

MINISTÈRE DES UNIVERSITÉS ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE BLIDA

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

# THESE

PRESENTÉE PAR : OMAR BOURAS  
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE

OPTION : CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUÉE



## SUJET

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION  
DES MONTMORILLONITES PONTEES  
A BASE DE BENTONITES ALGÉRIENNES

Soutenue le 20 Mai 1992 Devant le Jury Composé de :

Mr. : M. ALOUDIA

Professeur U.B

PRESIDENT

Mr. : Z. KESSAÏSSIA

Professeur U.S.T.H.B.

Mr. : A. KHELIL

Maitre de Conférences U.B

EXAMINATEURS

Melle : Z. SAHRAOUI

Maitre de Conférences U.B

Mr. : M. BOURAHLA

Docteur, Chef de Projet ENOF

Mr. : H. KHALAF

Maitre de Conférences U.B.

RAPPORTEUR



MINISTÈRE DES UNIVERSITÉS ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE BLIDA

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

# THESE

PRESENTÉE PAR : OMAR BOURAS  
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
DE MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE

OPTION : CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUÉE

## SUJET

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION  
DES MONTMORILLONITES PONTÉES  
A BASE DE BENTONITES ALGÉRIENNES**

Soutenue le 20 Mai 1992 Devant le Jury Composé de :

Mr. : M. AOUDIA	Professeur U.B	PRESIDENT
Mr. : Z. KESSAÏSSIA	Professeur U.S.T.H.B.	EXAMINATEURS
Mr. : A. KHELIL	Maitre de Conférences U.B	
Melle : Z. SAHRAOUI	Maitre de Conférences U.B	
Mr. : M. BOURAHLA	Docteur, Chef de Projet ENOF	RAPPORTEUR
Mr. : H. KHALAF	Maitre de Conférences U.B	

# dédicaces

*A mon père*

*A ma mère*

*A mes frères et soeurs*

*A tous ceux qui me sont chers*

SUMMARY

Un produit combinatoire a été préparé par réaction contrôlée de monomères de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP) dans le but de réaliser un copolymère à base d'hydrogène et de carbone.

The main favorable polymer conditions of the shared combination procedures were recorded.

The obtained products could be successfully applied as solvents, molecular sieves, catalysts and packing materials for high-pressure liquid chromatography columns.

RESUME

Les angles portés ont été réalisés par réaction de copolymérisation des monomères de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP) dans le but de réaliser un copolymère à base d'hydrogène et de carbone.

Les angles à base d'hydrogène et de carbone ont été réalisés par réaction de copolymérisation des monomères de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP) dans le but de réaliser un copolymère à base d'hydrogène et de carbone.

Les angles à base d'hydrogène et de carbone ont été réalisés par réaction de copolymérisation des monomères de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP) dans le but de réaliser un copolymère à base d'hydrogène et de carbone.

Les angles à base d'hydrogène et de carbone ont été réalisés par réaction de copolymérisation des monomères de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP) dans le but de réaliser un copolymère à base d'hydrogène et de carbone.

Les angles à base d'hydrogène et de carbone ont été réalisés par réaction de copolymérisation des monomères de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP) dans le but de réaliser un copolymère à base d'hydrogène et de carbone.



## ملخص

تم تحضير المركبات الغضارية المعقدة (الموتموريونيت المدعم بالأعمدة) بتفاعل البنتونيت المنقى من مناجم مغنية و مستغانم بالجزائر مع محلول كلوروهيدرات الألومنيوم و المواد ذات الفاعلية السطحية الإيجابية (CTAB) و تتميز مركبات الغضار بمقاومة الحرارة أعلى من 505 درجة مئوية بمسافة أساسية تقدر بـ 1.9 نانومتر و سطح نوعي ما بين 250 - 300 م<sup>2</sup>/غ.  
و هكذا تم تحديد الشروط الأكثر ملائمة لإنتاج المركبات المعقدة و هذا كنسبة الهيدروكسيد /الألومنيوم و المقطرة بـ 1.8 و نسبة الألومنيوم/البنتونيت و المقطرة بـ 4. مول /غ و كذلك نسبة CTAB/البنتونيت المقطرة بـ 2.  
و تعتبر المواد المحصل عليها بهذه الطريقة ذات تطبيقات صناعية عديدة مثل مواد إمتزاز و مناخل جزيئية و مواد حفازة و كذلك مواد الحشو في أبراج الكروماتوغرافيا السائلة (HPLC).

## SUMMARY

Pillared montmorillonite was prepared by reacting purified bentonite from deposits in MAGHNIA and MOSTAGANEM (Two cities in the west of ALGERIA) with solution of Aluminium chlorohydrate and also with a mixture of solution Aluminium chlorohydrate and Cetyl-trimethyl-ammonium bromide (a cationic surfactant).

The pillared clay was characterized by thermal stability at a temperature greater than 505°C, basal spacing of about 1.9 nm, surface areas between 250 and 300 m<sup>2</sup>/g.

The most favorable pillaring conditions of the pillared complexes productions were established as follow :

- An OH/Al ratio of 1,8
- An Al/bentonite ratio of 4 mmol/g
- An aging of Al-solution of 48 hours
- A CTAB/bentonite ratio of 2

The obtained products could be successfully applied as adsorbents, molecular sieves, catalysts and packing materials for high pressure liquid chromatography columns.

## RESUME

Les argiles pontées sont réalisées par réaction des montmorillonites Ouest Algériennes (Maghnia et Mostaganem) successivement par une solution de polychlorure à base d'aluminium et par un mélange de deux solutions de polychlorure à base d'aluminium et de cetyl triméthyl ammonium de bromure CTAB (un surfactant cationique)

Les argiles à pilier (montmorillonite-hydroxyde d'aluminium) sont caractérisées par leur stabilité thermique même à des températures très élevées (T>505°C) une distance basale de 1,9 nm et des surfaces spécifiques comprises entre 250 et 300 m<sup>2</sup>/g.

Les conditions favorables à l'insertion de ces argiles sont :

- Un rapport molaire OH/AL de 1,8
- Un rapport Al/bentonite de 4 mmoles/g
- Un vieillissement des solutions d'aluminium polymériques de 48 heures
- Un rapport CTAB/bentonite de 2

Les produits obtenus peuvent être utilisés comme adsorbants, tamis moléculaires, catalyseur et matériaux de remplissage des colonnes chromatographiques de HPLC



## AVANT PROPOS

Le présent travail a été réalisé dans le laboratoire des méthodes physiques d'analyse de l'institut de chimie industrielle et en partie dans le laboratoire Virologie de l'université de BLIDA.

Ma reconnaissance va à monsieur H.KHALAF, maître de conférences à l'université de BLIDA. Il m'a suggéré le sujet de cette thèse et a suivi son élaboration avec grand soin. Grâce à ses conseils, ses critiques et ses encouragements cette étude a été bien menée. Je ne saurai assez dire ce que je lui dois.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur M.AOUDIA de la bienveillance et de la confiance qu'il m'a témoigné. Je suis sensible à l'honneur qu'il me fait d'accepter aujourd'hui de présider cette thèse et de la juger.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur le professeur Z.KESSAISSIA en acceptant de faire partie de mon jury.

Qu'il me soit permis d'exprimer à cette occasion toute ma reconnaissance à Monsieur A.KHELIL et Melle Z.SAHRAOUI, maîtres de conférences pour tout l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail et donner une nouvelle preuve en acceptant de juger ce travail.

Ma vive gratitude s'adresse à Monsieur le Docteur BOURAHLA, chef de projet à L'E.N.O.F, de s'intéresser et de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur V. PERRICHON, Directeur de recherche et Monsieur TUEL, de L'IRC-CNRS-LYON de m'avoir facilité sans restriction aucune, l'accès aux laboratoires dont ils ont les responsabilités. Sans cette aide, les données de mesures texturales et RMN n'auraient pu être rassemblées.

Je réserve enfin, une mention spéciale à mon cousin AISSA N dont je ne peux énumérer, ici, les immenses services qu'il m'a rendu.

Je ne saurai oublier l'aide et les encouragements de mes collègues enseignants des techniciens tant à l'institut de chimie industrielle qu'au CUB en particulier M<sup>rs</sup> BELAL, OUZANE, MOULAY  
Je remercie particulièrement monsieur F.CHEMAT pour son concours sympathique



# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	page 1
<b>PARTIE THEORIQUE</b>	
I. COMPLEXES MONTMORILLONITE-HYDROXYDE D'ALUMINIUM.....	4
I.1. INTRODUCTION.....	4
I.2. METHODES DE PREPARATION.....	5
I.3. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
II. LA BENTONITE ET L'ECHANGE D'IONS.....	10
II.1. GENERALITE SUR LES ARGILES.....	10
II.2. L'ORIGINE DES ARGILES.....	10
II.3. LES PRINCIPALES UTILISATIONS DES BENTONITES.....	12
II.4. PRODUCTION MONDIALE DE LA BENTONITE.....	12
II.5. CLASSIFICATION DES ARGILES.....	13
II.6. LES ARGILES MONTMORILLONITIQUES.....	13
II.6.1. LES PROPRIETES DE LA BENTONITE.....	13
II.6.2. LA STRUCTURE DE LA BENTONITE.....	13
II.6.2.1. LA STRUCTURE CRISTALLINE DU FEUILLET ELEMENTAIRE.....	14
DES ARGILES EN GENERAL.....	
II.6.2.2. LA STRUCTURE CRISTALLINE DU FEUILLET ELEMENTAIRE.....	17
DE LA MONTMORILLONITE ET DE LA BEIDELLITE.....	
II.6.2.3. L'ORIGINE DES CHARGES.....	19
II.6.2.3.1. SUBSTITUTION ISOMORPHE.....	20
II.6.2.3.2. IONISATION DES GROUPEMENTS HYDROXYLES.....	21
II.6.2.4. L'ECHANGE DE CATIONS ET SELECTIVITE.....	22
II.6.2.5. LOCALISATION DES CATIONS ECHANGEABLES.....	24
DANS LES SMECTITES.....	
II.6.2.5.1. CATIONS INTERNES.....	24
II.6.2.5.2. CATIONS SUPERFICIELS.....	24
II.6.2.6. CAPACITE D'ECHANGE DES BENTONITES.....	25
II.6.2.7. HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE.....	25
II.6.2.8. COLLOIDALITE DES ARGILES.....	26
II.6.2.8.1. GENERALITE.....	26
II.6.2.8.2. ETAT DE SURFACE DES COLLOIDES.....	27
II.6.2.9. TRAITEMENT DES ARGILES.....	31
II.6.2.9.1. ACTIVATION ACIDE.....	31
II.6.2.9.2. ACTIVATION THERMIQUE.....	32



<b>III. HYDROLYSE DE L'ALUMINIUM</b> .....	32
III.1. LE METAL ALUMINIUM .....	32
III.1.1. PROPRIETES DU METAL .....	32
III.2. COMPLEXES HYDROXY-ALUMINIQUES .....	33
III.2.1. HYDROLYSE DES METAUX EN GENERAL .....	33
III.2.2. HYDROLYSE DE L'ALUMINIUM .....	34
III.2.2.1. INTRODUCTION .....	34
III.2.2.2. METHODES D'ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'ALUMINIUM .....	35
III.2.2.3. THEORIE DE DEVELOPPEMENT DE L'HYDROXYDE .....	35
III.2.2.4. DEVELOPPEMENT DES CRISTAUX $Al(OH)_3$ .....	36
III.2.2.5. LES DIFFERENTES ESPECES D'ALUMINIUM .....	39
(SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE) .....	39

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>I. MATERIEL ET METHODE</b> .....	43
I.1. PRESENTATION DES PRODUITS ET APPAREILS .....	43
I.1.1. REACTIFS ET PRODUITS .....	43
I.1.2. APPAREILLAGE .....	43
I.2. METHODES D'ETUDE .....	43
I.2.1. DIFFRACTOMETRIE A RAYONS X (DRX) .....	43
I.2.1.1. GENERALITE .....	43
I.2.1.2. APPAREILLAGE .....	44
I.2.1.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR ANALYSE .....	44
I.2.2. SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE (IR) .....	45
I.2.2.1. GENERALITE .....	45
I.2.2.2. APPAREILLAGE .....	45
I.2.2.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	46
I.2.3. ANALYSE THERMIQUE .....	46
I.2.3.1. GENERALITE .....	46
I.2.3.1.1. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENCIELLE .....	46
I.2.3.1.2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE .....	47
I.2.3.2. APPAREILLAGE .....	47
I.2.4. SPECTROSCOPIE R.M.N. DE $^{27}Al$ .....	47
I.2.5. MESURES TEXTURALES .....	48
I.2.5.1. GENERALITE .....	48
I.2.5.2. METHODE B.E.T. .....	49
I.2.5.3. APPAREILLAGE .....	50
I.2.6. CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE .....	51



I.3. PURIFICATION DES BENTONITES.....	51
I.3.1. TRAITEMENT PRELIMINAIRE.....	51
I.3.2. RECUPERATION DE LA FRACTION COLLOIDALE ( $\varnothing < 2\mu\text{m}$ ).....	52
I.3.2.1. APPAREIL MONTAGE.....	52
I.3.2.2. PRINCIPE.....	52
I.3.2.3. CONDITIONS OPERATOIRES.....	53
I.3.3. PURIFICATION ET ELIMINATION DES SELS RESIDUELS.....	53
I.4. SYNTHÈSE DES POLYMERES HYDROXY-ALUMINIQUES CATIONIQUES.....	54
I.4.1. CONDITIONS D'EXPERIMENTATION.....	54
I.5. INSERTION DU COMPLEXE PCBA DANS L'ESPACE INTERFOLIAIRE.....	55
DE LA MONTMORILLONITE	
I.5.1. CONDITIONS D'EXPERIMENTATION.....	56
I.5.2. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE OH/Al, DE L'AGE.....	57
DES SOLUTIONS PCBA ET DU CHAUFFAGE SOUS AIR	
SUR LA DISTANCE BASALE $d_{001}$ DES MONTM. PONTEES	
I.5.3. INFLUENCE DU RAPPORT Al/MONTM. SUR LA DISTANCE.....	57
BASALE $d_{001}$ DES MONTM. PONTEES	
I.5.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SUSPENSION.....	58
AVANT PONTAGE SUR LA DISTANCE BASALE $d_{001}$	
I.6. INSERTION DU CTAB DANS L'ESPACE INTERFOLIAIRE DE LA MONTM.....	58
I.6.1. GENERALITE.....	58
I.6.2. CONDITIONS OPERATOIRES.....	59
I.7. PREPARATION DU COMPLEXE ARGILEUX MIXTE.....	60
I.7.1. CONDITIONS OPERATOIRES.....	60
II. RESULTATS ET DISCUSSION.....	62
II.1. PURIFICATION DES BENTONITES.....	62
II.1.1. ANALYSE CHIMIQUE.....	62
II.1.2. DIFFRACTOMETRIE A RAYONS X.....	63
II.1.3. SPECTROSCOPIE IR.....	66
II.1.4. ANALYSE THERMIQUE.....	70
II.1.5. MESURES TEXTURALES.....	70
II.1.6. MESURES PHYSICO-CHIMIQUES.....	76
II.2. COMPLEXE HYDROXY-ALUMINIQUES CATIONIQUES PCBA.....	76
II.2.1. SPECTROSCOPIE RMN $^{27}\text{Al}$ .....	76
II.3. COMPLEXE MONTMORILLONITE HYDROXYDE D'ALUMINIUM.....	81
II.3.1. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE OH/Al, DE L'AGE DES.....	81
SOLUTIONS PCBA ET DE LA TEMPERATURE APRES PONTAGE	
II.3.2. INFLUENCE DU RAPPORT Al/MONTMORILLONITE.....	90
II.3.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SUSPENSION.....	94
AVANT LE PONTAGE	
II.3.5. CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE.....	98



II.3.6. SPECTROSCOPIE RMN MAS <sup>27</sup> Al.....	100
II.3.7. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	103
II.3.8. ANALYSE THERMIQUE.....	103
II.3.9. MESURES TEXTURALES.....	108
II.4. SYNTHÈSE DU COMPLEXE ARGILO-ORGANIQUE.....	115
II.4.1. DIFFRACTOMETRIE A RAYONS X.....	115
II.4.2. SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE.....	120
II.4.3. ANALYSE THERMIQUE.....	123
II.5. SYNTHÈSE DU COMPLEXE ARGILEUX MIXTE.....	126
II.5.1. DIFFRACTOMETRIE A RAYONS X.....	126
II.5.2. SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE.....	129
II.5.3. ANALYSE THERMIQUE.....	132
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>138</b>

## **BIBLIOGRAPHIE**

## **ANNEXES**



---

## INTRODUCTION :

---



Les alumino-silicates cristallins tels que les ZEOLITHES ont été largement utilisés comme adsorbants et catalyseurs. Cependant, leur utilisation est limitée seulement dans la conversion catalytique des petites molécules en fonction de la taille des pores.

En ALGERIE, elles sont inexistantes et même coûteuses. Ceci, nous a conduit à tenter de mettre au point un nouveau type de matériau à base d'argiles gonflantes (particulièrement la montmorillonite) possédant des caractéristiques semblables aux ZEOLITHES.

L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux chercheurs se justifie par l'importance de la surface qu'elles développent, par la présence de charges électriques sur cette surface et l'échangeabilité des cations qui est liée aux propriétés de gonflement de ces minéraux.

Dans le domaine de l'adsorption, parmi toutes les variétés d'adsorbants seuls les zéolithes offrent des potentialités très riches en sélectivité de forme. Seulement, leurs utilisations sont limitées par leurs caractéristiques hydrophiles. Les autres ne possèdent pas de structure cristalline ordonnée comme par exemple: les charbons actifs, le silicagel ou l'alumine activée qui présentent des pores non uniformes laissant pénétrer toutes les espèces moléculaires.

Cependant, les argiles intercalées à base de montmorillonite offrent des avantages par rapport aux autres adsorbants en raison de l'abondance de leurs gisements naturels et surtout de leurs propriétés hydrophobiques. C'est pourquoi la synthèse des bentonites pontées est aujourd'hui indispensable.

Dans ce cadre, notre contribution porte sur la recherche des méthodes de purification et de synthèse du matériau afin de le rendre compétitif et disponible sur le marché en tant qu'adsorbant, catalyseur et support catalytique.

Nous avons utilisé pour l'étude de ces minéraux la méthode de la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'analyse



thermique et la R.M.N. de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$  (liquide) et (solide avec rotation autour de l'angle magique) comme techniques supplémentaires qui complètent admirablement la DRX dans le cas des alumino-silicates.

En ce qui concerne les produits adsorbés dans les espaces interfoliaires, la spectroscopie IR semble être mieux adaptée à l'étude de leur comportement.

Parmi leurs applications industrielles, il y a lieu de citer :

- la catalyse
- le traitement des eaux industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel et la possibilité de leur éventuel recyclage afin de pallier au problème de gaspillage d'eaux dans les industries.

La méthode d'échange d'ions directe est employée pour synthétiser des bentonites pontées. Pour cette raison, l'hydrolyse des ions métalliques (aluminiques) devient l'étape déterminante dans la réalisation des complexes montmorillonitiques correspondants.

Dans ce présent travail, nous avons utilisé deux bentonites (ROUSSEL et M'ZILA), un polymère cationique minéral à base d'aluminium et un agent tensio actif (polymère organique), comme matières de base pour synthétiser des complexes montmorillonitiques pontés.

Le choix de cette argile nous a été fixé par sa disponibilité, son prix de revient, la simplicité de son utilisation, sa propriété très particulière de fixer de nombreuses substances et surtout sa grande capacité d'échange cationique.



Notre étude comporte deux grandes parties :

I- **une synthèse bibliographique** des différents travaux traitant les thèmes suivants:

- complexes argileux pontés
- la bentonite et l' échange d'ions
- les propriétés et préparation du complexe poly-hydroxy- aluminique cationique

II- **une étude expérimentale** traitant:

- la purification des bentonites
- la synthèse des intercalaires polymériques minéraux à base d'aluminium
- le pontage des montmorillonites avec des polymères minéraux
- le pontage des montmorillonites avec des polymères organiques (tensio-actif cationique)
- le pontage mixte des montmorillonites avec des espèces cationiques polynucléiques minérales et organiques.



# COMPLEXES MONTMORILLONITE-HYDROXYDE D'ALUMINIUM

## INTRODUCTION

### **PARTIE THEORIQUE :**

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude des complexes montmorillonite-hydroxyde d'aluminium.

Depuis les années 1930, une nouvelle famille de matériaux, désignée sous le nom de ZEOLITES, a été préparée par l'interaction de différents composés inorganiques entre les feuillets des minéraux argileux gonflés. La production de ces minéraux argileux gonflés est typiquement liée par un processus d'échange ionique (cationique) de la bentonite naturelle (montmorillonite).

Les produits amorphes, ainsi réalisés, se caractérisent par leurs propriétés thermiques jusqu'à des températures élevées (500-700 °C).

Les propriétés de ces complexes, particulièrement celles de la montmorillonite-hydroxyde d'aluminium, ont été largement étudiées. Les travaux les plus avancés ont permis de mettre en corrélation ces propriétés avec l'interaction des minéraux argileux avec les métaux.

