J.; Pines, A.; Fripiat, J. J., and Resing, A. H., *Surface Science*, **1975**, 47, 661.
- [174] Resing, A. H.; Slotfeldt-Ellingsen, D.; Garroway, N. A.; Weber, C. D., Pinanavaia, J. T., and Unger, K., In *Magnetic Resonance, Colloid and Interface Science*, Elsevier, Amsterdam, **1980**, p 239.

- [175] Future Industrial Prospects of Membrane Processes, Eds., Cecille, L., and Toussaint, J. C., Elsevier Sc., London, New York, 1989.
- [176] Henry, G. J.; Heinke, W. G., Environmental Science and Engineering, Prince Hall, Englewoods, C., N.J., 1989.
- [177] Ruthven, M. D., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, J., and Sons, New York, 1984
- [178] Faust, S. D.; Ali, O. M., Chemistry of Water Treatment, Butterworth, Boston, 1983.
- [179] Dyer, A., An introduction to Zeolites Molecular Sieves; Wiley, J., New York, 1988
- [180] Graeme, E. B., Ed., Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.
- [181] Boyd, S. A.; Mortland, M., M.; and Chiou, C. T., Soil. Sci. Soc. Am. J., **1988a**, 52, 652-657.
- [182] Lo, I. M. C., J. Envir. Technol. **1994**, 10, 42-48.
- [183] Davis, W. H.; Harper, J. I., and Weatherly, R.E., Petroleum Refiner, **1952**, 31, 109.
- [184] Giles, C. H.; MacEwan, H. T.; Nakhwa, S. N.; Smith, D., J. Chem. Soc. **1960**, 3973-3393.
- [185] Lao, H., Novel Microporous Organo-clay Materials and Organo-clay Polymeric Composite Membrane, Ph.D thesis, University of Ottawa, 1992.
- [186] Horvath, G., and Kawazoe, K., J. Chem. Eng. Japan, **1983**, 16, 40.
- [187] Gil, A.; Massinon, A.; Grange, P., Microporous Mater. **1995**, 4, 369.
- [188] Ohtsuka, K.; Hayashi, Y., and Suda, M., Chem. Mater. **1993**, 5, 1823.
- [189] Farfan-Torres, E. M.; Sham. E., and Grange, P., Catal. Today, **1992**, 15, 515-526.
- [190] Caillère, S.; Henin, S., and Rauterau, M., Mineralogie des argiles I, Structure et Propriétés Physico-chimiques, Ind. Ed., Masson, 1982.

- [191] Lambert, J., B.; Shurvell, F. H.; Lightner, A., D., and Cooks, G., R., Introduction to Organic Spectroscopy, Macmillan Publishing Company, New York, 1987.
- [192] Schwieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K. H., Rev. Chim. Miner. **1985**, 22, 639.
- [193] Pinnavaia, T., J.; Johnson, I., D.; Lipsicas, M., J. Solid State Chem. **1986**, 63, 118.
- [194] Deer, W., A.; Howie, R. A., and Zussman, J., Rock Forming Minerals and Sheet Silicates, Wiley, J., New York, **1962**, 3, 270 p.
- [195] Ruan, D. H.; Gilkes, J., R., Clays Minerals, **1996**, 31, 63-74.
- [196] Rancourt, D. G., Phys. Chem. Minerals **1994**, 21, 250-257.
- [197] Luca, V., Clays and Clay Miner. **1991**, 39, No. 5, 467-471.
- [198] Kallai, H., L., and Rozenson, I., Phys. Chem. Minerals, **1998**, 7, 223-238.

APPENDICE A

Acronyme et Abréviation

- NG-1 = Nontronite de Hohen Hagen, Allemagne
SWa-1 = Nontornite de Grant County, Washington
SWy-1 = Montmorillonite de Wyoming (USA)
SHCa-1 = Hectorite de de San Bernadina, Californie
SCa-3 = Hectorite de Ottay, Californie
ICP = Inductively coupled plasma
SAA = Spectroscopie d'absorption atomique
SEA = Spectroscopie d'émission atomique
CEI = Capacité d'échange ionique
CEC = Capacité d'échange cationique
CP = Polarisation croisée
 d_{001} = Distance interlamellaire
DD = Déphasage dipolaire
DMF = N,N-Dimethylformamide
DMSO = Dimethylsulfoxyde
THF = Tétrahydrofurane
TON = turnover number (nombre de molécule ayant réagit par site catalytique actif)
IR = Infra rouge
MAS = Angle magique de spin
 Q^n = Environnement de la silice avec n = nombre de silice voisin
ATD = Analyse thermique différentielle
ATG = Analyse thermique gravimétrique
DRX = Diffraction des rayons x
FRX = Fluorescence des rayons x
RMN = Résonance magnétique nucléaire
SM = Spectroscopie Mössbauer

APPENDICE B

EXPLICATION DES SYMBOLES

- Purification

- **SWY-1B0, SHCa-1B0, NG-1B0 et SWa-1B0**: Argiles brutes (B) non purifiées
- **NG-1_{IQ}, NG-1_{IG}, NG-1_{IH}**: impuretés de quartz (IQ), de goéthite (IG) et d'hématite (IH) dans la NG-1.
- **SWY-1B1, SHCa-1B1, NG-1B1 et SWa-1B1**: Argiles brutes purifiées non sodique
- **NaSWY-1B1, NaSHCa-1B1, NaNG-1B1 et NaSWa-1B1**: Argiles purifiées sodique
- **NaNG-1B1L**: Argile purifiée sodique et séchée par lyophilisation
- **NaNG-1B1E_x**: Argiles purifiée sodique et séchées à l'étuve à 60 °C

- Echange cationique

- **Argiles-E** = Argiles échangées
- **Fe_xSWY-1B1E, Fe_xSHCa-1B1E, Fe_xNG-1B1E et Fe_xSWa-1B1E**: Argiles échangées au Fer(III). **x** = concentration de la solution utilisée, **E** = échangé.

- Intercalation et étançonnage

- **Argiles-I** = Argiles intercalées
- **FeSHCa-1B1I_y, FeNG-1B1I_y et FeSWa-1B1I_y** = Argiles intercalées. **I** = intercalée, **y** = valeur du rapport base/métal (OH/M).
- **ZrNG-1B1LI_y**: NaNG-1 séchée par lyophilisation et intercalée à 25 °C à l'aide de la solution 0.1M de zirconium non préalablement mise à reflux.
- ZrNG-1B1E_xI_y**: NaNG-1 séchée à l'étuve et étançonnée à 25 °C, à l'aide de la solution 0.1M de zirconium non préalablement mise à reflux.
- ZrNG-1B1LI_yR**: NaNG-1 séchée par lyophilisation et étançonnée à 100°C sous reflux, à l'aide de la solution 0.1M de zirconium, préalablement mise à reflux à 100 °C pendant 5 heures. **R** = Reflux

ZrNG-1B1E₁V_xR: NaNG-1 séchée à l'étuve et étançonnée à 100°C sous reflux, à l'aide de la solution 0.1M de zirconium, préalablement mise à reflux à 100 °C pendant 5 heures.

- **MNG-1B1I_yV_x** = Argile intercalée par les solutions vieilles. **M** = Type de métal utilisé (Fe, Zr), **V** = vieille, **x** = durée de vieillissement de la solution en mois ou en jours.

- **MNG-1B1I_yC_T**, **MSWa-1B1I_yC_T**, **MSWy-1B1I_yC_T**, **MSWy-1B1I_yC_T** = Argiles calcinées, **M** = Type de métal (Fe, Zr), **C** = calcinée, **T** = température de la calcination.

- **Greffage**

- **Argiles**: SWa-1, SWy-1, SHCa-1 et SCa-3

- **H-argiles**: Argiles protonnées par traitement à l'HCl (0.1N)

- **Cl-argiles**: Argiles greffées par le Chloroalkoxysilane (argiles chlorées ou chloro-argiles)

- **SH-argiles**: Argiles greffées et fonctionnalisées par substitution nucléophile par NaSH (argiles thiolées ou thio-argiles).

- **Adsorption**

- **SH-argilesM**: Argiles thiolées, saturées de métaux lourds (ex. SH-SWy-1Cu).

THESES, PUBLICATIONS ET CONFERENCES

THESES

- Dramé, H., Hydroxylation du toluène par H₂O₂ en solution aqueuse en présence de la silicalite au titane TS-2, thèse de maîtrise No. 12754, 162 p., 1994, Université Laval, Sainte-Foy, Québec, Canada.

PUBLICATIONS

- Nait-Ajjou, A.; Dramé, H., and Detellier, C., Alper, H., Hydratation du styrène et de ses dérivés par la montmorillonite et la nontronite échangées au fer (III), J. Mol. Catal. A: Chemical, **1997**, 126, 55-60.

- Dramé, H.; Rancourt, D. G., and Detellier, C., Etude systématique de l'Echange cationique, intercalation et Etançonnage des argiles smectitites. A soumettre à Clays and Clay Minerals, 1998.

- Dramé, H., and Detellier, C., Echange cationique, Etançonnage et Greffage covalent des argiles smectitites comme adsorbants de cations de métaux lourds divalents. A soumettre à Environmental science and technology, 1998.

CONFERENCES

- 9th International Zeolite Conference, Montreal, Quebec, Canada, July 5-10, 1992 (**Participant**).