Actuellement, la plupart des auteurs considèrent que l'aluminium est présent sous forme de polyhydroxy-aluminate. D'autres auteurs ont proposé que les complexes amorphes d'aluminium sont gélifiés et contiennent des produits intermédiaires de la chélation, basés sur l'interaction des complexes avec les métaux et peuvent se transformer en gélules après un vieillissement prolongé.



## I. COMPLEXES MONTMORILLONITE-HYDROXYDE D'ALUMINIUM

### I.1. INTRODUCTION

De nombreux auteurs se sont intéressés à intercaler des smectites homoioniques, directement, par des complexes organiques polycationiques.

L'intercalation avait pour but d'utiliser le complexe, entre autre, comme adsorbants pour plusieurs composées organiques polluants. Cependant, ces complexes organiques, même s'ils se présentaient comme de bons sorbants pour ces polluants, ils se sont avérés thermiquement instables.

Depuis les années 1970, une nouvelle famille de matériaux, semblable aux ZEOLITHES, a été préparée par l'introduction de différents polycations inorganiques entre les feuillets des minéraux argileux gonflants. La production de pareils minéraux argileux modifiés est typiquement initiée par un processus d'échange ionique (cationique) de la bentonite homoionique (montmorillonite-Na).

Les produits smectitiques, ainsi réalisés, se caractérisent par leurs stabilités thermiques jusqu'à des températures souvent très élevées (500-700 °C).

Les propriétés de ces complexes, particulièrement celles de la montmorillonite-hydroxyde métallique, ont été largement étudiées. Les travaux les plus avancés ont essayé de mettre en corrélation ces produits avec l'altération des minéraux argileux dans le sol et les sédiments.

Actuellement, la plupart des auteurs pensent que l'aluminium est présent sous forme de polymères alumineux. D'autres, par contre, ont suggéré que les complexes smectites aluminiques sont stables et constituent des produits intermédiaires de la chloritisation, beaucoup d'autres pensent que ces complexes sont instables et peuvent se transformer en gibbsite après un vieillissement prolongé.



PA HO HSU et al [3], montrent que les emplacements d'échange des cations ne semblent pas homogènes dans leur force de rétention des polymères alumineux. Cette force peut être minimale, auquel cas, les polymères d'aluminium ne sont que légèrement tenus, ou bien, très importante avec formation de complexes argileux pontés thermiquement stables.

Lorsqu'une quantité importante d'argile est traitée avec une petite quantité de solution d'aluminium, les polymères ne sont tenus que dans les positions de forte affinité. Ces polymères sont difficiles à extraire avec des solutions de sels neutres et ne se transforment pas en  $Al(OH)_3$  cristallin avec le temps. Par contre, lorsqu'une petite quantité de bentonite est traitée avec une quantité importante de solution les sites d'échange sont totalement occupés par des polymères. Une partie d'entre eux est facile à extraire avec des solutions de sels neutres et se transforme avec le temps en  $Al(OH)_3$ .

Selon ces auteurs, les ions aluminium, présents dans l'espace interlamellaire étaient difficilement enlevés (extraction avec une solution de NaCl 1M). Ils interprètent ce phénomène par trois mécanismes que nous citons ci-après:

1- une partie des ions aluminium est précipitée sous forme  $Al(OH)_3$  insoluble et est donc difficilement échangeable avec les ions du NaCl.

2- les différentes espèces d'aluminium sont présentes dans la solution mère originale et certaines espèces telles que les polymères (de basicité 2.5 et 2.7) peuvent être étroitement liées par l'argile alors que les autres, tels que les ions  $Al^{3+}$  sont rapidement échangeables.

3- les sites d'échange de cette montmorillonite ne sont pas homogènes dans leur force de fixation de l'aluminium dans l'espace interlamellaire.

• Dans un autre travail, PA HO HSU et BATES [4], préparent des complexes Vermiculites-hydroxyde d'aluminium et proposent un modèle de polymère interfoliaire  $[Al_6(OH)_{12}]^{6-}$  ou  $[Al_{10}(OH)_{22}]^{8-}$ .

Les expansions réalisées sont de 14Å. Leur procédure de préparation est la suivante: ils précipitent tout d'abord l'aluminium qu'ils ajoutent à la suspension de vermiculite et la laissent vieillir entre deux semaines et six mois.



GASTUCHE et al [5], cristallisent la gibbsite en milieu acide en dialysant un gel amorphe d'hydroxyde d'aluminium.

RICH et al [6], montrent que les vermiculites et les montmorillonites intercalées par les polymères  $Al(OH)$  et non calcinées, libèrent au bout d'un certain temps une partie de l'aluminium qui cristallisent sous forme de gibbsite à l'extérieur des feuillets.

BRYDON et KODAMA [7], ont étudié la nature des espèces intercalées au moyen de l'A.T.D., l'A.T.G. et de l'infrarouge. Ils préparent les complexes en saturant les minéraux et en les neutralisant à  $pH=5$  par  $Ca(OH)_2$ . Les équidistances maximales réalisées sont de l'ordre de  $14,5\text{\AA}$ .

BROWN et NEWMAN [8], étudient la quantité d'aluminium susceptible d'être fixée après l'insertion. Selon ces auteurs, lorsque le rapport molaire  $OH/Al$  de la solution hydroxy-aluminique augmente, la quantité de l'aluminium échangeable diminue.

Dans tous les cas précédents, les distances basales obtenues de ces argiles ne dépassaient pas  $15\text{\AA}$  après chauffage. Ce n'est qu'à partir de l'année 1978 que l'on trouve, dans la littérature, des équidistances supérieures et il semble, d'après un certain nombre d'auteurs [10,11,12,13,15], que des polymères s'insèrent entre les feuillets et se transforment en cours du chauffage en "piliers" d'oxyhydroxyles aluminium.

BRINDLEY et CHIH-KAO [9], discutent la formation, la composition et les propriétés des complexes montmorillonites- $Al(OH)$  et montmorillonite- $Mg(OH)$ .

Leur procédure consiste à intercaler l'argile au moyen d'hydroxydes d'aluminium et de magnésium avec des rapports molaires  $OH/Al$  et  $OH/Mg$ , respectivement compris entre 0 à 3,0 et 0 à 2,0.

KENZU SUZUKI et al en 1988 [10], intercalent des oligomères hydroxy-aluminiques en présence d'une solution d'alcool polyvinylique. Ils constatent que les quantités d'alcool et d'oligomères ajoutées aux montmorillonites augmentent fortement leur porosité.

KODAMA et ses coéquipiers (1988) [11],aturent la montmorillonite avec les polymères hydroxaluminiques préparés en



18 heures. Ils jouent sur le temps de contact en saturant les smectites par des traitements répétés (quatre à dix fois) par les solutions polymériques. Ils obtiennent des équidistances de 28 Å.

Ailleurs, PINNAVAIA (1988) [12] et son équipe discutent l'adsorption des chlorophénols par les montmorillonites et laponites intercalés par les hydroxydes d'aluminium. Ils concluent que le meilleur taux d'adsorption du pentachlorophénol est réalisé avec les laponites.

PLEE, FRIPIAT et CATINAU (1988) [13], intercalent la montmorillonite (WYOMING) et la beidellite par les polymères hydroxy-aluminiques. Pour eux l'étape déterminante d'un bon pontage est la dialyse des complexes pontés suivie par une lyophilisation. Avec ces opérations, ils constatent que l'équidistance augmente avec le nombre de dialyse utilisé.

R. ISSAADI (1991) [14] utilise une bentonite Algérienne imprégnée de palladium comme support catalytique dans la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène

Dans un travail récent, BELLALOU, PLEE et MERIAUDEAU (1990) [15], intercalent du gallium dans la montmorillonite de WYOMING et obtiennent après une lyophilisation des équidistances de 19Å à la température ambiante et de 17,8Å à 500 °C. Ils constatent une augmentation de la surface spécifique en fonction du chauffage sous air qu'ils attribuent à la lyophilisation. Ils appliquent ces complexes pontés obtenus, comme catalyseur, dans la réaction de déshydrogénation du propane en propène.

La nature des interactions des complexes argilo-organiques a été considérablement revue dans la littérature. Différents tensio-actifs cationiques ont été utilisés et en particulier le Triméthyl ammonium ( $TMA^+$ ), l'hexadécyltriméthyl ammonium ( $HDTMA^+$ ) et le dioctadécyl méthylammonium ( $DODMA^+$ )..... etc.

ROWLAND et WEISS [17] montrent que les amines primaires s'orientent parallèlement au feuillet lorsque le nombre de carbones est inférieur ou égal à cinq.



Une méthode simple de préparation d'argiles organophiles est donnée dans un brevet[18].

BRINDELEY et RAY (1964) [19], discutent l'adsorption d'alcools normaux ( $C_2$  à  $C_{18}$ ) par la montmorillonite et constatent l'existence de deux séries d'espacement faibles (14 à 17Å) et deux séries d'espacement plus importants (30 à 50Å) en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule.

Dans un autre travail, BRINDLEY et ses coéquipiers [20] ont montré que les amines à plus longue chaîne provoquaient une augmentation de façon linéaire avec le nombre de carbone de la molécule.

MORTLAND et al (1986,1988) [21], intercalent des smectites par l'hexadécyl triméthyl ammonium ( $HDTMA^+$ ) et l'hexadécyl pyridinium ( $HDPY^+$ ). Ils utilisent ces produits obtenus comme adsorbants pour certains composés phénoliques.

A la même époque (1988) [22], ces mêmes auteurs intercalent le  $HDTA^+$  et le  $DODMA^+$  (dioctadécylmethylammonium) dans ces argiles réalisant ainsi des matériaux organophiles.

Pour leur part Z.CHEMAT et H.KHALAF (1991) [23], insèrent un tensio-actif CTAB sur une bentonite Algérienne non purifiée. Avec le complexe argileux obtenu, ils arrivent à faire adsorber l'acide picrique et le paranitrophénol en solution aqueuse à des concentrations faibles de l'ordre de ppm.



## II. LA BENTONITE ET L'ÉCHANGE D'IONS

### II.1. GENERALITE SUR LES ARGILES

Les argiles sont des matières connues depuis l'antiquité mais la connaissance minéralogique de leur constitution minéralogique ne s'est élaborée qu'au cours du XIX<sup>eme</sup> siècle.

Les argiles se trouvent dans de nombreuses parties du globe et sont exploitées industriellement. Elles ne sont jamais pures, mais accompagnées d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite,..... etc.).

Les bentonites sont, par définition, des matériaux argileux essentiellement composés de smectites (la montmorillonite faisant partie du groupe des smectites). Ces minéraux cristallisés et très finement divisés se définissent, chimiquement, comme étant des phyllosilicates hydratés d'aluminium. Ils sont constitués par la superposition de feuillets élémentaires et contiennent le plus souvent, des cations échangeables, principalement  $Ca^{2+}$  ou  $Na^{+}$ .

De ce fait, il existe trois grands types de bentonites qui sont commercialisées:

- \* bentonites calciques naturelles
- \* bentonites sodiques naturelles (Wyoming -U.S.A.)
- \* bentonites sodiques artificielles obtenues par échange des ions

$Ca^{2+}$  des bentonites calciques naturelles par des ions  $Na^{+}$ , grâce à un ajout de  $Na_2CO_3$

### II.2. L'ORIGINE DES ARGILES

Le terme bentonite fût utilisé pour la première fois, vers la fin du XIX siècle, pour désigner une argile montmorillonitique particulière découverte près du FORT BENTON par KNIGHT aux U.S.A. Elle contient plus de 75% de montmorillonite, cette dernière fût découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de MONTMORILLON près de VIENNE en FRANCE.



En ALGERIE, c'est dans l'Oranie (Ouest Algérien) que se trouvent les gisements les plus importants de la bentonite. On relève en particulier ceux de M'zila (MOSTAGANEM) et Hammam Bouhrara (MAGHNIA).

Les gisements de Hammam bouhrara se situent à 15 Km au N-W de Maghnia. Les roches composées essentiellement de Rhyolithe, d'Obsidienne, de Tufs conglomératiques et d'Ignimbite ont subi localement une altération hydrothermale qui les a transformées partiellement ou totalement en bentonite. Les principales carrières sont celles de Roussel, Dar Embarek et R.M. du Nord. Les réserves sont estimées à un million de tonnes [24].

Les gisements de M'ZILA sont localisés 25 Km au N-W de MOSTAGANEM et couvrent une superficie de 5.25 Km<sup>2</sup>. Les lits d'argiles bentonitiques se composent de 14 couches d'argiles d'environ 2 à 10m de profondeur. Les réserves géologiques sont estimées à deux millions de tonnes [24].

La formation des argiles peut résulter d'un ou plusieurs des processus suivants[24, 25]:

- 1- l'altération hydrothermale liée aux gaz résiduels du processus magmatique
- 2- l'altération des roches éruptives de types acides (dans le gisement de Maghnia, en ALGERIE, la montmorillonite résulte de l'altération des RHYOLITES).
- 3- genèse des milieux sédimentaires relativement riches en bases particulièrement en Mg et de pH légèrement alcalin.

La formation de tel ou tel type d'argile dépend d'un nombre considérable de facteurs :

- la nature des roches soumises à l'altération
- le climat
- la morphologie et végétation du sol
- la chimie du milieu et la durée du phénomène

Il faut noter, cependant, que les identifications effectuées sur la base des rayons X ne permettent pas toujours de distinguer les montmorillonites des minéraux voisins famille des beidellites [26].



## II.3. LES PRINCIPALES UTILISATIONS DES BENTONITES

De nos jours les utilisations des bentonites sont de plus en plus nombreuses et dans divers domaines:

- terres décolorantes
- boues de forage
- fonderies
- peintures
- céramique
- pharmacie
- industrie du pétrole (catalyseur de crackage)
- agent d'agglomération des graviers et de sels additifs ou ciment, agent d'imperméabilisation en génie civil
- chromatographie, papeterie sucrerie comme terres décolorantes
- fabrication de graisses
- agriculture
- fabrication des complexes argilo-organiques
- fabrication des complexes argilo-minéraux

## II.4. PRODUCTION MONDIALE DE LA BENTONITE

Selon G. CLARCK [27], la production de bentonite dans le monde sauf U.R.S.S. est représenté dans le tableau suivant :

Année	1974	1977	1978	1980
Production mondiale ( 1000 tonnes/ an )	6697,7	5865,3	6529,5	6580,5



## II.5. CLASSIFICATION DES ARGILES

La classification est basée sur les notions structurales: le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. En effet, ces paramètres déterminent l'épaisseur du feuillet. On obtient, ainsi, de grands groupes nettement distincts, tant par leurs propriétés générales que par leur constitution. Les particularités de la constitution des couches di- et octaédriques se manifestent au niveau du comportement des feuillets par un certain nombre de propriétés, telles que la modification des équidistances, l'importance de la capacité d'échange de cations, la rétention de l'eau,....., etc.

Ainsi, on distingue trois grandes familles des minéraux argileux:

- 1- la famille des minéraux argileux à 7Å ou famille de la KAOLINITE.
- 2- la famille des minéraux argileux à 10Å (dans cette famille chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques).
- 3- la famille des minéraux argileux à 14Å ou famille des CHLORITES.

## II.6. LES ARGILES MONTMORILLONITIQUES

### II.6.1. LES PROPRIETES DE LA BENTONITE

C'est une roche tendre, friable très onctueuse au toucher de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleue. Ses particules se présentent sous forme d'agrégats de grains très petits appelés "micelles" pour les composés colloïdaux.

### II.6.2. LA STRUCTURE DE LA BENTONITE

L'unité élémentaire des argiles phylliteuses est formée par plusieurs mailles regroupées en feuillets continus dans les dimensions a et b et empilées les uns sur les autres dans la direction c.

En général, les particules ont un diamètre inférieur à 2µm, celles de diamètre supérieur se désagrègent facilement dans l'eau pour donner des particules de taille inférieure.



### II.6.2.1. LA STRUCTURE CRISTALLINE DU FEUILLET ELEMENTAIRE DES ARGILES EN GENERAL

Le feuillet élémentaire d'une particule argileuse est défini par deux unités structurales de base (deux motifs structuraux): le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'Alumine .

Chaque tétraèdre est formé d'un atome de silicium lié à quatre atomes d'oxygène, ces derniers occupent les sommets du tétraèdre avec l'atome au centre Si. Les trois oxygène formant la base de l'édifice sont mis en commun avec trois autres tétraèdres avoisinants. L'association de plusieurs tétraèdres sur un plan forme la couche tétraédrique du feuillet .

L'octaèdre est formé par six atomes d'oxygène dont certains peuvent être liés à un atome d'hydrogène (groupement hydroxyles OH) disposés aux sommets de l'édifice. Le centre du motif octaédrique est occupé par un cation trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) .

De la même manière que les tétraèdres les octaèdres forment la couche octaédrique du feuillet.

les deux couches s'associent en mettant en commun les oxygène sommets des tétraèdres. Cette association peut avoir lieu entre une couche d'octaèdres et une ou deux couches de tétraèdres .

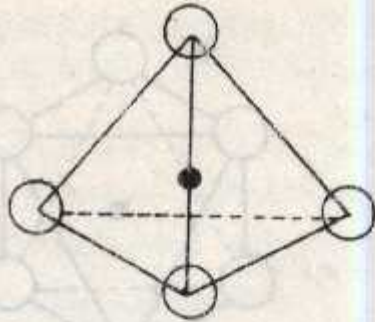
Cette combinaison engendre un feuillet élémentaire. On parle, alors, d'argiles à deux couches (KAOLINITE) et d'argiles à trois couches (MONTMORILLONITE et ILLITE). On peut avoir également l'association entre deux couches de tétraèdres et deux couches d'octaèdres, c'est le cas de la CHLORITE .

Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons de cohésion (forces de Van Der Waals) et par des ponts d'hydrogène s'établissant entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. Ces liaisons sont plus ou moins forts selon le type d'argiles [25,28] .



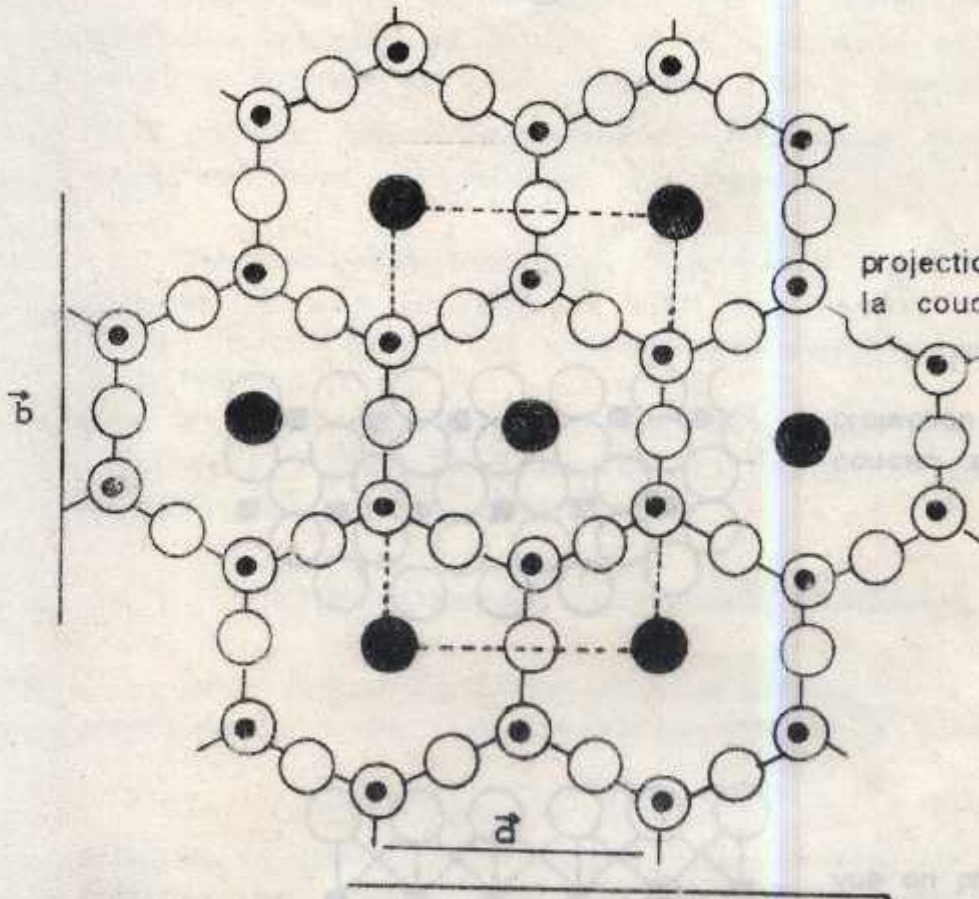
X

vue en perspective du  
tétraèdre  $SiO_4$



vue en perspective  
d'un octaèdre

projection plane de  
la couche tétraédrique



vue en profil de la  
couche octaédrique

vue en profil de la  
couche tétraédrique

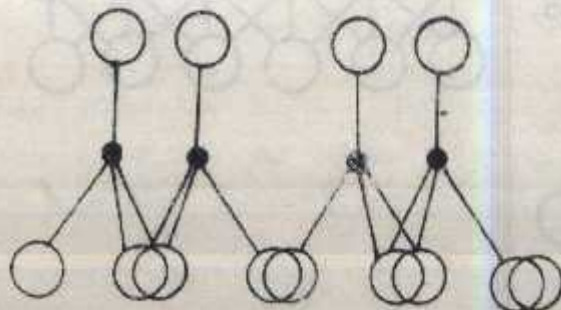





FIGURE I.1 : structure schématique de la couche tétraédrique

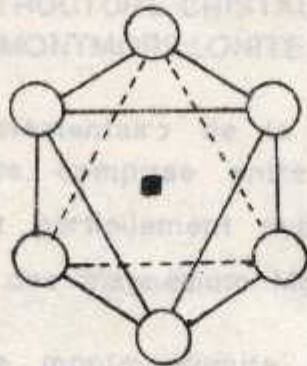
-  O
-  OH
-  Si



X

### 1.2.2. LA STRUCTURE CRISTALLINE DU FEUILLET ELEMENTAIRE DE LA MONTMORILLONITE ET DE LA BEIDELITE

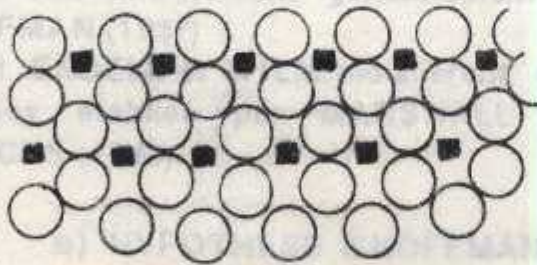
Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique... vue en perspective d'un octaèdre



vue en perspective d'un octaèdre

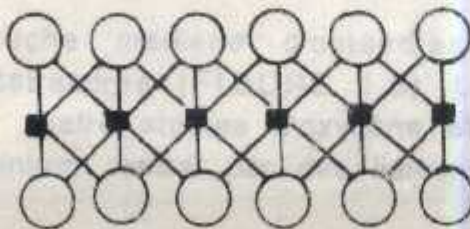
L'axe et la montmorillonite ont la même structure cristalline... les feuillets est plus important que la montmorillonite...

Diverses suppositions et hypothèses ont été proposées par différents auteurs [25,28]. En effet, les premiers concepts structurels de la montmorillonite ont généralement suivi les suggestions établies par HOPKINS [25] et HENDRICKS [28].



projection plane de la couche octaédrique

Selon ces auteurs une unité structurale de la montmorillonite est constituée de feuillets dont l'arrangement est le suivant:



vue en profil de la couche octaédrique

Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène... O ou OH... Al

○ O ou OH

■ Al

FIGURE 1.2: structure schématique de la couche octaédrique



## II.6.2.2. LA STRUCTURE CRISTALLINE DU FEUILLET ELEMENTAIRE DE LA MONTMORILLONITE ET DE LA BEIDELLITE

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Les Silicium  $\text{Si}^{4+}$  sont partiellement substitués par des aluminium  $\text{Al}^{3+}$  et les aluminium par des magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ .

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline, mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions  $\text{K}^+$  sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent, ainsi, le gonflement de l'illite.

Diverses suppositions et hypothèses ont été proposées par différents auteurs [25,28]. En effet, les premiers concepts structuraux de la montmorillonite ont généralement suivi les suggestions établies par HOFFMAN (1937) . plus tard ENDELL et WILM modifièrent ces concepts par les nouvelles hypothèses établies par MARSHALL (1935), HOFFMAN (1937), et HENDRICKS (1942) .

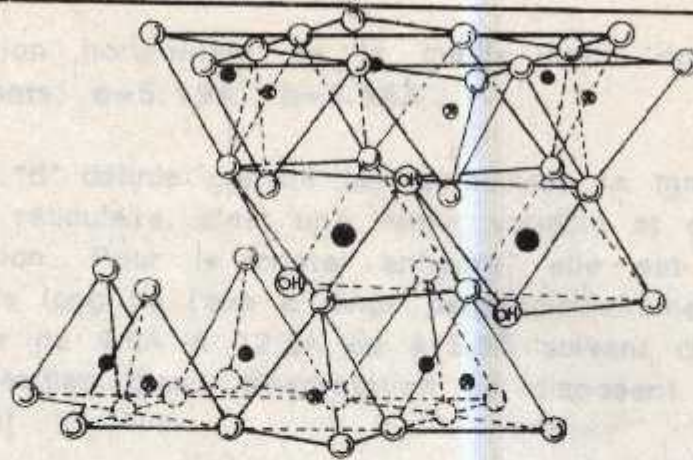
### a) HYPOTHESE d'HOFFMAN, MARSHALL et HENDRICKS

Selon ces auteurs, une unité structurale de la montmorillonite est constituée de feuillets dont l'arrangement est le suivant:

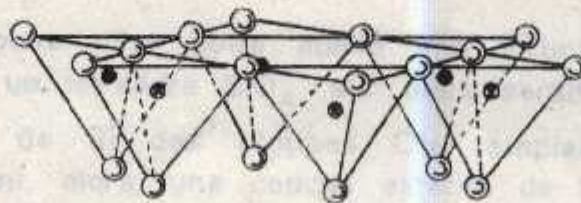
Une couche médiane d'octaédres située entre deux couches externes de tétraédres (FIGURE 1.3). Les sommets des octaédres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinence .

Les tétraédres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaédres par des liaisons de covalence Il existe des atomes d'oxygène qui sont commun aux deux couches, ces atomes peuvent occuper une partie des places des groupes (OH), il peut y avoir également des couches composées uniquement d'atomes d'oxygène ce qui explique la présence de liaisons fortes dans un plan et faibles dans un autre .





cations échangeables  
xH<sub>2</sub>O



○ Oxygène    ⊕ Hydroxyle    ● Aluminium, Fer, Magnésium  
● et ⊕ Silicium, occasionnellement Aluminium



xH<sub>2</sub>O

9,6-21,4 Å

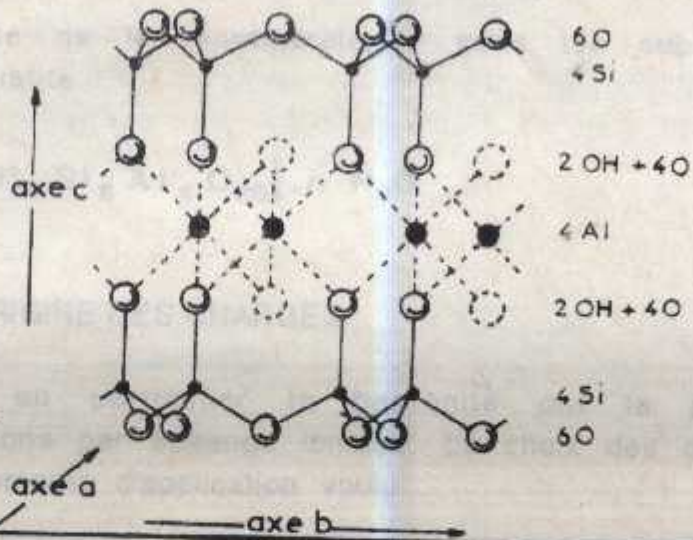


FIGURE 1.3: Structure schématique de la montmorillonite extraite de GRIM.



La projection horizontale de la maille unité donne les deux paramètres suivants:  $a=5.19\text{\AA}$ ,  $b=8.98\text{\AA}$ .

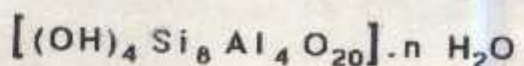
La valeur "d" définie comme la hauteur de la maille ou encore appelée distance réticulaire, c'est une valeur variable et est fonction du degré d'hydratation. Pour le cristal anhydre, elle est de  $9.6\text{\AA}$ . La distance basale le long de l'axe  $c$  dirigé perpendiculairement au plan du feuillet, augmente de  $9.6\text{\AA}$  à  $12.5\text{\AA}$  ou à  $15.5\text{\AA}$  suivant qu'une ou deux couches de molécules d'eau d'hydratation se disposent dans l'espace interlamellaire[40]

### b) HYPOTHESE D'EDELMAN - FAVEJEE

Edelman propose pour cette maille une structure différente de celle d'HOFFMAN, un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  sur deux serait inversé et dans certains tétraèdres de Si des groupes OH remplacent des atomes d'oxygène. On obtient, alors, une couche externe de laquelle immergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide et remplace les cations. Selon ces auteurs, la capacité d'échange de cations provient des fonctions Si-OH.

Il faut noter que l'hypothèse de Marshall, Hoffman et Hendricks reste la plus conforme avec les résultats des méthodes physiques d'analyses actuelles (DRX).

La formule brute de la montmorillonite sans les substitutions isomorphes est la suivante:



#### II.6.2.3. L'ORIGINE DES CHARGES

les argiles et en particulier la bentonite ont la propriété d'adsorber certains cations par échange ionique. Le choix des cations à échanger dépend du domaine d'application voulu.

Divers auteurs et en particulier GRIM [29] montrent qu'il existe certains facteurs principaux permettant l'échange de cations



### II.6.2.3.1 SUBSTITUTION ISOMORPHE

Dans le réseau cristallin de la montmorillonite, des substitutions ont lieu surtout au niveau des couches octaédriques où des ions  $Al^{3+}$  sont remplacés par des ions  $Mg^{2+}$  (chez l'illite ce sont des ions  $Si^{4+}$  des couches tétraédriques qui cèdent leur place à des ions  $Al^{3+}$ , les ions  $K^+$  qui s'intercalent entre les feuillets de l'illite se trouvent très proches des points de substitutions, ils sont donc solidement insérés ce qui explique la réduction de l'espace interfoliaire et l'impossibilité de gonflement chez cette argile.[25]

L'échange est dû au remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence laissant des charges libres compensées par la suite par d'autres cations monovalents ( $Na^+$ ) ou bivalents ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ).

Les minéraux ayant de faibles déficits de charges et de cations échangeables de valence variable ne présentent qu'une faible attraction de feuillet en feuillet; ceci facilite la pénétration de molécules d'eau entre les feuillets en les écartant. Les cations compensateurs se trouvent, à l'état hydraté, mobiles entre les plans des feuillets et, par conséquent, en excellente position d'échange. Les cations compensateurs s'identifient aux cations échangeables et le taux de substitution isomorphe détermine sa capacité d'échange. La capacité d'échange de cations ou la C.E.C. s'exprime en meq par 100g d'argile. Dans le cas des montmorillonites, elle varie de 80 à 150meq/100g [25]



FIGURE 1.4 - schéma montrant la réaction isomorphe de substitution des cations



### II.6.2.3.2. IONISATION DES GROUPEMENTS HYDROXYLES (SURTOUT CHEZ LA KAOLINITE)

Il existe des groupements hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets. Les groupements OH de surface peuvent être le siège de réactions amphotères. L'importance des charges issues de telles réactions est donc fonction du pH du milieu.

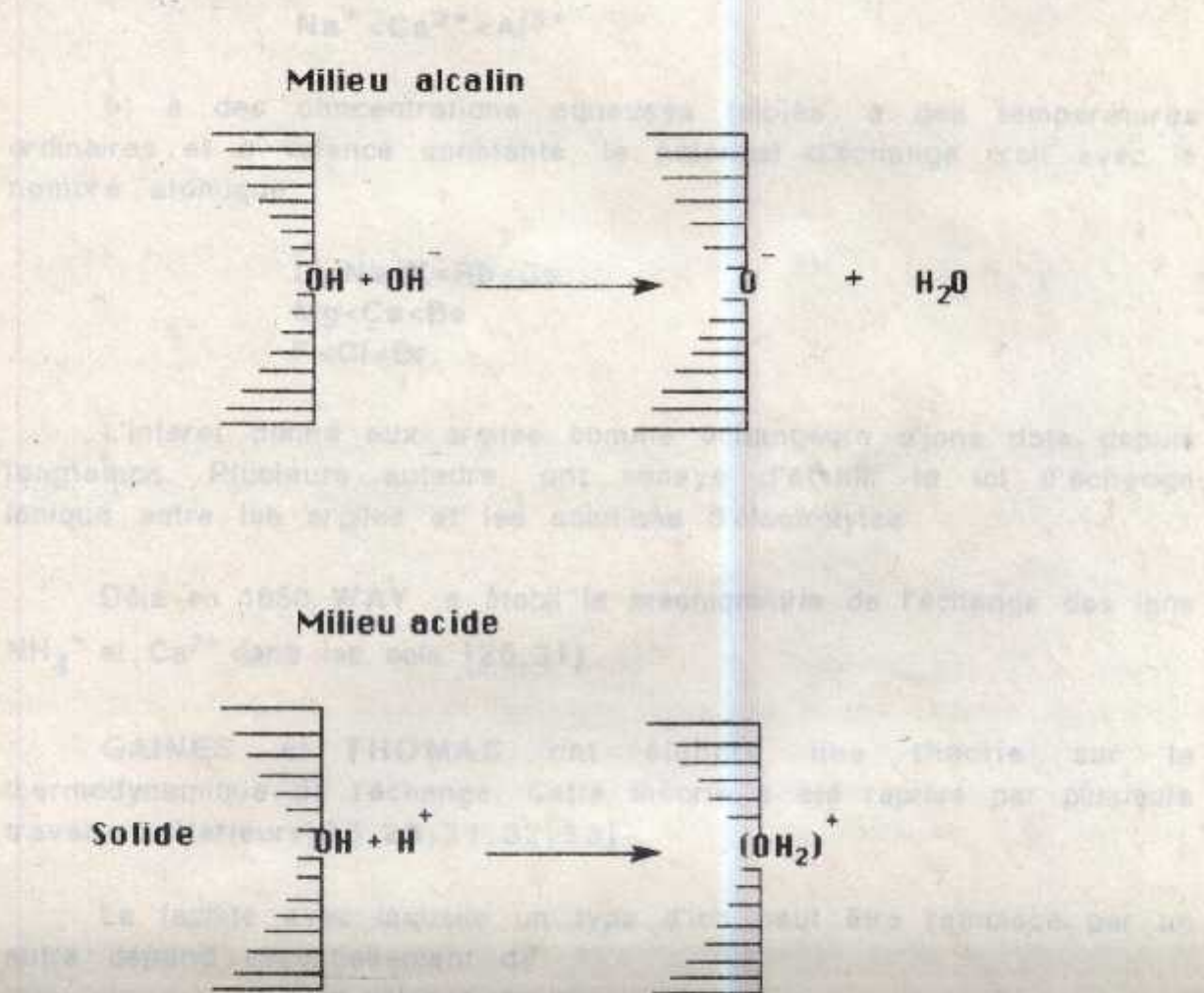


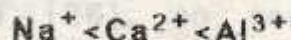
FIGURE 1.4.: schéma montrant le caractère amphotère de la surface des argiles



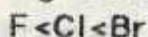
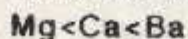
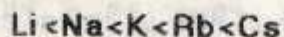
#### II.6.2.4. L'ÉCHANGE DE CATIONS ET SELECTIVITE

Parmi les règles empiriques présidant aux échanges on cite celle de S. JANCOVIC (O.M.S.) [30].

a) à des concentrations aqueuses faibles et à des températures ordinaires le potentiel d'échange croit avec la valence de l'ion qui va être échangé



b) à des concentrations aqueuses faibles, à des températures ordinaires et à valence constante, le potentiel d'échange croit avec le nombre atomique.



L'intérêt donné aux argiles comme échangeurs d'ions date depuis longtemps. Plusieurs auteurs, ont essayé d'établir la loi d'échange ionique entre les argiles et les solutions d'électrolytes

Déjà en 1850, WAY a établi la stéchiométrie de l'échange des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  dans les sols [25,31].

GAINES et THOMAS ont élaboré une théorie sur la thermodynamique de l'échange. Cette théorie a été reprise par plusieurs travaux ultérieurs [25,28,31,32,33].

La facilité avec laquelle un type d'ion peut être remplacé par un autre dépend essentiellement de:

- la valence de l'ion
- sa concentration relative
- sa taille à l'état hydraté

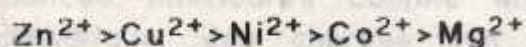
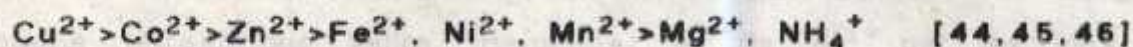
Dans le cas de l'échange d'ions de valences différentes, il importe de tenir compte du fait que les charges de l'échangeur sont discrètes. La rétention d'un ion bivalent entraîne donc une configuration particulière, où un seul atome doublement ionisé équilibre deux charges qui sont en



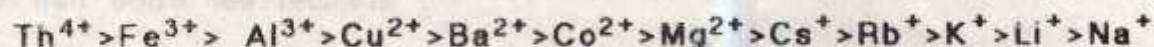
moyenne situées dans le cas des argiles à des distances de l'ordre de 10Å [26]. Pour qu'un ion bivalent soit remplacé par deux ions monovalents il faut que la concentration de ces derniers soit assez élevée. Ainsi, deux ions monovalents soient assez près des deux sites de l'échangeur qui sont libérés.

Lors de l'échange d'ions de même valence, les cations se rangent selon l'ordre des affinités croissantes cité précédemment. Ainsi, la rétention est d'autant plus forte que le rayon ionique solvaté est petit. De plus, si l'on se réfère aux valeurs données par NIGHTINGALE d'après FRIPIAT [26], on constate que le rayon hydraté est pratiquement identique pour K, Rb et Cs.

Dans la littérature, plusieurs séquences d'adsorption de différents cations sont présentées:

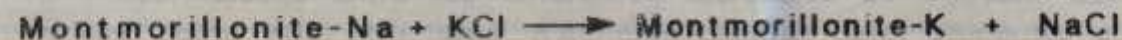


Le remplacement d'un cation par un autre se fait généralement conformément à la séquence classique suivante:



On remarque que les cations de valence élevée sont les mieux fixés cependant, la situation peut se renverser si les cations de faible valence sont d'une concentration très élevée par rapport aux autres. La détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le calcium (Ca) et le sodium (Na) [25,28].

L'échange des cations peut être schématisé, dans le cas d'une bentonite sodique, par la réaction suivante:





## II.6.2. 5. LOCALISATION DES CATIONS ECHANGABLES DANS LES SMECTITES

Pendant longtemps, on a admis que la totalité des cations échangeables se situait dans les espaces entre les feuillets. Il en serait ainsi si les particules avaient des dimensions considérables. Or, il faut noter que le diamètre des particules est de l'ordre de 300Å et que leur épaisseur est de l'ordre de 1100Å. Actuellement certaines études montrent que certains cations sont effectivement insérés entre les feuillets et d'autres sont localisés à la surface des particules [25,31,32,33,34]

### II.6.2.5.1. CATIONS INTERNES

Du fait de la substitution des ions  $\text{Si}^{4+}$  par les ions  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique (Illite, Beidellite) et de  $\text{Al}^{3+}$  par les ions de valences inférieures comme  $\text{Mg}^{2+}$  (montmorillonite) dans la couche octaédrique, des charges non compensées sont produites entre les feuillets et sont responsables à 80% de la capacité totale d'échange. L'équilibre des charges n'est pas atteint, la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) qui servent de lien entre les feuillets.

Les minéraux ayant de faibles déficits de charges et de cations échangeables de valences variables ne présentent qu'une faible attraction de feuillet en feuillet, ceci facilite la pénétration de molécules d'eau entre les feuillets en les écartant. Ainsi, les cations compensateurs sont accessibles aux échanges réversibles avec les cations des solutions salines mis au contact de l'argile [25,28].

### II.6.2.5.2. CATIONS SUPERFICIELS

Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'Alumino-silicates sont rompues à cause du broyage, ce qui provoque une augmentation de charges libres. Elles représentent 20% de la capacité d'échange dans la montmorillonite. [25].



#### II.6.2.6. CAPACITE D'ECHANGE DES BENTONITES

La capacité (ou pouvoir d'échange) d'un échangeur est la masse des ions susceptibles d'être fixés par l'unité de volume(ou de masse) de cet échangeur. La notion de capacité d'échange cationique présente de multiples intérêts :

- la caractérisation des colloïdes du sol
- la détermination du pouvoir de rétention cationique des sols
- l'application dans le calcul des doses et des fréquences des apports d'engrais

Le phénomène d'échange cationique se produit entre les cations de la solution des sels et les cations du complexe adsorbant, la réaction qui s'y produit est une réaction d'équilibre. Il s'en suit le principe de la méthode de détermination de la C.E.C. Les cations sont déplacés par un autre cation ajouté en forte concentration qui sature le complexe adsorbant, ce cation est lui même déplacé par un autre, sa teneur donne la C.E.C. de l'échantillon. Les techniques utilisées et les solutions employées sont relativement variables.

- Pour les smectites :
- 60 à 120meq/100g d'argiles
  - 15 à 30meq/100g d'illite
  - 5 à 15meq/100g de Kaolinite
  - 350 à 400 meq/100g de la fraction ligno-humique de la matière organique

#### II.6.2.7. HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE

Les propriétés des molécules d'eau adsorbées dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite ont retenues l'attention de nombreux auteurs car, tant du point de vue de la structure que du point de vue des propriétés du minéral et nature des cations échangeables, l'intercalation d'une ou de plusieurs couches de molécules joue un rôle important.

Selon FRIPIAT [41], les études structurales de MERING montrent que la montmorillonite-Na forme d'abord un hydrate à une couche et ensuite, aux humidités relatives plus élevées, un hydrate à deux couches, tandis que la montmorillonite-Ca forme un hydrate à deux



couches sans passer par le stade de l'hydrate à une couche. Ces différences sont dues à la nature du cation compensant la charge du minéral.

Selon le schéma donné par CAILLERE et HENIN [25], l'hydratation d'une montmorillonite-Na semble se produire progressivement et continue d'ailleurs en présence d'un excès d'eau. Au contraire, dans le cas de la montmorillonite calcique, on observe dès le début de l'hydratation une augmentation brutale de la distance interlamellaire qui passe de 10 à 14 Å environ. Celle-ci se maintient à cette valeur jusqu'à une humidité relative (humidité de l'air) d'environ 80% pour passer à 17.5 Å où elle se fixe à nouveau.

MACKENZIE selon [28,25,29] propose que les cations fixés dans les espaces interfeuilletés sont ceux qui attirent en premier l'eau entre les feuilletés qui va s'organiser en couches molécules planes autour de lui.

Les cations polyvalents ont une action plus intense que les monovalents, leur taille joue un rôle puisqu'ils se logent plus ou moins étroitement dans l'enveloppe constituée par les molécules d'eau.

Généralement on classe ces eaux en deux grandes familles :

\* l'eau libre (interlamellaire) extraite par évaporation à 100°C aux conditions atmosphériques.

\* l'eau liée qui se subdivise en :

1- l'eau zéolitique d'adsorption liée au réseau cristallin et présentant des lacunes du réseau.

2- l'eau de constitution formée par l'eau et les groupements OH intégrés dans la composition chimique du composé.

## II.6.2.8 LA COLLOIDALITE DES ARGILES

### II.6.2.8.1 GENERALITE

Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrée ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Une bonne colloïdalité donne une suspension d'argile stable c'est à dire que les argiles sont defloculées. Dans le cas contraire, les particules s'attirent et s'agglomèrent en formant des agrégats: il y'a floculation.



Les particules hydrophiles sont entourées par une enveloppe de molécules d'eau fixées à la matière solide par des liaisons physico-chimiques avec des groupements OH totalement ou partiellement ionisée. Ces colloïdes sont caractérisés par leur grande stabilité.

#### II.6.2.8.2 ETAT DE SURFACE DES COLLOIDES

L'une des caractéristiques des particules colloïdales est de posséder une charge électrique de surface. Globalement, cette charge électrique superficielle est la plus souvent négative et est due à l'ionisation partielle d'un ou plusieurs groupements constituant les matières colloïdales. Il s'établit un équilibre physico-chimique entre les ions de surface et ceux contenus dans le liquide. Dans certains cas, la charge superficielle résulte de l'adsorption superficielle de certains ions. La charge électrique superficielle détermine un potentiel de la phase solide. Son contact avec une solution électrolytique va engendrer des déplacements d'ions sous l'effet du champ de surface électrostatique. Les ions chargés de même signe que la paroi de la particule seront repoussés par celle-ci, les autres étant attirés. Autour de la particule va s'établir une distribution spatiale des ions dont l'équilibre résulte de l'action conjuguée des forces électrostatiques et des forces d'agitation thermiques. Cette distribution a fait l'objet de nombreuses études qui ont permis de développer autant de théories.

Actuellement, il est admis qu'au voisinage immédiat de la surface du solide, et en se déplaçant vers le liquide qui le baigne, on rencontre successivement: [35,39]

- un plan dans lequel se trouvent les centres des anions adsorbés. Ce plan est parfois appelé plan intérieur d'HELMOLTZ et est constitué principalement d'ions deshydratés.

- un plan sur lequel se trouvent localisés des cations maintenus au contact du plan intérieur par des forces électrostatiques. Ces ions sont généralement hydratés et sont donc plus éloignés de la paroi du solide (figure 1.6)

Ces deux plans constituent la couche fixe de STERN. La structure et l'épaisseur de cette couche dépendent étroitement de l'état d'hydratation des différents ions adsorbés.



Entre cette couche fixe et la phase liquide, il s'établit des transferts d'ions régis par les résultantes de forces contraires d'attraction et d'agitation thermique. Cette zone de transfert constitue une aérole appelée couche diffuse (couche de GOUY). Dans cette couche diffuse on rencontre des anions et des cations: (la densité de la charge globale diminuant avec la distance par rapport à l'interface) .

GOUY a pu montrer que la décroissance du potentiel suivait une loi exponentielle. Le modèle de la double couche ionique de STERN et GOUY permet d'établir une bonne description de la distribution des différents potentiels qui entourent la particule chargée. Parmi ceux-ci le plus important est sans conteste le potentiel électrocinétique ou potentiel Zêta  $\zeta$  qui représente la d.d.p. entre la surface des couches fixes et diffuses du sein du liquide. Il se distingue du potentiel superficiel ou potentiel de NERNST qui est le le potentiel de la surface du solide . Les phénomènes d'adsorption et d'échange ionique sont étroitement liés à cette double couche .

La FIGURE 1.5 représente schématiquement la double couche électrique et la concentration des ions en fonction de leur distance à la surface du solide. La partie interne ou couche de STERN est occupée par les ions adsorbés. Le plan moyen contenant les centres de ces ions est appelé plan de STERN. Le contour externe des ions adsorbés est appelé plan de cisaillement et est considéré comme la limite entre la couche de STERN et celle de GOUY .

La FIGURE 1.6 représente la distribution des ions dans la double couche suivant le modèle de GOUY-CHAPMAN modifié par STERN.

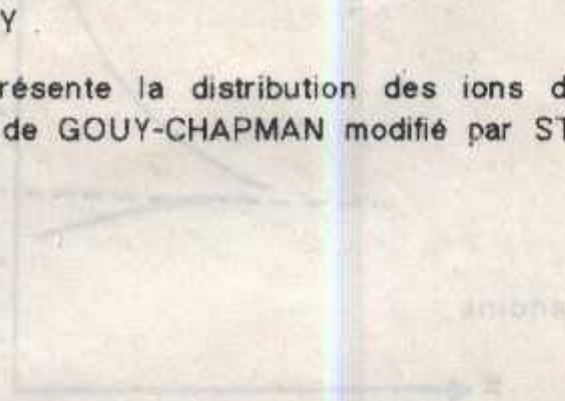


FIGURE 1.5 schéma simplifié de la double couche électrique



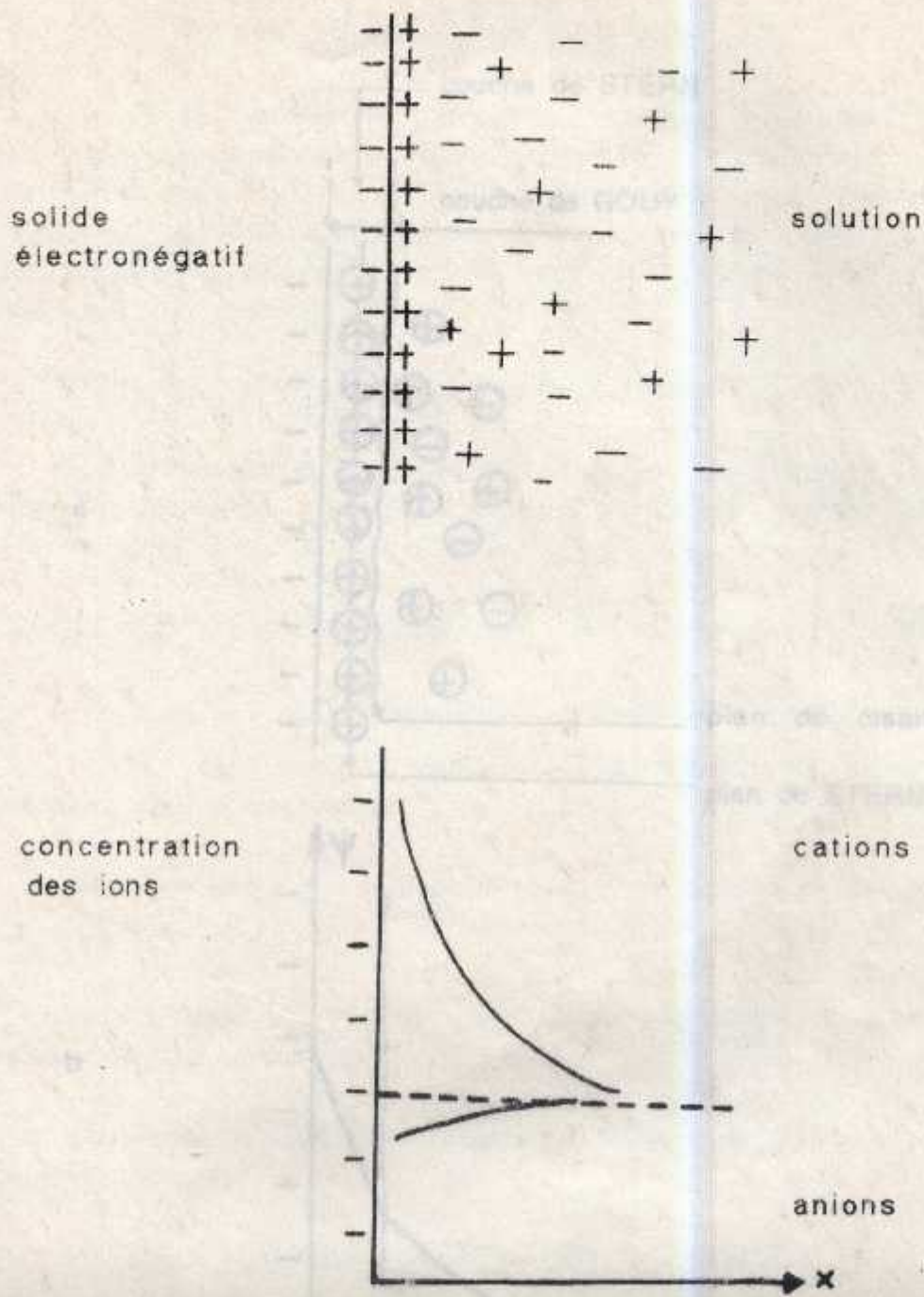


FIGURE 1.5.: schéma simplifié de la double couche électrique



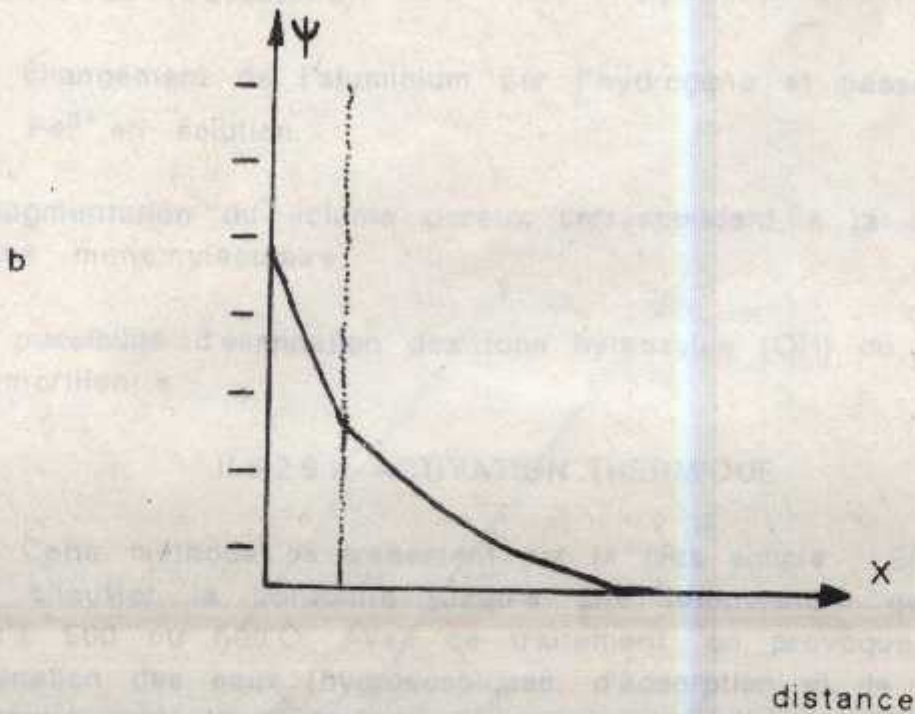
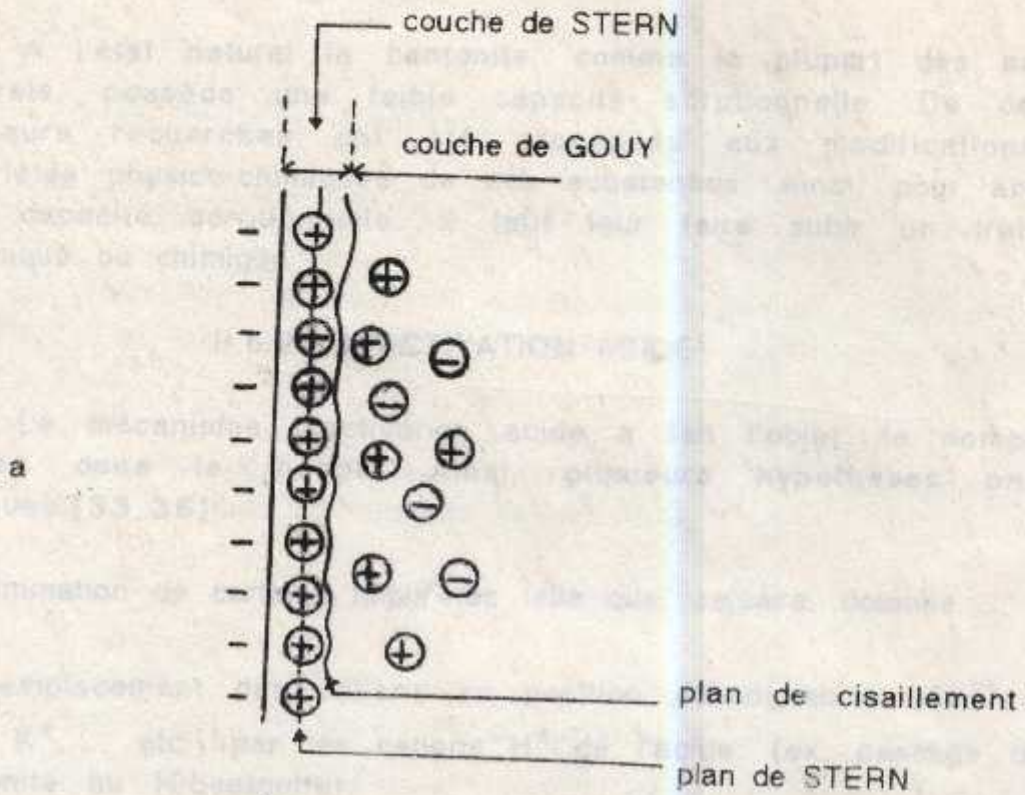


FIGURE I.6: a : schéma de la couche de STERN et de la couche de GOUY  
b : variation du potentiel électrique dans la double couche électrique.



## II.6.2.9. TRAITEMENT DES ARGILES

A l'état naturel la bentonite, comme la plupart des sorbants naturels, possède une faible capacité sorptionnelle. De ce fait, plusieurs recherches ont été procédées aux modifications des propriétés physico-chimiques de ces substances. Ainsi, pour améliorer leur capacité sorptionnelle, il faut leur faire subir un traitement thermique ou chimique.

### II.6.2.9.1. ACTIVATION ACIDE

Le mécanisme d'activation acide a fait l'objet de nombreuses études dans le monde. Ainsi, plusieurs hypothèses ont été retenues. [33, 36]

- l'élimination de certains impuretés telle que calcaire, dolomie,.... etc.
- le remplacement des cations en position échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,...., etc.) par les cations  $\text{H}^+$  de l'acide. (ex: passage de Na-bentonite au H-bentonite).
- le changement de l'aluminium par l'hydrogène et passage des ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  en solution.
- l'augmentation du volume poreux correspondant à la croissance du volume monomoléculaire
- la possibilité d'élimination des ions hydroxyles ( $\text{OH}$ ) du réseau de la montmorillonite

### II.6.2.9.2. ACTIVATION THERMIQUE

Cette méthode de traitement est la plus simple. Elle consiste à faire chauffer la bentonite jusqu'à une température qui peut aller jusqu'à 500 ou 600°C. Avec ce traitement, on provoque, d'une part, l'élimination des eaux (hygroscopiques, d'adsorption et de constitution) et d'autre part, la destruction des impuretés telle que: les carbonates. Une attaque thermique très poussée sur la bentonite ( $T > 900^\circ\text{C}$ ) conduit à une destruction de la montmorillonite.



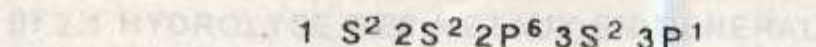
### III. HYDROLYSE DE L'ALUMINIUM

#### III.1 - LE METAL ALUMINIUM

##### III.1.1 - PROPRIETES DU METAL

L' aluminium constitue un fort pourcentage de la croûte terrestre (8.1% ) en tant que composé ordinaire d'une large variété de minéraux et d'argiles.

Le nombre atomique de l'élément Al(Z=13) est treize. Sa structure électronique à l'état fondamental est la suivante :



Il y'a trois électrons sur la couche périphérique qui peuvent devenir facilement  $3 S^1 3 P^2$  à l'état excité. L'aluminium aura tendance à perdre ces trois électrons pour devenir  $Al^{3+}$  (valence ionique égale à trois).

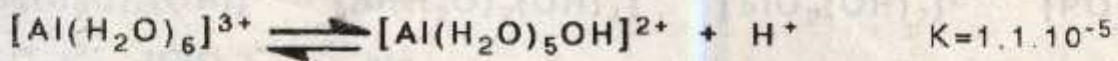
L'atome a un rayon métallique de  $1.43\text{Å}$ , un rayon covalent de  $1.18\text{Å}$  et un rayon ionique de  $0.51\text{Å}$ , ce qui montre que l'ion  $Al^{3+}$  a un fort pouvoir polarisant, compte tenu de sa charge élevée [37].

En absence d'eau, cet élément peut former des liaisons de covalence grâce aux trois électrons passant à l'état hybride  $SP^2$  et accepter un doublet dans  $Al_2Cl_6$  par exemple  $SP^3$ .

Le nombre d'hydratation de cet élément est égal à six. Son ion est hexahydraté  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  car il peut accepter, en solution aqueuse, six doublets.

Les solutions aqueuses des sels d'aluminium sont acides par suite de l'hydrolyse de  $Al^{3+}$ . L'intense champ électrique de cet ion relativement petit et fortement chargé semble attirer les électrons des molécules d'eau avoisinantes et les rend donneurs de protons





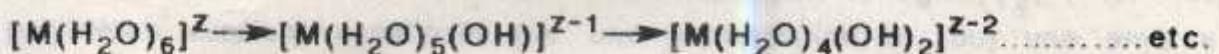
La valeur de K montre que  $\text{Al}^{3+}$  est un acide presque aussi fort que  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Les ions solubilisés, à partir des sels d'aluminium et d'autres composés aluminés, s'hydrolysent rapidement et forment plusieurs espèces hydroxy-aluminiques, dont certaines sont beaucoup plus complexes en solution.

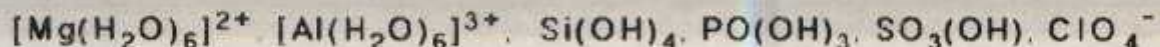
### III.2. COMPLEXES HYDROXY-ALUMINIQUES

#### III.2.1 HYDROLYSE DES METAUX EN GENERAL

Les premières recherches sur l'étude de l'hydrolyse des cations ont démarrée dès le début du **XX<sup>eme</sup>** siècle. En effet, les travaux de **N.BJERRUM** (1908) [38] sur l'hydrolyse des cations et en particulier sur l'atome de chrome lui permettaient de conclure que les espèces polynucléiques se formaient à partir de monomères simples. A cette même période, déjà, **WERNER** (1907), **PFEIFFER** (1907) [38] proposaient un concept de "aquo-acidity", dans lequel l'hydrolyse des cations est envisagée comme étant un déplacement progressif des protons à partir des molécules d'eau

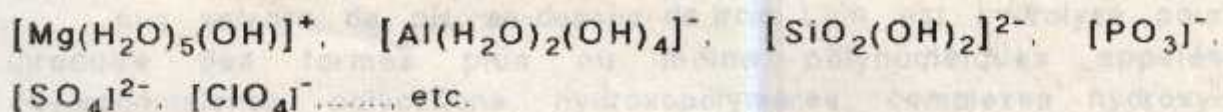


A partir de 1950, certains auteurs, particulièrement **SILLEN** et son équipe à **STOCKHOLM**, se sont intéressés de nouveaux à l'hydrolyse des cations. Déjà en 1959, il orientait toutes ses recherches aux différentes espèces issues des éléments de la troisième période du tableau périodique. Ses résultats lui permettaient de proposer des espèces en milieu acide telles que:



et d'autres en milieu alcalin telles que:





Selon lui, cette variation au niveau des espèces est due principalement à la densité de charge du cation central qui, dans le même temps, préserve son nombre d'hydratation. Il faut noter que malgré toute l'importance marquée par les travaux de BJERRUM, la formation des espèces polycationiques a été toujours ignorée parce que le concept de "aquo-acidity" fût facilement accepté et considéré, toujours, comme étant le seul processus impliqué dans l'hydrolyse des cations.

### III.2.2. HYDROLYSE DE L'ALUMINIUM

#### III.2.2.1. INTRODUCTION

Plusieurs modèles ont été proposés pour la structure et la composition des polymères. Les travaux les plus approfondis ont essayé de relier la structure des polymères à celles des hydroxydes d'aluminium cristallisés. Ces hydroxydes, qui sont principalement la BAYERITE et la GIBBSITE, sont constitués par un empilement de feuillets élémentaires d'atomes d'aluminium et d'ions hydroxyles. La polymérisation serait une ébauche de cette structure. L'unité de base serait un tel anneau hexagonal de composition  $[\text{Al}_6\text{OH}_{12}]^{6+}$  et les polymères seraient constitués par une juxtaposition et (ou) une amorce d'empilement de ces anneaux.

De nombreuses études ont été élaborées sur l'hydrolyse de la solution d'aluminium aqueuse et la nature du complexe cationique à cause de leur rôle, très important, lié avec la formation des sols. Son importance en chimie minérale et analytique est considérable surtout dans l'élimination des matières organiques et colloïdales, à travers la coagulation et floculation, dans le traitement des eaux.

Il est connu que dans les conditions pour lesquelles il est utilisé dans la clarification des eaux naturelles, l'ion aluminium  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  peut exister seulement à de faibles concentrations [39].



Aux valeurs de pH au-dessus de trois, l'ion est hydrolysé pour produire des formes plus ou moins polynucléiques appelés (hydrocomplexes, polycations, hydroxopolymères, complexes hydroxy-aluminiques,....., etc.).

### III.2.2.2. METHODES D'ETUDES DE L'HYDROLYSE DE L'ALUMINIUM

Malgré de nombreuses recherches sur l'hydrolyse de l'aluminium, la composition des espèces d'aluminium hydrolysées est restée toujours inconnue. Pour cela, un certain nombre de méthodes a été développé, en utilisant:

- mesures de pH
- titrations potentiométriques
- mesures de la f.e.m.
- cryoscopie
- cinétique de la réaction
- conductivité
- diffusion de la lumière
- échange d'ions
- coagulation
- extraction
- résonance magnétique nucléaire (R.M.N)

En se basant sur ces différentes méthodes, une variété d'espèces de complexes d'aluminium, ioniques ou neutres, mono- ou polynucléaires, a été suggérée. Dans tous les cas, la procédure consistait à déterminer le rapport molaire OH/Al et d'en déduire la composition et la charge de ces espèces.

### III.2.2.3. THEORIE DE DEVELOPPEMENT DE L'HYDROXYDE D'ALUMINIUM $Al(OH)_3$

Pour expliquer pourquoi quelques hydroxydes d'aluminium sont amorphes et d'autres sont cristallins, deux concepts ont été considérés selon PA HO HSU [40].



a) premier concept

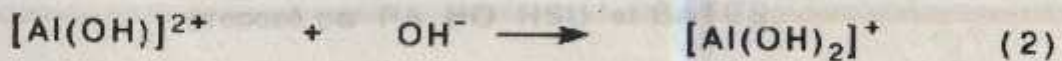
Chaque ion  $Al^{3+}$  en solution est coordonné avec six molécules de  $H_2O$ . Quand l'ion hydroxyle est attaché à un ion  $Al^{3+}$ , la moitié de sa charge négative peut être utilisée pour neutraliser la moitié de la charge positive contribué par l'ion  $Al^{3+}$ . L'autre moitié de la charge négative reste sur l'ion  $OH^-$  disponible et convenable pour neutraliser la moitié de la charge positive d'un autre ion  $Al^{3+}$ . L'ion  $OH^-$  est ainsi partagé équitablement par deux ions  $Al^{3+}$  et fonctionne comme un pont entre eux.

b) deuxième concept

Il est à croire que l'ion hydroxy-aluminique tend à se polymériser en unité hexagonale avec de multiples unités, similaires à ceux trouvées dans la gibbsite  $Al_2(OH)_6$ . Cette unité de structure a été proposée par BROSSET et al (1954) [41] avec une composition  $[Al_6(OH)_{12}]^{6+}$ . Cette dernière semble être un modèle logique pour le polymère cationique hydroxy-aluminique en solution.

III.2.2.4 DEVELOPPEMENT DES CRISTAUX  $Al(OH)_3$

Lorsqu'une base  $NaOH$  est ajoutée à une solution de sel, la réaction initiale peut s'écrire comme suit :





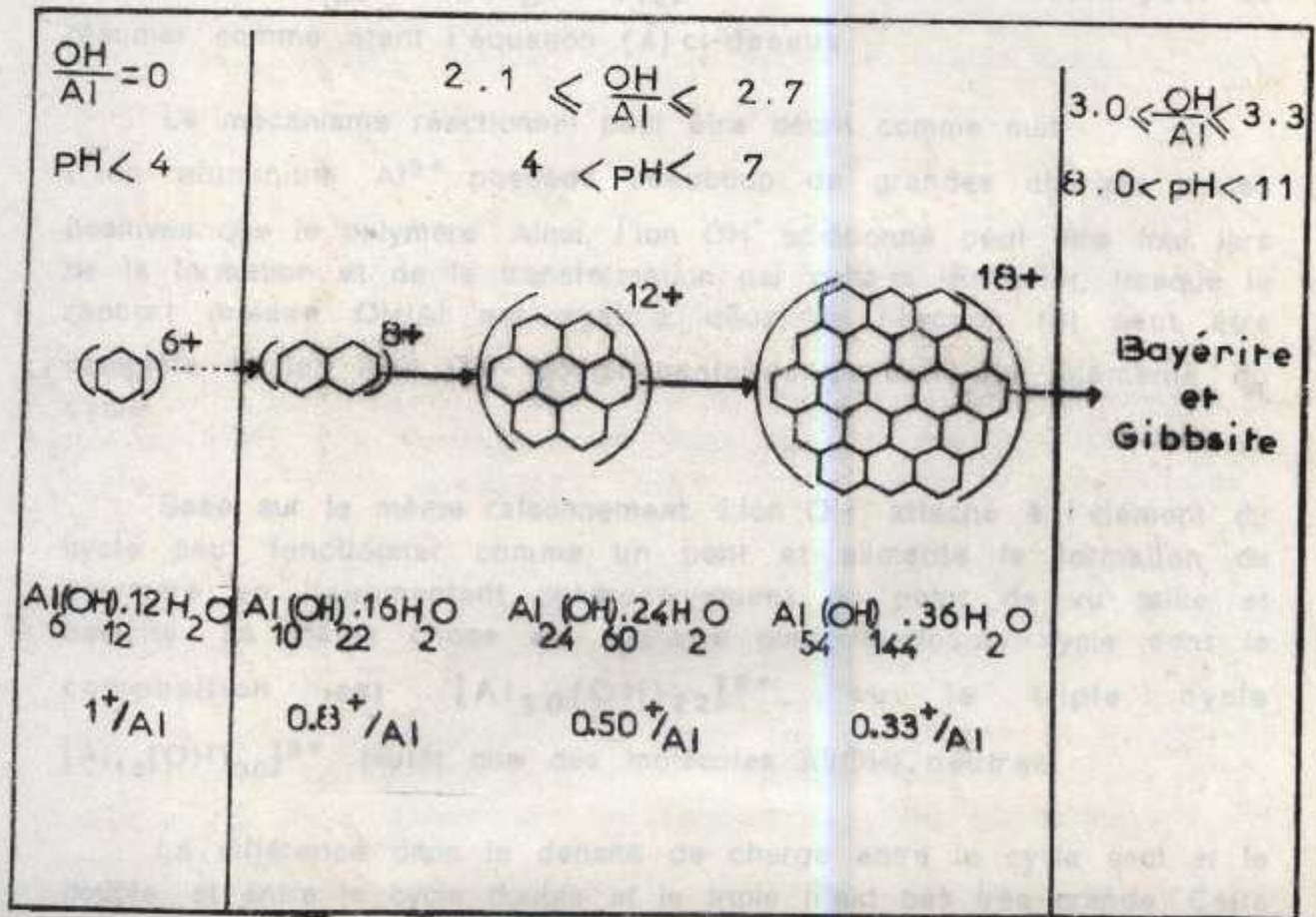


TABLEAU 1.2 : Développement de l'hydroxyde d'Aluminium proposé par PA HO HSU et BATES.



D'après le premier concept, ni l'ion  $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ , ni l'ion  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$  ne peuvent être stables et donc la polymérisation peut se produire immédiatement après que l'ion  $\text{OH}^-$  est attaché à l'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$ .

D'après le deuxième concept, la polymérisation des espèces hydroxy-aluminiques peut commencer à partir d'une seule unité (cycle) de six  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$  ou  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$  et la réaction initiale peut se résumer comme étant l'équation (4) ci-dessus.

Le mécanisme réactionnel peut être décrit comme suit:

L'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  possède beaucoup de grandes charges nettes positives que le polymère. Ainsi, l'ion  $\text{OH}^-$  additionné peut être fixé lors de la formation et de la transformation par celui-ci. En effet, lorsque le rapport molaire  $\text{OH}/\text{Al}$  est égal à deux, la réaction (4) peut être complète et les ions  $\text{OH}^-$  complémentaires partent aux éléments du cycle.

Basé sur le même raisonnement, l'ion  $\text{OH}^-$  attaché à l'élément du cycle peut fonctionner comme un pont et alimente la formation du polymère en l'augmentant progressivement du point de vue taille et basicité. La même chose est réalisée pour le double cycle dont la composition est  $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}]^{8+}$ , ou le triple cycle  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{30}]^{9+}$ , plutôt que des molécules  $\text{Al}(\text{OH})_3$  neutres.

La différence dans la densité de charge entre le cycle seul et le double, et entre le cycle double et le triple n'est pas très grande. Cette faible différence résulte probablement dans la coexistence d'une variété de ces unités dans ces produits. Cependant, la grande différence de densité de charge entre  $\text{Al}^{3+}$  et ces éléments du cycle entraîne la formation du polymère à grande basicité, et qui sera limitée jusqu'à ce que tous les ions  $\text{Al}^{3+}$  seraient inclus dans les unités des cycles. Ainsi, les produits de réactions dans l'intervalle  $0 < \text{OH}/\text{Al} < 2$  peuvent être un mélange d'un cycle simple ou double, souvent triple, avec des unités de grandes basicités. La charge positive nette par Al décroît avec l'augmentation du rapport molaire  $\text{OH}/\text{Al}$  mais tous les polymères



hydroxy-aluminiques restent chargées, jusqu'à ce que le rapport ait la valeur trois (=3). Au dessous de cette valeur, chaque polymère repousse un autre.

Pour maintenir la neutralité électrique, les anions occupent des positions entre les polymères chargés positivement en donnant naissance au sel d'aluminium basique.

Lorsque le rapport OH/Al atteint cette valeur limite, la charge nette positive par aluminium peut disparaître. Par conséquent, la répulsion entre les polymères peut devenir négligeable. Donc, à ce rapport, tous les polymères peuvent être grappés ensemble formant des cristaux  $Al(OH)_3$ , pendant quelques heures ou même quelques jours, dépendant des conditions de formation des cristaux.

### III.2.2.5. LES DIFFERENTES ESPECES D'ALUMINIUM (SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE)

Selon la littérature, les auteurs ne sont pas unanimes quand à la détermination des formules des espèces d'aluminium. Souvent, de mêmes auteurs ont, quelquefois, révisé leurs hypothèses plusieurs fois.

(1) SILLEN et ses coéquipiers [42,43], ont développé une méthode intéressante basée sur les mesures de la f.e.m. pour démontrer l'existence des espèces polynucléiques. La méthode est appelée "core and links" qui consiste en une polymérisation continue. Elle suppose que la composition de tous les complexes polynucléiques formés dans la solution peut être interprétée "core" avec un certain nombre de "links" concernant les autres complexes qui n'ont pas été encore formés.

En (1953) [43,44], il favorisa le complexe  $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ , lequel existait parmi certaines espèces des sels d'aluminium basiques. Le mélange  $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$  et  $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$  a été proposé plus tard par le même auteur.

(2) BROSSET et al (1952) [41,43,44], en utilisant les méthodes de la titration potentiométrique, les premiers ayant proposé une infinité de complexes polynucléaires avec des oligomères de type



$Al[Al_2(OH)_5]_n^{(3+n)}$  et réinterprété, plus tard, comme étant des complexes plus simples tels que:

$[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$  et  $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$  obéissant à la théorie de (core and links) de SILLEN.

Ailleurs, VAN CAUWELAERT et al selon BOTTERO [44] ont proposé la série de  $[Al_4(OH)_8]^{4+}$  à  $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ .

(3) En utilisant la méthode de coagulation des colloïdes lyophobiques MATIJEVIC et al [45] ont prouvé que la forme principale présente est le complexe  $[Al_8(OH)_{20}]^{7+}$ .

(4) JOHANSON (1960) [46], le premier ayant donné la structure  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . Celle-ci a été reprise et appuyée par AVESTON en 1965 [47].

(5) En utilisant les méthodes chimiques d'identification, HSU et BATES [49], suivant une série des expériences de dialyse, ont publié une série continue de polymères pour lesquels l'unité de base est un cycle de type  $[Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$  dont la taille (nombre de cycles) croît avec l'augmentation du rapport molaire OH/Al. On obtient donc deux cycles  $[Al_{10}(OH)_{22}(H_2O)_{12}]^{6+}$ , sept cycles  $[Al_{24}(OH)_{60}(H_2O)_{24}]^{12+}$  .....etc. préfigurant, ainsi, la structure bidimensionnelle de l'hydroxyde cristallisé.

HEM et al [40] aboutissent à des conclusions similaires à partir de leurs expériences de complexation avec le fer.

(6) En utilisant la méthode d'extraction TURNER et al [48] ont pu mettre en évidence trois espèces d'aluminium en solution. La validité de cette méthode est basée sur la vitesse et la nature de la réaction entre les ions polynucléaires, la phase solide et le 8-quinolinol. Ils constatent que les ions mononucléaires réagissent instantanément avec le 8-quinolinol. Par contre, les espèces polynucléaires et la phase solide réagissent plus lentement avec ce produit.

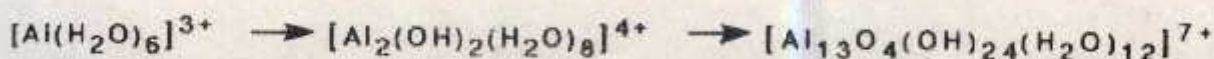


Plus tard [49], ils étudient l'effet de la variation de la concentration de l'hydroxy-8-quinolinol et de l'acétate sur la vitesse de décomposition des cations hydroxy-aluminium polynucléaires. Ils trouvent que la grandeur de la constante de vitesse d'ordre un est déterminée par la concentration de l'hydroxy-8-quinolinol et de l'acide acétique non dissocié. A haute concentration en acétate, ils remarquent que la réaction impliquait des complexes polynucléaires contenant de l'acétate. Par la suite, ils développent une formule empirique qui donne l'effet de la concentration de l'hydroxy-8-quinolinol et de l'acide acétique sur la vitesse d'ordre un de la réaction de décomposition.

Dans un autre travail [50], ils remarquent que certaines propriétés de ces polymères ne changent pas et aucun solide ne se forme durant une période de vieillissement de deux ans. Les propriétés qu'ils ont examinées sont leur vitesse de réaction avec l'hydroxy-8-quinolinol et leur constante d'hydrolyse. Par contre, ils constatent que la concentration de ces polymères diminue très lentement avec l'apparition d'un second type de polymères ayant le même rapport molaire OH/Al mais beaucoup moins réactif que le premier.

(7) En utilisant la diffusion des RX aux petits angles RAUCH et BALE [51], après chauffage de la solution hydrolysée pendant une heure à 70 °C et avec un rapport molaire OH/Al compris entre 1.5 et 2.25, postulent l'existence d'un polymère ayant un rayon de gyration de 4.3 Å et identifié comme étant le complexe  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ .

(8) En utilisant la résonance magnétique nucléaire, AKITT et al [44] concluent que l'hydrolyse aux faibles températures semble produire une série d'équilibre impliquant seulement trois espèces selon l'équation suivante:



et probablement  $[Al_8(OH)_{20}(H_2O)_{12}]^{4+}$

(9) En se basant sur la technique de la R.M.N., BOTTERO et al [43,44], étudient la neutralisation partielle de la solution de chlorure d'aluminium par la soude. Ils confirment l'existence de l'espèce  $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  ayant un rayon de gyration expérimental



de 9,8Å lorsque le rapport molaire OH/Al égal 2,0. Par contre, lorsque ce rapport dépasse 2,50, ils proposent d'autres polymères de différentes tailles formant des particules colloïdales  $[Al_{13}O_4(OH)_{28}(H_2O)_{12}]^{3+}$ . Ils constatent, également, que la morphologie de ces espèces colloïdales varie en fonction du temps. En effet, après un vieillissement de une heure et demie (1h30'), les particules sont cylindriques et possèdent un rayon d'hydratation de 15Å et une longueur de 310Å. Par contre, lorsque le vieillissement est de 24 heures, ces cylindres sont agglomérés sous forme de tablettes homogènes avec une taille 500Å et une épaisseur de 60Å.

(10) Récemment, BRINDLEY et al [9], PINNAVAIA et al [12], FRIPIAT et al [13], KODAMA et al [11], BELLALOUI et PLEE [15],.....etc , se sont intéressés particulièrement à ce complexe dont le but de modifier les distances basales et les surfaces spécifiques de certaines argiles smectitiques.



# F. MATERIEL ET METHODE

## I.1. PRESENTATION DES PRODUITS ET APPAREILS

### I.1.1. REACTIFS ET PRODUITS

benzène brut de ROUSSEL (MAGHNA)  
 benzène brut de MZILA (MOSTAGANEM)  
 chlorure de sodium NaCl cristallin  
 hydroxyde de sodium NaOH (A.R.)  
 chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl (A.R.)  
 acétate d'ammonium CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>

---

## PARTIE EXPERIMENTALE :

---

Cetyl triméthyl ammonium de bromure CTAB (pureté 99%)

### I.1.2. APPAREILLAGE

- pipette de ROBINSON-Kalor
- agitateur mécanique
- ultracentrifugeuse
- pompe péristaltique
- oscillateur BUCHI
- diffractomètre à rayons X (DRK)
- spectrophotomètre infrarouge (IR)
- R.M.N. de l'atome <sup>31</sup>P (liquides)
- P.M.N. NMR (solides) - collécteur de l'atome de l'atome
- densitographe
- analyseur B.E.T.

## I.2. METHODES D'ETUDE

### I.2.1. DIFFRACTOMETRIE A RAYONS X

#### I.2.1.1. GENERALE

L'analyse aux rayons X peut fournir, par diffraction, des renseignements importants. En effet, il existe la forme cristalline (dépendant de la maille élémentaire, position des atomes) et les espaces chimiques et minéralogiques (calcite, quartz, Gléopside, etc.)



# I. MATERIEL ET METHODE

## I.1. PRESENTATION DES PRODUITS ET APPAREILS

### I.1.1. REACTIFS ET PRODUITS

- bentonite brute de ROUSSEL (MAGHNIA)
- bentonite brute de M'ZILA (MOSTAGANEM)
- chlorure de sodium NaCl cristallisé très pur
- hydroxyde de sodium NaOH (Analar 98% BDH chemical)
- Chlorure d'aluminium  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (Merck, cristallisé très pur)
- acétate d'ammonium  $CH_3COONH_4$
- Cétyl triméthyl ammonium de bromure CTAB (pureté 99%)

### I.1.2. APPAREILLAGE

- pipette de ROBINSON-Kohn
- agitateurs mécaniques
- ultracentrifugeuse
- pompe péristaltique
- distillateur BUCHI
- diffractomètre à rayons X (DRX)
- spectrophotomètre infrarouge (IR)
- R.M.N. de l'atome  $^{27}Al$  (liquide)
- RMN MAS (solide) : rotation autour de l'angle magique
- dérivatographe
- analyseur B.E.T.

## I.2. METHODES D'ETUDE

### I.2.1. DIFFRACTOMETRIE A RAYONS X

#### I.2.1.1. GENERALITE

L'examen aux rayons X peut fournir, par diffraction, des renseignements importants. En effet, il révèle la forme cristalline (dimension de la maille élémentaire, position des atomes) et les espèces chimiques et minéralogiques (calcite, quartz, feldspath..., etc.)



L'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse des argiles est celle de DEBYE-SCHERRER qui consiste à mettre la substance en poudre fine dans un capillaire en verre que l'on place sur le trajet d'un faisceau étroit de rayons X monochromatique. Ces derniers seront diffractés par les cristaux de l'échantillon dont l'orientation obéit à la loi de BRAGG suivante:  $(\lambda = 2d \sin \theta)$ .

#### 1.2.1.2 APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudre automatique de marque PHILIPS comprenant:

- un générateur PW haute tension de 40KV, une intensité de 30mA et équipé d'un goniomètre vertical PW 1840. Ce générateur alimente un tube à rayons X avec anticathode en cuivre.
- une fente variable automatique: réception 0,1mm
- le domaine exploré ( $2\theta$ ): 2 à 45°

#### 1.2.1.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR ANALYSE

Les échantillons bruts sont broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre adhérent parfaitement à la paroi du mortier.

La préparation des échantillons est réalisée selon la méthode des agrégats orientés. Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques. Les suspensions (0,1% de bentonite dans l'eau distillée) réalisées, sont déposées sur des lames de verre (3cm/2,5cm) et séchées à l'abri des courants d'air, de contamination par les produits chimiques ou de toutes autres perturbations. Ainsi, les feuillets de la montmorillonite sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001.

Après séchage de 24 heures, à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule de bentonite d'épaisseur uniforme collée à la lame.



## 1.2.2. SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE (IR)

### 1.2.2.1. GENERALITE

Cette méthode très fine permet d'atteindre en plus de l'organisation des atomes dans la maille déterminée par la diffraction des rayons X, d'autres éléments comme les énergies de liaison des atomes ou encore des renseignements sur la position et les énergies de liaison des protons au squelette. Or, on sait le rôle important que jouent les protons dans le comportement physico-chimique des silicates. Ces points sont d'autant plus intéressants qu'ils échappent complètement à une étude par diffraction des rayons X. C'est pourquoi la spectroscopie infrarouge est considérée comme une technique supplémentaire qui complète admirablement la diffraction des rayons X.

En ce qui concerne les produits adsorbés dans l'espace interfoliaire la spectroscopie infrarouge semble beaucoup mieux adaptée à l'étude de leur comportement physico-chimique que la diffraction des rayons X qui ne permet guère jusqu'à maintenant, en plus de la détermination des espaces interfeuillet, que l'établissement de courbes de densité électronique et dans des cas bien particuliers [52].

La préparation des échantillons de silicates est guidée, d'une part, par la nécessité d'obtenir des bandes d'adsorption dont les intensités soient convenables pour le domaine spectral étudié (choix de la masse et de l'épaisseur de l'échantillon) et, d'autre part, par la recherche d'un maximum d'informations, c'est à dire que l'on doit tirer partie du caractère phylliteux d'un grand nombre de silicates) [52].

Dans le cas des argiles, il est très intéressant d'étudier, d'une part, l'évolution du spectre d'absorption en fonction de la nature et de la quantité des produits adsorbés et, d'autre part, l'évolution des produits adsorbés en fonction de la température.

### 1.2.2.2. APPAREILLAGE

Les spectres d'absorption IR sont réalisés entre les fréquences de 4000 et  $400\text{cm}^{-1}$  sur spectrophotomètre IR PHILIPS modèle PU 9714 piloté par ordinateur P 3202.

Le domaine IR  $50 < \mu < 10.000\text{cm}^{-1}$  et notamment celui de l'infrarouge moyen  $100 < \mu < 4000\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine des états



d'énergie vibrationnels et rotationnels des molécules en fonction des constantes moléculaires telles que: la symétrie de la molécule, les constantes de forces interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes,..... etc.

### 1.2.2.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons (poudres fines sèches à 40 °C) avec du bromure de potassium KBr séché à 105 °C. Ainsi, nous broyons 300mg de KBr pur et sec avec 1mg du produit solide étudié. Le mélange est comprimé sous vide à température ordinaire. Nous obtenons une pastille solide transparente. Cette dernière, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau.

Les absorptions résultantes sont analysées en fonction de la longueur d'onde.

### 1.2.3 ANALYSE THERMIQUE

#### 1.2.3.1. GENERALITE

Elle permet d'établir la courbe d'analyse thermopondérale de l'argile étudiée, c'est à dire la courbe donnant l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis (température allant de 20 °C jusqu'à 1000 °C).

#### 1.2.3.1.1.- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE(ATD)

Cette méthode consiste à chauffer dans un même four une substance inerte telle que  $Al_2O_3$  calcinée et le minéral à étudier. Deux couples thermoélectriques montés en opposition mesurent les différences des températures entre les substances. Cette méthode permet la mise en évidence de :

- toute réaction chimique (dissociation, oxydation déshydratation, combinaison)
- changement d'état (fusion, transformation)
- dégagements et absorption de chaleurs

En enregistrant un plus grand nombre de phénomène l'ATD permet de mieux définir le minéral.



### 1.2.3.1.2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à déterminer, en fonction de la température, les quantités des constituants volatils dégagés ou parfois repris par l'échantillon à analyser. Dans le cas de la montmorillonite, le constituant volatil est constitué par l'eau d'interfeuillet et celle de constitutions.

### 1.2.3.2. APPAREILLAGE

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil type SETARAM construit à LYON (FRANCE) équipé d'un four permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 1750 °C. Le gradient de température est de 0,09mV par minute (1000 °C/54 mn).

La température est repérée à l'aide d'un thermocouple Platine-Rhodié 30%-Platine Rhodié 6%. Elle est enregistrée en fonction du temps simultanément avec la courbe d'analyse thermique différentielle.

L'élément de référence utilisé est l'alumine:  $Al_2O_3$

La masse de l'échantillon utilisée est de 50mg

### 1.2.4. SPECTROSCOPIE R.M.N. de L'ATOME ( $^{27}Al$ )

(liquide et solide avec rotation autour de l'angle magique)

La caractérisation d'atomes dont les environnements chimiques sont différents est classique en R.M.N., mais le cas de l'aluminium  $^{27}Al$  dans les solides est difficile. En effet, aux causes classiques d'élargissement du signal lié à l'état solide s'ajoute, pour  $^{27}Al$  noyau de spin 5/2, une forte interaction quadrupolaire qui provoque à elle seule un élargissement très important. Les spectres pourront donc avoir des aspects très différents suivant que la technique expérimentale utilisée permet ou non de réduire les causes de l'élargissement.

La rotation à l'angle magique provoque un rétrécissement important des spectres en réduisant de façon considérable l'interaction dipolaire, l'anisotropie de déplacement chimique et, dans une moindre mesure la contribution de l'interaction quadrupolaire.



Lorsqu'un noyau de spin  $I$  est placée dans un champ magnétique, il se produit une levée de dégénérescence en  $(2I+1)$  sous niveau d'énergie ZEEEMAN. Pour un noyau parfaitement isolé, ces niveaux sont également espacés.

Le noyau possédant un moment magnétique angulaire ne s'aligne pas avec le champ mais effectue un mouvement de précession à une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor. Par application d'un deuxième champ perpendiculaire au premier et tournant en phase à cette fréquence, il est possible d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie.

Dans le cas de  $^{27}\text{Al}$ , seulement deux signaux sont obtenus, l'un caractéristique de l'aluminium octaédrique  $\text{Al}^{\text{VI}}$  et l'autre à celui du tétraédrique  $\text{Al}^{\text{IV}}$ .

- les mesures effectuées ont été réalisées à 300 MHz
- la référence utilisée est une solution standard aqueuse de  $\text{AlCl}_3$  qui fournit des  $\text{Al}^{\text{VI}}$  sous la forme  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
- les solutions d'aluminium synthétisées ont toutes la concentration de [0,1M] et un vieillissement de neuf jours.

## 1.2.5. MESURES TEXTURALES

### 1.2.5.1. GENERALITE

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon appelée couramment surface spécifique présente un grand intérêt en physico-chimie, notamment dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides.

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon [54]:

- l'aspect (poudre ou corps solide)
- la géométrie
- la valeur de la surface faible ( $<10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ou élevée ( $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )



Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix de la technique de mesure à adopter dépend du niveau de surface spécifique présenté par l'échantillon et de sa morphologie poreuse. La méthode la plus répandue est celle de B.E.T.

### 1.2.5.2. METHODE DE B.E.T.

On dispose actuellement d'une méthode pour déterminer la surface des argiles. Elle a été mise au point par BRUNAUER, EMMET et TELLER.

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). La courbe représente le volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre. L'utilisation de l'azote vient de ce que les molécules n'ont aucune polarité et, par conséquent, se déplaçant régulièrement comme des billes. Alors que les molécules d'eau se fixent suivant des configurations plus ou moins compliquées, changeant avec la nature des cations.

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les minéraux dont la surface interne est très développée, comme la montmorillonite, ont une surface qui varie considérablement avec l'état d'hydratation. Si le minéral est complètement déshydraté, on ne mesure que la surface externe, de l'ordre de 80m<sup>2</sup>/g. La surface apparente croît à mesure que les feuillets se séparent, puis elle diminue à mesure que la couche d'eau devient plus continue.[53]

Pour pouvoir calculer la surface spécifique, on considère que la surface de l'adsorbant est recouverte d'une couche monomoléculaire, l'équation conduisant à ce calcul est alors :

$$S = \frac{X_m}{M} \cdot N \sigma$$

où

$\sigma$  : la surface occupée par une molécule de fluide en Å<sup>2</sup>

$N$  : le nombre d'AVOGADRO (6,023 · 10<sup>23</sup>)

$X_m$  : la quantité en masse du gaz adsorbé pour avoir une monocouche

$M$  : masse molaire de l'adsorbat



L'équation de B.E.T. peut se mettre sous la forme

$$P/V \cdot (P_0 - P) = [1/V_m \cdot C] + [C - 1 / V_m \cdot C] \cdot P/P_0$$

En traçant  $P/V \cdot (P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$  on obtient une droite de pente  $C - 1 / C \cdot V_m$  et d'ordonnée  $1 / C \cdot V_m$ .

A partir de ces deux valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente, on peut déduire les valeurs de  $V_m$  et  $C$ . Connaissant la surface couverte par une molécule on détermine celle de l'adsorbant.

Il faut noter que la méthode B.E.T. ne donne pas toujours la surface spécifique totale car l'azote ne peut pénétrer dans les pores. La détermination de la surface spécifique peut se faire dans ce cas par l'adsorption de l'éthylène glycol.

### 1.2.5.3. APPAREILLAGE

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé construit à l'I.R.C.-C.N.R.S. - (LYON).

Les échantillons (100mg) sont soumis au préalable à une désorption sous pression réduite ( $< 10^{-4}$  Torr), à une température comprise entre 160 et 310 °C, généralement à 210°C pendant une durée de 5 heures.

Le traitement des données est effectué, par ordinateur, selon trois méthodes standard : B.E.T., "surface t" et B.J.H.

Toutes les isothermes que nous présenterons sont déterminés à la température de l'azote liquide soit 77 K.

Les mesures ont concerné l'influence

- du précurseur: bentonites brutes et purifiées (Roussel et M'zila)
- de la température du traitement: de l'ambiante jusqu'à 505 °C
- de la nature de l'atmosphère de traitement:  
air, argon ou vide ( $< 10^{-4}$  Torr)
- de l'addition d'une espèce minérale (oxyde d'aluminium)
- de l'addition d'un agent tensio-actif (CTAB)



### 1.2.6. CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE

Le déplacement des cations échangeables est réalisé par l'acétate d'ammonium. Les échantillons sont soumis à des traitements répétés par une solution d'acétate d'ammonium. Ainsi, les ions échangeables sont repoussés par les ions  $\text{NH}_4^+$  et remplacés par ceux-ci. La totalité de l'ammonium dans les échantillons représente la C.E.C.

Le dosage de l'azote total est réalisé par distillation au Buchi selon la méthode de KJEHDAHL.

### 1.3. PURIFICATION DES BENTONITES

Notre étude porte sur deux variétés de bentonite Algériennes. L'une provenant du gisement de Roussel (Maghnia) et l'autre de la carrière de M'zila (Mostaganem).

#### 1.3.1. TRAITEMENT PRELIMINAIRE

Comme il s'agit de roches argileuses proprement dites, nous tenons à limiter les actions mécaniques au minimum, de façon à ne pas briser les fragments grossiers inclus dans nos échantillons [54,25].

Le premier travail que nous avons à réaliser est le traitement de ces bentonites dont le but de les débarrasser des impuretés cristallines (autres minéraux qui les accompagnent tels que: quartz, feldspath, calcite,....., etc), de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations tous identiques (bentonite homoionique) et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies ( $\text{Ø} < 2\mu\text{m}$ ).

Nous commençons par disperser 400g de bentonite (Roussel et M'zila) dans un volume de 3 litres d'eau distillée et nous agitons pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète des suspensions.

Ces échantillons sont rendus homoioniques sodiques (bentonite-Na) par cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée. Au troisième lavage les particules sont déjà dispersées et leurs séparations deviennent extrêmement difficiles.



### 1.3.2. RECUPERATION DE LA FRACTION COLLOIDALE ( $\phi < 2\mu\text{m}$ )

Pour réaliser la séparation granulométrique par sédimentation nous avons fait recours à la méthode de la pipette type "ROBINSON-Kohn".

#### 1.3.2.1. APPAREIL MONTAGE

L'appareil est schématisé dans l'ANNEXE I. Il comprend :

- un bâti support à crémaillère
- une pipette à prélèvement de  $10\text{cm}^3$  de volume
- des cylindres gradués (éprouvettes) de deux litres.

La pipette se déplace avec un mouvement régulier et suivant une trajectoire rectiligne quand on manoeuvre le bouton de commande de la crémaillère.

#### 1.3.2.2. PRINCIPE

L'analyse granulométrique a pour objet de déterminer la répartition des diamètres de grains d'une poudre.

Les méthodes par sédimentation sont basées sur la loi de STOCKES qui donne la vitesse de chute d'une particule sphérique dans un liquide en fonction :

- du diamètre de la particule
- de la différence entre les masses volumiques de la poudre et du liquide
- de la viscosité du liquide

Le mouvement des particules est uniforme si la résistance subie par celles-ci est équilibrée par leurs poids apparents.

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho_m - \rho_l) \cdot g = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad \longrightarrow \quad v = \frac{2r^2 \cdot (\rho_m - \rho_l) \cdot g}{9\eta}$$

$$v = \frac{d^2 \cdot (\rho_m - \rho_l) \cdot g}{18\eta}$$

où

- g: représente l'accélération de la pesanteur
- d: le diamètre de la poudre
- $\rho_m$  et  $\rho_l$ : les masses volumiques de la poudre et du liquide
- $\eta$ : la viscosité dynamique du liquide



### 1.3.2.3. CONDITIONS OPERATOIRES

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvettes de deux litres) et gardées à température ambiante. Le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à  $2\mu\text{m}$  se trouvent en dessous de 10cm de profondeur. La fraction bentonitique dont la taille des particules est inférieure à  $2\mu\text{m}$  est siphonnée, par aspiration, à l'aide de cette pipette.

Nous réagissons, après chaque prélèvement, la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que nécessaire.

En pratique, on descend l'orifice de la pipette à la profondeur déterminée et on prélève le volume correspondant. Nous savons, par ailleurs, qu'en puisant par l'orifice de la pipette nous recueillons la fraction initialement incluse dans une sphère ayant pour centre l'extrémité de ce tube, sans pour autant entraîner, par turbulence, les fractions situées en dessous de cette orifice.

### 1.3.3. PURIFICATION ET ELIMINATION DES SELS RESIDUELS

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation du solide devient très difficile. Pour cette raison, nous procédons à une séparation par ultracentrifugation.

Au vu de cette opération, nous constatons que même la fraction colloïdale (la taille des particules est inférieure à  $2\mu\text{m}$ ) contient encore des impuretés sous forme de cristobalite et probablement de calcite.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite formant la couche gonflante susjacente du solide.

Enfin, pour éliminer les sels résiduels nous procédons au traitement final des échantillons par dialyse. Les montmorillonites sodiques, ainsi obtenues, sont lavées à l'eau distillée et mises dans des



sacs à dialyse que nous avons fabriqués en membranes d'acétate de cellulose (cellophane). Ces sacs sont plongés dans des récipients (bêchers de 3l) remplies à moitié par de l'eau distillée. Nous changeons cette eau toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

Dans cette partie de ce travail nous nous proposons de synthétiser des La dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile: une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na (paragraphe 3) et les polymères hydroxy-aluminiques préparés (page 55) ont été utilisés comme matière de base pour réaliser ces produits.

## 1.4. SYNTHÈSE DES POLYMERES HYDROXY-ALUMINIQUES CATIONIQUES

### 1.4.1. CONDITIONS D'EXPERIMENTATION

L'objectif de ces essais est de préparer des solutions d'aluminium de différents rapports molaires NaOH/Al, de concentration finale en aluminium égale à 0,1M et contenant des polymères hydroxy-aluminiques cationiques.

Dans notre travail, nous utilisons un procédé de titration des solutions de chlorure d'aluminium  $AlCl_3$  de concentration définie (0,5 M) par des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) à différentes concentrations (0,15 - 0,22 et 0,25 M).

La titration est réalisée de la manière suivante:

- les solutions de chlorure d'aluminium sont placées, en série, dans des flacons cylindriques, rigides et résistants.
- le dosage par la soude (NaOH) est effectué avec un débit discontinu de 1,5ml/mn (goutte à goutte) à l'aide d'une pompe péristaltique.
- l'homogénéisation des solutions d'aluminium est réalisée par des agitations violentes pour éviter la suralcalinité locale. Cette dernière peut, en effet, déclencher la formation de l'hydroxyde d'aluminium solide  $Al(OH)_3$ .

Nous appelons toutes nos solutions synthétisées du même nom PCBA et nous désignerons par  $Al_{13}$  le polymère  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  intercalé dans nos montmorillonites.



## I.5. INSERTION DU COMPLEXE PCBA DANS L'ESPACE INTERFOLIAIRE DE LA MONTMORILLONITE

Dans cette partie de ce travail nous nous proposons de synthétiser des matériaux thermiquement stables et caractérisés par de grandes surfaces spécifiques.

La bentonite sodique, déjà purifiée précédemment (paragraphe I.3) et les polymères hydroxy-aluminiques préparés (page 55), ont été utilisées comme matières de base pour réaliser ces produits.

Nous intercalons les montmorillonites, non seulement, pour élargir davantage leurs distances basales  $d_{001}$ , mais aussi, pour créer des pores dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  de ces minéraux. Ce pontage est réalisé par l'insertion d'espèces minérales (oxydes métalliques).

Les travaux dans ce domaine sont moins nombreux que ceux qui ont été publiés sur le pontage d'espèces organiques dans les montmorillonites de WYOMING (U.S.A.) et sont inexistantes avec les bentonites Algériennes.

Dans cette optique et dont le but de valoriser nos ressources bentonitiques, nous nous proposons d'examiner l'influence d'un certain nombre de paramètres qui nous paraissent importants dans le pontage de ces matériaux.

Ces paramètres sont les suivants:

- le rapport molaire OH/Al des solutions PCBA
- l'âge des solutions hydroxy-aluminiques polymériques synthétisées
- le rapport Al/montmorillonite
- la concentration de la suspension montmorillonitique avant le pontage
- la température (calcination) après le pontage

Tout au long de notre travail reviendront un certain nombre d'expressions telles que bentonites ou montmorillonites modifiées, pontées, intercalées, insérées ou expansées. Ces termes désigneront toujours des montmorillonites mises en contact avec une solution d'hydroxyde d'aluminium PCBA.

Le terme montm. désignera toujours la montmorillonite.



### 1.5.1. CONDITIONS OPERATOIRES

Toutes les conditions de préparation suivantes sont respectées et rigoureusement identiques:

- les types d'agitateurs
- le temps d'agitation (temps de contact)
- le débit et la façon d'introduire le PCBA
- la température

La procédure typique de préparation des montm. modifiées est la suivante:

- des portions de montm-Na en poudre (Roussel et M'zila) sont dispersées dans l'eau distillée pour avoir des concentrations de 0,1%.
- les suspensions, bien homogénéisées, sont titrées goutte à goutte (2,4ml/mn) avec des quantités de solutions PCBA voulues.
- les complexes de montm. flocculés obtenus sont filtrés sous vide, lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures (test avec  $AgNO_3$ ) et séchés à 40 °C à l'abri de toute contamination par les produits organiques. Ces produits séchés sont récupérés pour analyse.

Du point de vu pratique, nous réalisons:

- des échantillons orientés, sur plaquette de verre, pour l'examen à la DRX, de tous nos échantillons selon le mode opératoire décrit précédemment (paragraphe 1.2.1.3).  
Nous nous limiterons à examiner seulement les raies  $d_{001}$  des diffractogrammes obtenus.
- des pastilles en KBr pour l'examen à la spectroscopie IR
- des poudres fines sèches pour l'analyse thermique et mesures texturales.

- rapport molaire OH/Al égal à 1,5

- l'âge des solutions P.C.B.A de 48 heures

- la concentration de la suspension avant le pontage égale à 0,1%



#### I.5.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SUSPENSION

#### I.5.2. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE OH/Al, DE L'ÂGE DES SOLUTIONS PCBA ET DU CHAUFFAGE SOUS AIR SUR LA DISTANCE BASALE ( $d_{001}$ ) DES MONTM. PONTEES

Dans ces essais, le rapport molaire OH/Al est égal à 1,8

Nous réalisons plusieurs expériences (neuf) en fonction de l'âge des solutions PCBA et du rapport molaire OH/Al.

Nous retenons comme âges des solutions PCBA les vieillissements de 2 heures, 48 heures et 9 jours. Par la suite, nous soumettons tous les échantillons pontés à diverses températures (40°C, 105°C) dans un four à moufle.

Cet intervalle est assez grand pour examiner l'influence de la concentration.

Ces essais permettent, d'une part, d'examiner l'influence de la déshydratation sur la stabilité de la distance basale des montm., et d'autre part, de choisir aisément l'âge des solutions P.C.B.A. et le rapport molaire OH/Al favorables au pontage.

#### I.6. INSERTION DU CETYL-TRIMETHYL-AMMONIUM DE

Au vu des résultats réalisés, la solution âgée de 48 heures et dont le rapport OH/Al égal à 1,8 s'avère à cet égard la plus favorable.

#### I.5.3. INFLUENCE DU RAPPORT Al/MONTM. SUR LA DISTANCE BASALE $d_{001}$

Dans ces essais, nous réalisons un complexe organophilique et hydrophobe à partir de la solution étudiée.

Nous commençons par faire varier le rapport Al/montm. dans la solution initiale de 1 à 10 mmoles/g. Cet intervalle est assez large pour étudier les influences de ce paramètre sur la distance interlamellaire des minéraux étudiés.

Les valeurs choisies sont: 1, 2, 4 et 10 mmoles/g.

Dans ces essais, nous maintenons constants les paramètres suivants:

- rapport molaire OH/Al égal à 1,8
- l'âge des solutions P.C.B.A de 48 heures
- la concentration de la suspension avant le pontage égale à 0,1%

une queue hydrophobe



#### 1.5.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SUSPENSION AVANT LE PONTAGE SUR LA DISTANCE BASALE $d_{001}$ .

Dans ces essais, nous gardons constants les paramètres suivants:

- rapport molaire OH/Al égal à 1,8
- l'âge des solutions P.C.B.A. de 48 heures
- rapport Al/montm-Na égal à 4 mmoles/g

Les concentrations des suspensions avant le pontage choisies ont les valeurs suivantes:

0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,5 et 2%

Cet intervalle est assez grand pour examiner l'influence de la concentration sur la formation des "tactoides".

#### 1.6. INSERTION DU CETYL-TRIMETHYL-AMMONIUM DE BROMURE (CTAB) DANS L'ESPACE INTERFOLIAIRE DES MONTM.

##### 1.6.1. GENERALITE

Dans cette partie de notre travail, nous réalisons un complexe organophile et hydrophobe à partir des bentonites sodiques Algériennes (ROUSSEL et M'ZILA).

La nature hydrophobique de ces complexes est très variée en fonction des différents cations organiques insérés dans l'espace interlamellaire des montm.

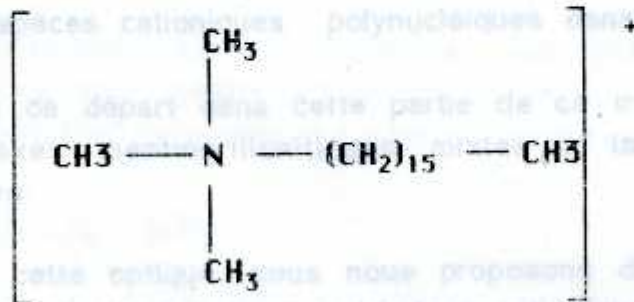
Parmi les composés organiques présentant un grand intérêt pour préparer ces types de complexes, nous citons les tensio-actifs cationiques. Ces derniers sont formés par des molécules amphiphiles. Celles-ci sont constituées de deux parties

- une tête hydrophile (groupement fonctionnel ionique ou polaire)
- une queue hydrophobe



Parmi les cations organiques convenables, on peut citer, comme exemple, le diméthyl-dioctadécyl-ammonium ( $\text{DODMA}^+$ ), l'octadécyl-ammonium,..... etc.

Dans ce travail, le cation organique utilisé est le cétyl-triméthyl ammonium de bromure (C.T.A.B.) de formule chimique suivante:



### 1.6.2. CONDITIONS OPERATOIRES

- préparation d'une solution de C.T.A.B. à 2g/l
- homogénéisation des suspensions de montm-Na (0,1%) de ROUSSEL et M'ZILA.

Des portions de montm-Na en poudre sont dispersées dans l'eau distillée pour avoir une concentration de 0,1%. Nous titrons ces suspensions goutte à goutte (2,4 ml/mn) par une solution de C.T.A.B. dont le volume est environ égal à 6 fois la CEC. La titration est réalisée à l'aide de la pompe péristaltique.

Les complexes argilo-organiques obtenus sont filtrés sous vide et lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la disparition de la mousse.

Des échantillons orientés, par sédimentation, sur des lames de verre, selon la méthode décrite précédemment (paragraphe 1.2.1.3), sont préparés pour l'examen à la diffraction par les rayons X.

Des pastilles en KBr (3/1000) sont préparées pour l'étude à la spectroscopie infrarouge.

Des poudres fines sèches sont réalisées pour l'étude à l'analyse thermique et mesures texturales.



## I.7. PREPARATION DU COMPLEXE ARGILO-MIXTE

### INSERTION DU P.C.B.A. ET C.T.A.B. DANS L'ESPACE INTERFOLIAIRE DE LA MONTM.

Après avoir effectué les intercalations des montm-Na par le P.C.B.A. et le C.T.A.B. séparément, nous avons tenté l'insertion mixte de ces deux espèces cationiques polynucléiques dans la montm.

L'idée de départ dans cette partie de ce travail est de synthétiser des complexes montmorillonitiques mixtes à la fois hydrophobes et organophiles.

Dans cette optique, nous nous proposons d'examiner l'influence de la compétition entre ces deux polymères cationiques (PCBA et CTAB).

Ainsi, nous traiterons nos échantillons selon l'ordre de préparation dans le schéma suivant:

- montm-Na avec C.T.A.B. puis P.C.B.A.
- montm-Na avec P.C.B.A. puis C.T.A.B.
- montm-Na avec P.C.B.A. et C.T.A.B. simultanément

#### I.7.1. CONDITIONS OPERATOIRES

- solution de C.T.A.B. à 2g/l  
- préparation de la solution P.C.B.A. selon les conditions citées dans le **paragraphe 1.4** avec:

- \* rapport molaire OH/Al égal 1,8
- \* l'âge des solutions P.C.B.A de 48 heures
- \* concentration en aluminium égale à 0,1 Molaire

Nous réalisons tous nos essais dans les mêmes conditions ambiantes à l'aide de la même pompe péristaltique.

Des portions de 0.3g de montm.-Na en poudre (ROUSSEL et M'ZILA) sont dispersées dans 300ml d'eau distillée (suspension à 0,1%).



Nous traitons nos échantillons bentonitiques (ROUSSEL et M'ZILA) selon trois méthodes différentes suivantes:

### \*méthode N°1

Les suspensions homogénéisées sont titrées goutte à goutte (1,5ml/mn) séparément par une solution de P.C.B.A. dont la quantité d'aluminium est égale à 12ml.

Immédiatement après floculation, les complexes obtenus sont titrés, de nouveau, goutte à goutte (2,4ml/mn), par une solution de C.T.A.B. (2g/l) dont le volume est égal à 300ml ( $\approx 4$  fois la C.E.C.) .

### \*méthode N°2

Les suspensions homogénéisées sont titrées goutte à goutte (2,4ml/mn) séparément par 300ml d'une solution de C.T.A.B. correspondant à ( $\approx 4$  fois la C.E.C.)

Immédiatement après cette opération, les complexes sont titrés, de nouveau, goutte à goutte (1,5ml/mn) avec 12ml de la solution de P.C.B.A.

### \*méthode N°3

Les suspensions homogénéisées sont titrées chacune simultanément avec 12ml de la solution de P.C.B.A.(1,5ml/mn) et par 300ml de la solution de C.T.A.B. (2,4ml/mn) .

Dans toutes ces expériences, les complexes argileux pontés ainsi réalisés sont filtrés sous vide et lavés plusieurs fois à l'eau distillée .

Du point de vu pratique, nous réalisons:

- des films orientés sur plaquette de verre selon la méthode décrite précédemment (paragraphe 2.1.3) pour l'examen à la diffraction par les rayons X.
- des pastilles en KBr pour l'examen à la spectroscopie infrarouge.
- des poudres fines sèches pour l'analyse thermique et l'étude texturale.



## II. RESULTATS ET DISCUSSION

### II.1. PURIFICATION DES BENTONITES

#### II.1.1. ANALYSE CHIMIQUE

Nous représentons par le tableau II.1 les compositions chimiques des bentonites brutes de ROUSSEL et de M'ZILA.

(a)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
69,39	14,67	1,16	1,07	0,30	0,50	0,79	0,16	0,05	11

(b)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PAF
65,2	17,25	2,10	3,10	1,20	2,15	0,60	0,20	8,20

TABLEAU II.1: résultats d'analyse chimique des bentonites brutes.  
(a): échantillon de ROUSSEL  
(b): échantillon de M'ZILA



### II.1.1. DIFFRACTOMETRIE A RAYONS X

Les diffractogrammes de la bentonite de Roussel (FIGURE II .1) et celle de M'zila (FIGURE II .2) révèlent la présence des minéraux argileux et d'impuretés cristallines que nous résumons respectivement dans le TABLEAU II.2 ci-dessous.

De l'examen des résultats d'analyse réalisés par la diffraction des rayons X il en ressort que:

- les échantillons sans traitement préalable montrent une prédominance de la montmorillonite et des traces d'illite dans celui de M'zila.
- les impuretés cristallines sont constituées essentiellement de tectosilicates (quartz, feldspath,.....etc.) avec des traces de calcaire et dolomie dans l'échantillon de M'zila.

Les diffractogrammes des bentonites sodiques traitées préalablement (FIGURES II .1 et II .2), montrent clairement la parfaite purification de ces échantillons. Nous notons en effet la disparition des raies caractéristiques des impuretés cristallines et particulièrement celle du quartz située à  $2\theta = 26,75^\circ$

Aussi, nous remarquons une augmentation dans l'intensité de certains pics de la montm. ( $2\theta = 5,7$  et  $29^\circ$ ) et l'apparition de nouvelles raies ( $2\theta = 15,99^\circ$  pour Roussel et  $15,73^\circ$  pour M'zila). Nous attribuons ces raies à la montm. de réflexion d'ordre (002) masquée initialement par le quartz très développé dans les bentonites brutes

Il est à noter également que les bentonites de M'zila sont nettement mieux cristallisées par rapport à celles de Roussel indiquant par là l'importance des impuretés existant dans cet échantillon.

impuretés cristallines	calcite	d(A)	(a)	(b)
		3,17		3,33
		$2\theta^\circ$	28,12	26,72

TABLEAU II.2 résultats d'analyse par la diffraction des rayons X  
 (a) échantillon de ROUSSEL  
 (b) échantillon de M'ZILA



(a)

échantillon					
phase argileuse	Montm.	d(Å)	14,73	6,17	3,11
		2θ(°)	5,99	13,34	28,64
	Illite	d(Å)	-	-	-
		2θ(°)	-	-	-
impuretés cristallines	feldspath	d(Å)	-	-	-
		2θ(°)	-	-	-
	quartz	d(Å)	3,33	-	-
		2θ(°)	26,76	-	-
	calcite	d(Å)	-	-	-
		2θ(°)	-	-	-

(b)

échantillon					
phase argileuse	Montm.	d(Å)	15,23	3,02	
		2θ(°)	5,79	29,57	
	Illite	d(Å)	9,88	-	
		2θ(°)	8,94	-	
impuretés cristallines	quartz	d(Å)	3,33	-	
		2θ(°)	26,72	-	
	calcite	d(Å)	3,17	3,33	
		2θ(°)	28,12	26,72	

TABLEAU II.2 : résultats d'analyse par la diffraction des rayons X:

(a): échantillon de ROUSSEL

FIGURE II.1 (b): échantillon de M'ZILA

a) échantillon brut  
b) échantillon purifié



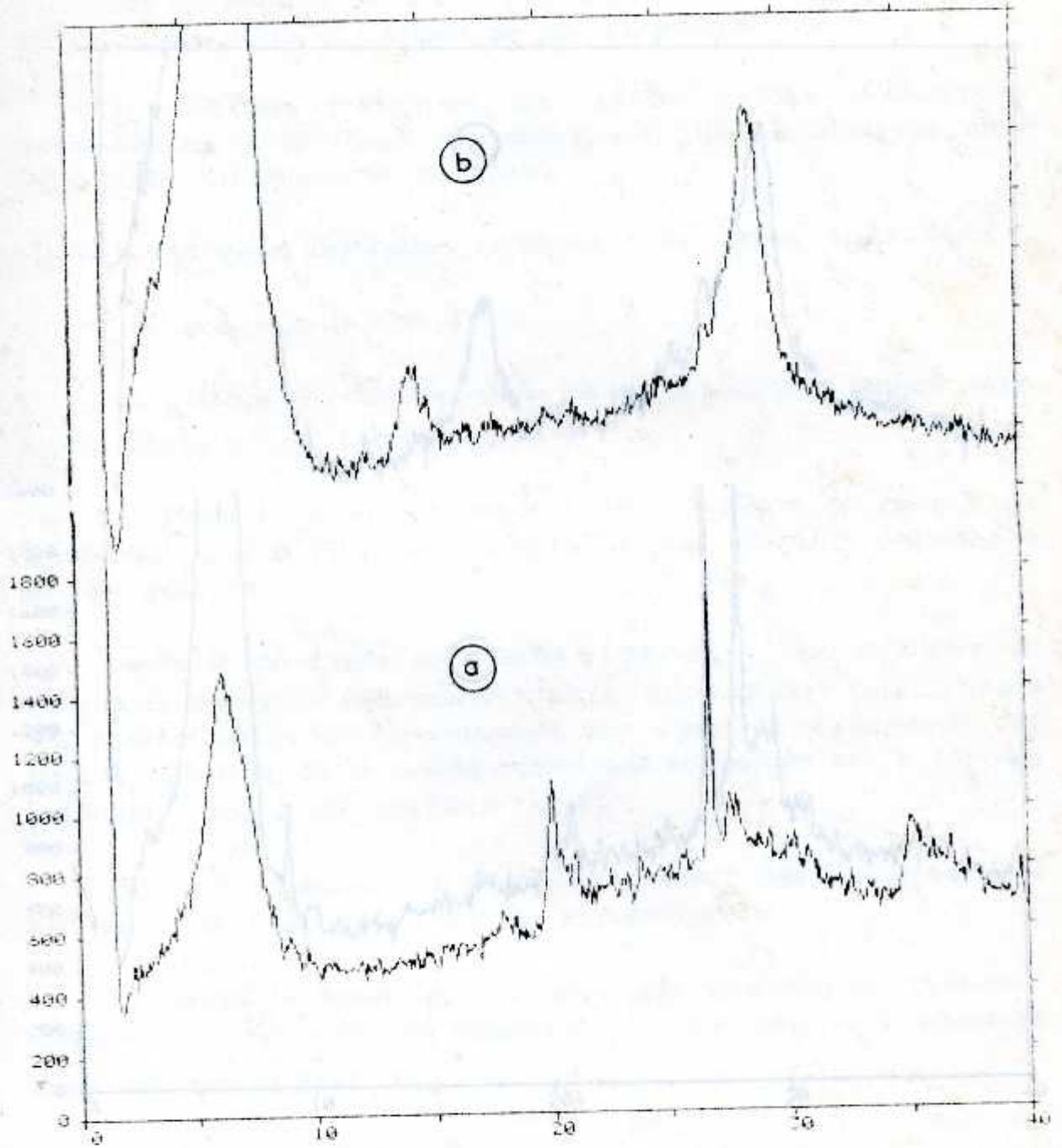
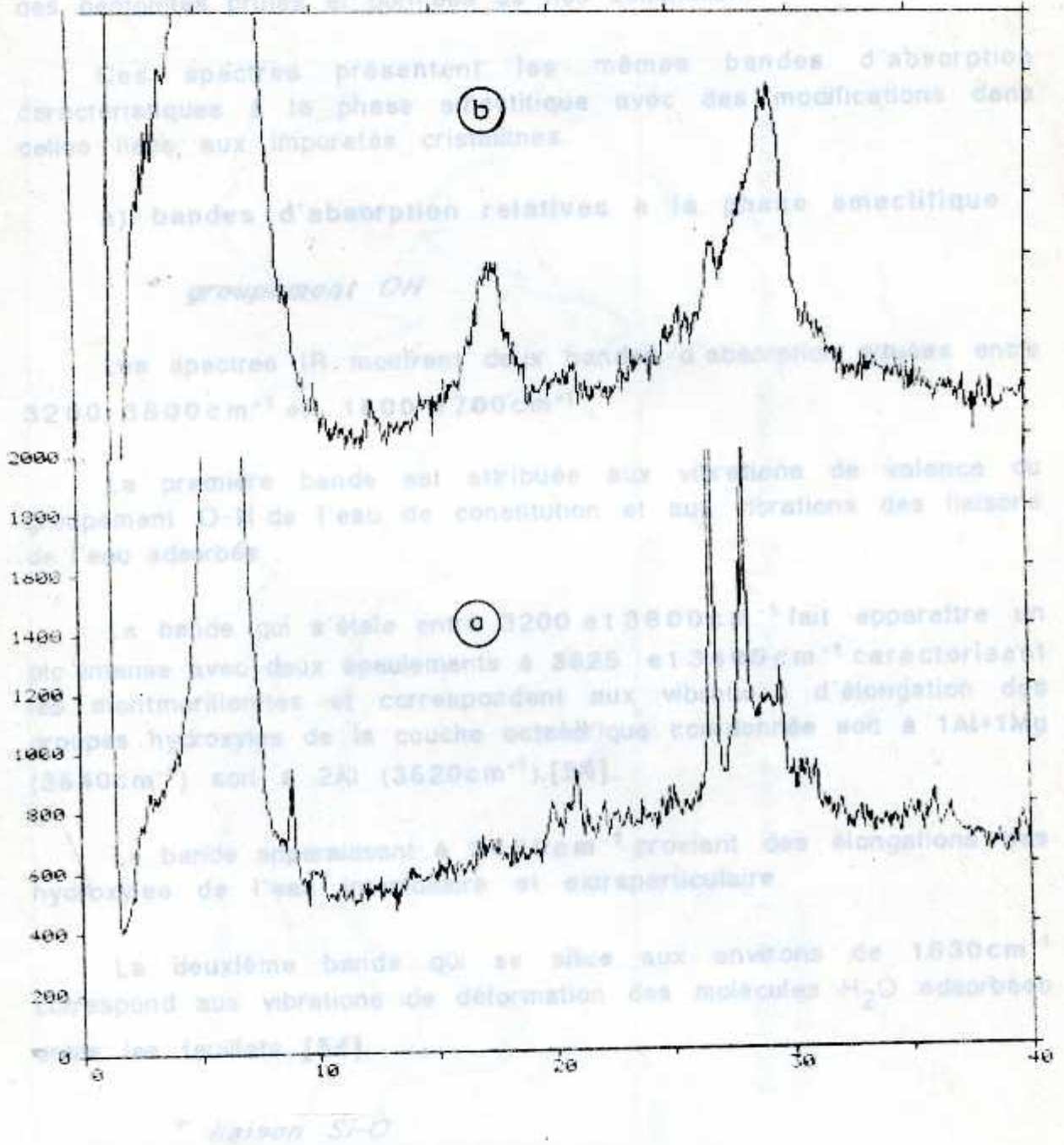


FIGURE II .1: Diffratogrammes à rayons X de la bentonite de ROUSSEL  
a): échantillon brut  
b): échantillon purifié



## II.1.2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

Nous reproduisons par les FIGURES 11.3 et 11.4 les spectres IR des bentonites brutes et purifiées de nos échantillons.



Les spectres IR présentent une bande d'absorption intense entre 900 et 1200 cm⁻¹ centrée aux environs de 1040 cm⁻¹ correspondant

FIGURE II.2: Diffractogrammes à rayons X de la bentonite de M'ZILA

a): échantillon brut

b): échantillon purifié



## II.1.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

Nous reproduisons par les FIGURES 11.3 et 11.4 les spectres IR des bentonites brutes et purifiées de nos échantillons .

Ces spectres présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques à la phase smectitique avec des modifications dans celles liées aux impuretés cristallines.

### a) bandes d'absorption relatives à la phase smectitique

#### \* *groupement OH*

Les spectres IR montrent deux bandes d'absorption situées entre  $3200-3800\text{cm}^{-1}$  et  $1600-1700\text{cm}^{-1}$ .

La première bande est attribuée aux vibrations de valence du groupement O-H de l'eau de constitution et aux vibrations des liaisons de l'eau adsorbée .

La bande qui s'étale entre  $3200$  et  $3800\text{cm}^{-1}$  fait apparaître un pic intense avec deux épaulements à  $3625$  et  $3400\text{cm}^{-1}$  caractérisant les montmorillonites et correspondent aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles de la couche octaédrique coordonnée soit à  $1\text{Al}+1\text{Mg}$  ( $3640\text{cm}^{-1}$ ) soit à  $2\text{Al}$  ( $3620\text{cm}^{-1}$ ). [54].

La bande apparaissant à  $3400\text{cm}^{-1}$  provient des élongations des hydroxyles de l'eau interfoliaire et extraparticulaire.

La deuxième bande qui se situe aux environs de  $1630\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillets [54].

#### \* *liaison Si-O*

Les spectres IR présentent une bande d'absorption intense entre  $900$  et  $1200\text{cm}^{-1}$  centrée aux environs de  $1040\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence.



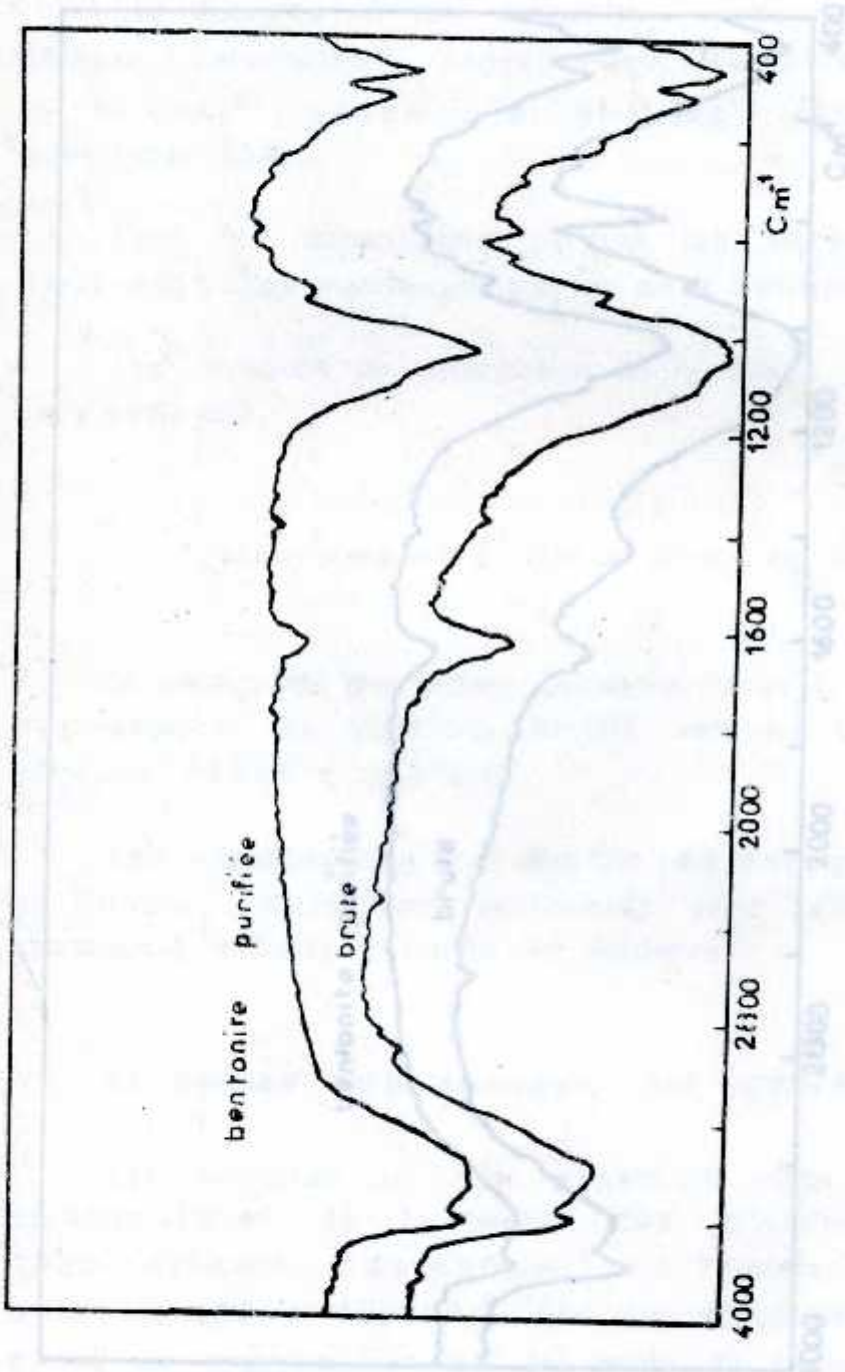


FIGURE II .3: Spectres infrarouge des bentonites brutes et purifiées des échantillons de ROUSSEL

FIGURE II 4. Spectres infrarouge des Bentonites brutes et purifiées des échantillons de M ZILIA



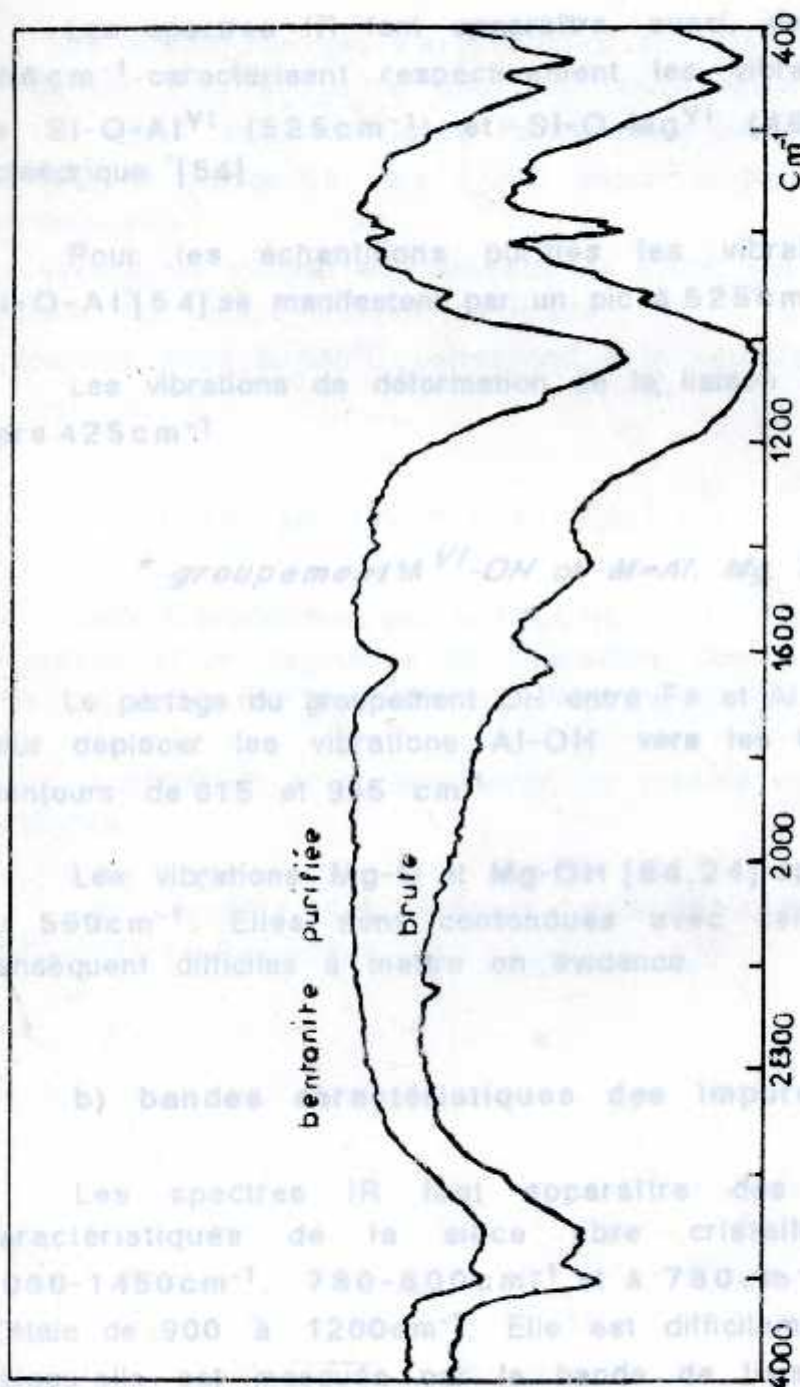


FIGURE II 4.: Spectres infrarouge des bentonites brutes et purifiées des échantillons de M'ZILA

Pour les échantillons purifiés (montm-Nul), la bande Si-O, moins large que celle du brute apparaît entre 1115 et 1020 $\text{cm}^{-1}$  centrée vers 1030 $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes à 525 et 425 $\text{cm}^{-1}$  caractérisant respectivement les vibrations de déformation de Si-O-Al<sup>VI</sup> (525 $\text{cm}^{-1}$ ) et Si-O-Al<sup>VI</sup> (425 $\text{cm}^{-1}$ ) en position octaédrique [54].

Pour les échantillons purs les vibrations de déformation Si-O-Al [54] se manifestent par un pic à 525 $\text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations de déformation de la liaison Si-O-Fe apparaissent vers 425 $\text{cm}^{-1}$ .

\* groupement VI-OH de M-Al, M-Fe.

Le partage du groupement VI-OH entre Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux alentours de 815 et 915  $\text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations Mg-OH (84,24) apparaissent vers 550 et 500 $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont confondues avec celles de Si-OH et par conséquent difficiles à mettre en évidence.

b) bandes caractéristiques des impuretés cristallines.

Les spectres IR ne font apparaître des bandes caractéristiques de la calcite cristalline (qui est entre 1000-1450 $\text{cm}^{-1}$ , 780-800 $\text{cm}^{-1}$  à 730 $\text{cm}^{-1}$  et une bande de 900 à 1200 $\text{cm}^{-1}$ ). Elle est difficilement mise en évidence, généralement est masquée par la bande de la liaison Si-O (1000 $\text{cm}^{-1}$ ) beaucoup plus étendue dans les échantillons purifiés que ceux du brute.

Les bandes caractéristiques de la calcite apparaissent à 2960, 2875, 1600, 875 et 730 $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont dues aux vibrations de valence et de déformation de  $\text{CO}_3^{2-}$  avec leur harmonique [24].



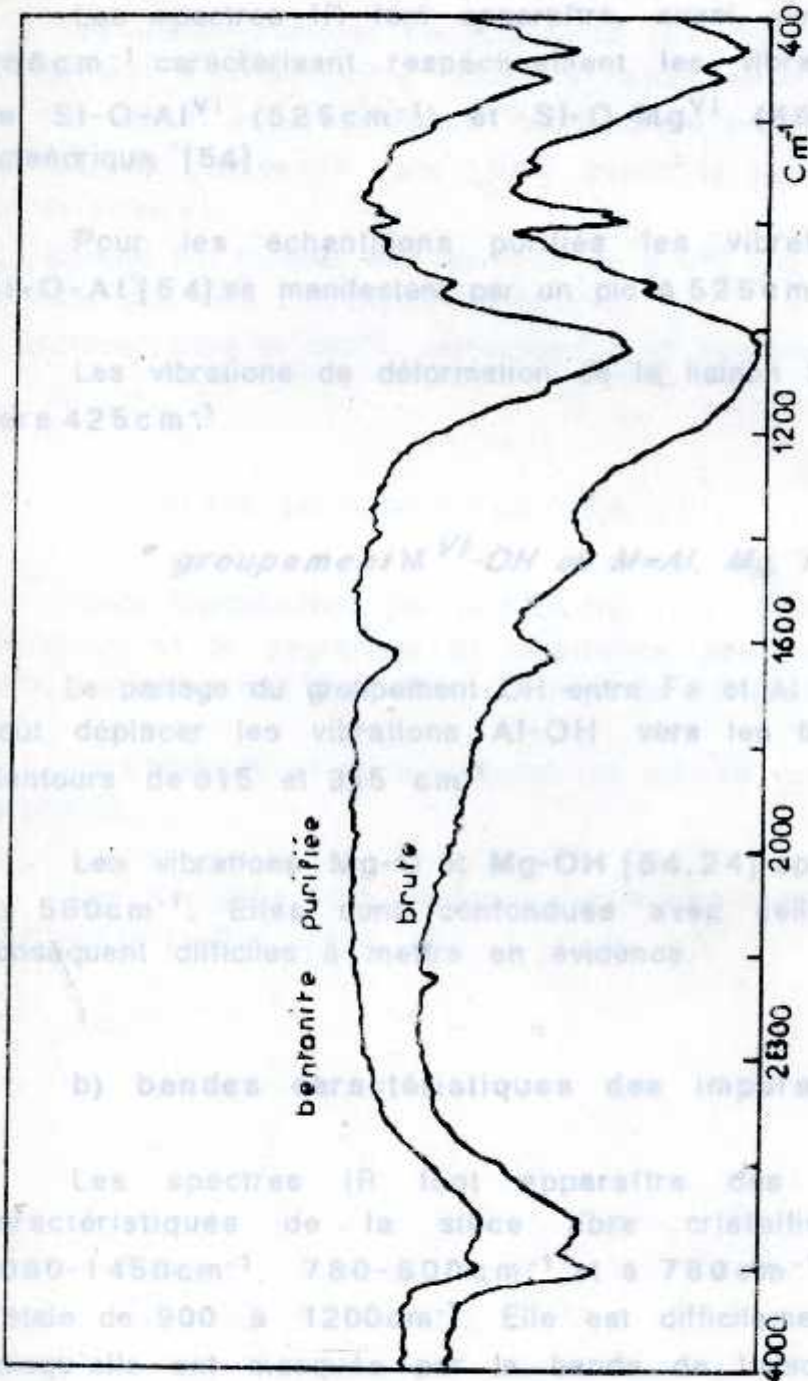


FIGURE II 4. Spectres infrarouge des bentonites brutes et purifiées des échantillons de M'ZILA

Pour les échantillons purifiés (Monim-Nay), la bande Si-O moins large que celle du brute apparaît entre 1115 et 1020 $\text{cm}^{-1}$  centrée vers 1030 $\text{cm}^{-1}$

Les bandes à 525 et 425 $\text{cm}^{-1}$  caractérisant respectivement les vibrations de déformation de Si-O-Al<sup>VI</sup> (525 $\text{cm}^{-1}$ ) et Si-O-Al<sup>VI</sup> (425 $\text{cm}^{-1}$ ) sont en position symétrique [54].

Pour les échantillons purs les vibrations de déformation Si-O-Al [54] se manifestent par un pic à 525 $\text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations de déformation de la liaison Si-O-Fe apparaissent vers 425 $\text{cm}^{-1}$ .

groupement VI-OH M-Al, M-Fe

Le partage du groupement entre Fe et Al en position octaédrique peut déplacer ces vibrations HO-Al vers les basses fréquences aux alentours de 815 et 395 $\text{cm}^{-1}$ .

La vibration Mg-OH (54,24) apparaît vers 530 $\text{cm}^{-1}$  et 560 $\text{cm}^{-1}$ . Elle est confondue avec celle de Si-O-Al par conséquent difficile à mettre en évidence.

b) bandes caractéristiques des impuretés cristallines.

Les spectres IR ont fait apparaître des bandes de absorption caractéristiques de la silice libre cristallisée (qui est entre 1100-1450 $\text{cm}^{-1}$ , 780-500 $\text{cm}^{-1}$  et 780 $\text{cm}^{-1}$  sont la plus intense totale de 900 à 1200 $\text{cm}^{-1}$ ). Elle est difficilement mise en évidence par rapport à la bande de vibration Si-O (1000 $\text{cm}^{-1}$ ) beaucoup plus étendue dans les échantillons purifiés que ceux du brute.

Les bandes caractéristiques de la calcite apparaissent à 2960, 2875, 1800, 875 et 730 $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont dues aux vibrations de valence et de déformation de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> avec leur harmonique [24].



Pour les échantillons purifiés (montm.-Na), la bande Si-O moins large que celle du brute apparaît entre  $1115$  et  $1020\text{cm}^{-1}$  centrée vers  $1030\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres IR font apparaître, aussi, deux bandes à  $525$  et  $468\text{cm}^{-1}$  caractérisant respectivement les vibrations de déformation de Si-O-Al<sup>VI</sup> ( $525\text{cm}^{-1}$ ) et Si-O-Mg<sup>VI</sup> ( $468\text{cm}^{-1}$ ) en position octaédrique [54].

Pour les échantillons purifiés les vibrations de déformation Si-O-Al [54] se manifestent par un pic à  $525\text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations de déformation de la liaison Si-O-Fe apparaissent vers  $425\text{cm}^{-1}$ .

#### II.1.4 MESURES TEXTURALES

##### \* groupement M<sup>VI</sup>-OH ou M=Al, Mg, Fe,...

Nous reproduisons, par la FIGURE II.7, l'isotherme d'adsorption-désorption et le diagramme de distribution des pores en fonction de la taille. Le partage du groupement OH entre Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux alentours de  $815$  et  $915\text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations Mg-O et Mg-OH [54,24] apparaissent entre  $530$  et  $560\text{cm}^{-1}$ . Elles sont confondues avec celles de Si-O et par conséquent difficiles à mettre en évidence.

##### b) bandes caractéristiques des impuretés cristallines

Les spectres IR font apparaître des bandes d'absorption caractéristiques de la silice libre cristallisée (quartz) entre  $1080-1450\text{cm}^{-1}$ ,  $780-800\text{cm}^{-1}$  et à  $780\text{cm}^{-1}$  dont la plus intense s'étale de  $900$  à  $1200\text{cm}^{-1}$ . Elle est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande de liaison Si-O ( $1000\text{cm}^{-1}$ ) beaucoup plus étendue dans les échantillons purifiés que ceux du brute.

Les bandes caractéristiques de la calcite apparaissent à  $2980$ ,  $2875$ ,  $1800$ ,  $875$  et  $730\text{cm}^{-1}$ . Elles sont dues aux vibrations de valence et de déformation de  $\text{CO}_3^{2-}$  avec leur harmonique [24].



### II.1.3. ANALYSE THERMIQUE

Nous représentons par les FIGURES II .5 et II .6 les courbes ATD des bentonites brutes et purifiées .

Les thermogrammes correspondant aux montm. purifiées présentent en général trois accidents: deux de nature endothermique aux environs de 130, 670°C et un de nature exothermique situé à 980°C [56,24,14].

-Le premier pic centré vers 130°C traduit la perte d'eau hygroscopique (interfoliaire).

-Le second pic localisé aux environs de 670°C est faible. Il correspond à la perte des ions hydroxyles du feuillet.

-L'accident situé à 980°C correspond à la recristallisation du minéral.

### II.1.4. MESURES TEXTURALES

Nous reproduisons par la FIGURE II.7, l'isotherme d'adsorption-désorption et le diagramme de distribution des pores en fonction de la taille des pores des bentonites purifiées de ROUSSEL.

La FIGURE II .8 représente les mêmes courbes pour l'échantillon de M'ZILA.

Les résultats des mesures texturales sont consignés dans le TABLEAU II.2 ci-après.

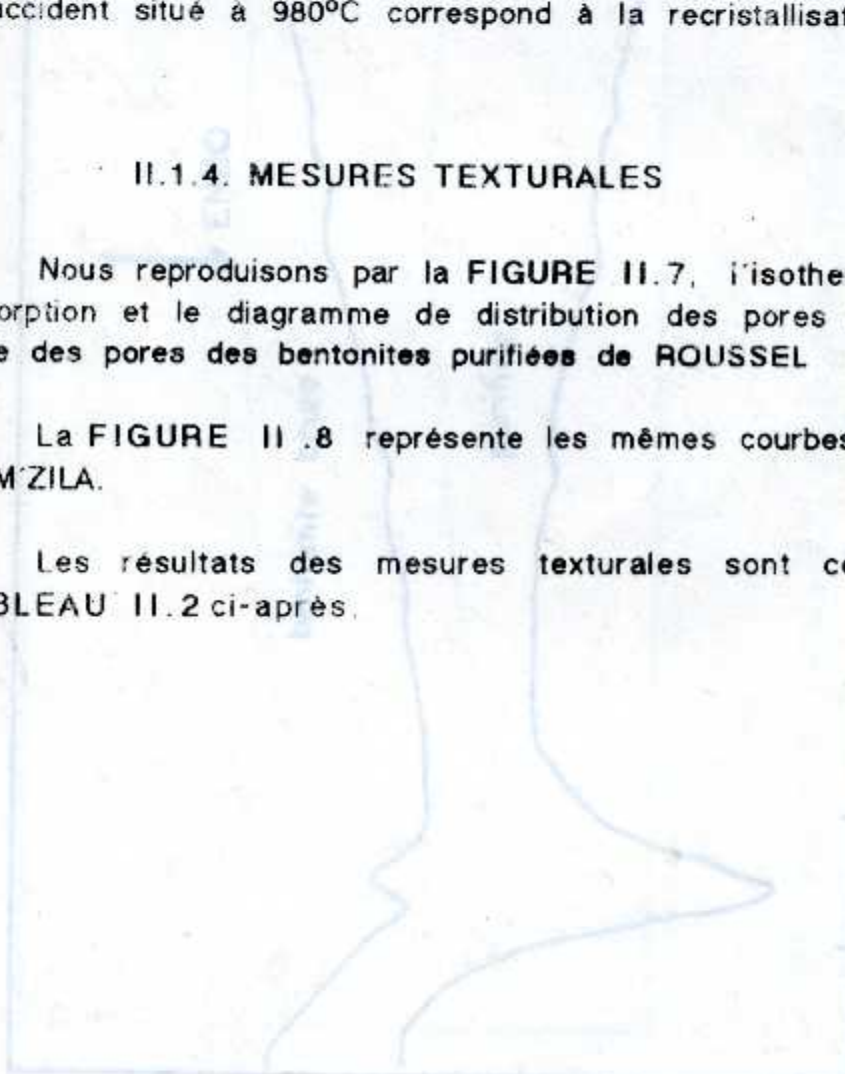


FIGURE II .5. Courbes ATD des bentonites brutes et purifiées de ROUSSEL.