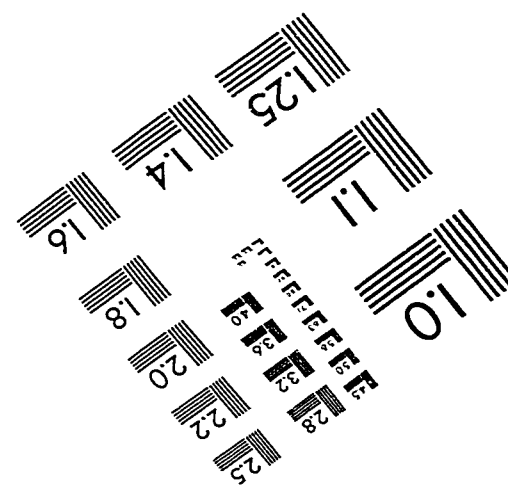
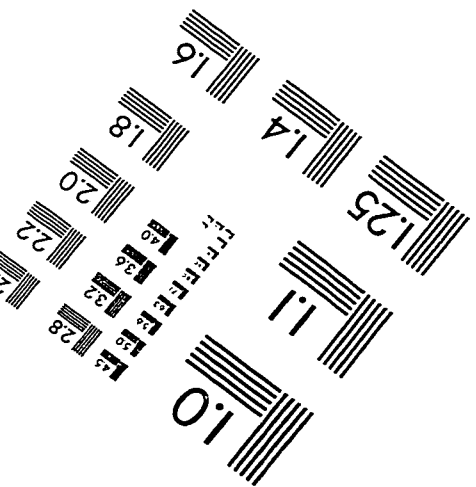
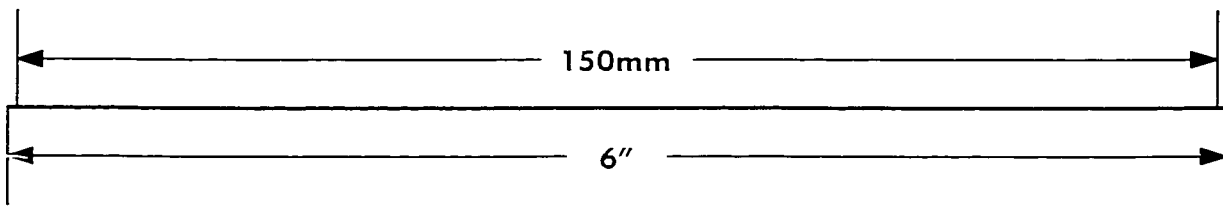
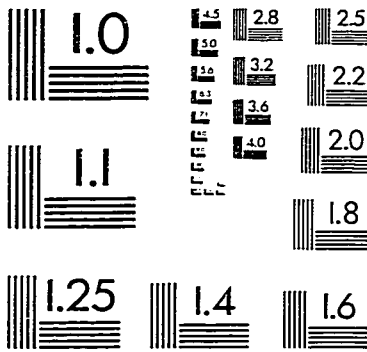
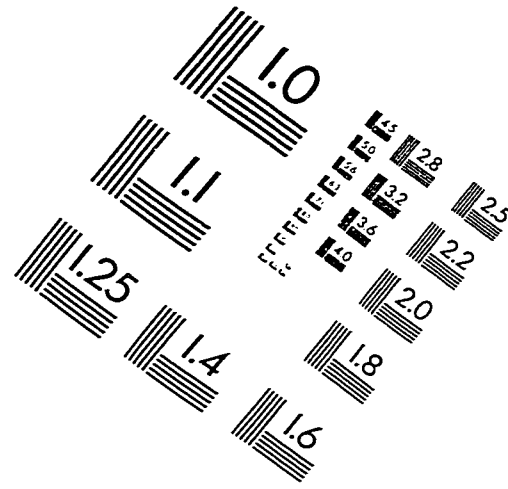
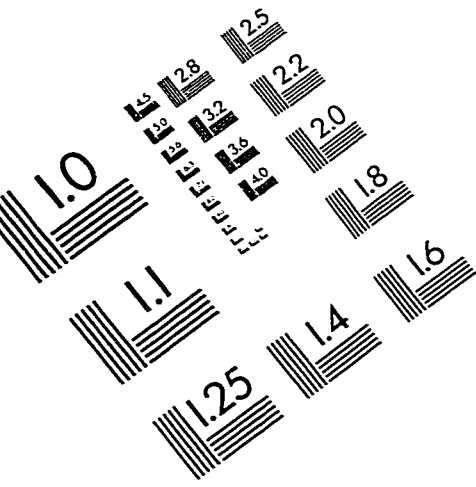
- 8th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion, Carleton University, Ottawa, Ontario, Canada, July 31-August 5, 1994 (**Participant**).

- The 11th International Clay Conference, Carleton University, Ottawa, Ontario, Canada, June 15-21, 1997: Cation Exchange and Pillaring of Four Smectite Clays By Iron Nitrate Aqueous Solution. Dramé, H., and Detellier, C. (**Présentation orale**)

- The 5th Chemical Congress of North America, Cancun, Mexico, Nov. 11-15, 1997: Cation Exchange, Pillaring and Covalent Grafting of Smectite Clays As Heavy Metals Adsorbents From Aqueous Medium: An Environmental Perspective. Dramé, H., and Detellier, C. (**poster**).

- 5th Annual International Conference on the St. Lawrence River Ecosystem, Cornwall, Ontario, April 29-May 2, 1998: Cation Exchange, Pillaring and Covalent Grafting of Smectite Clays As Heavy Metals Adsorbents From Aqueous Medium: An Environmental Perspective. Dramé, H., and Detellier, C. (**poster**).

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved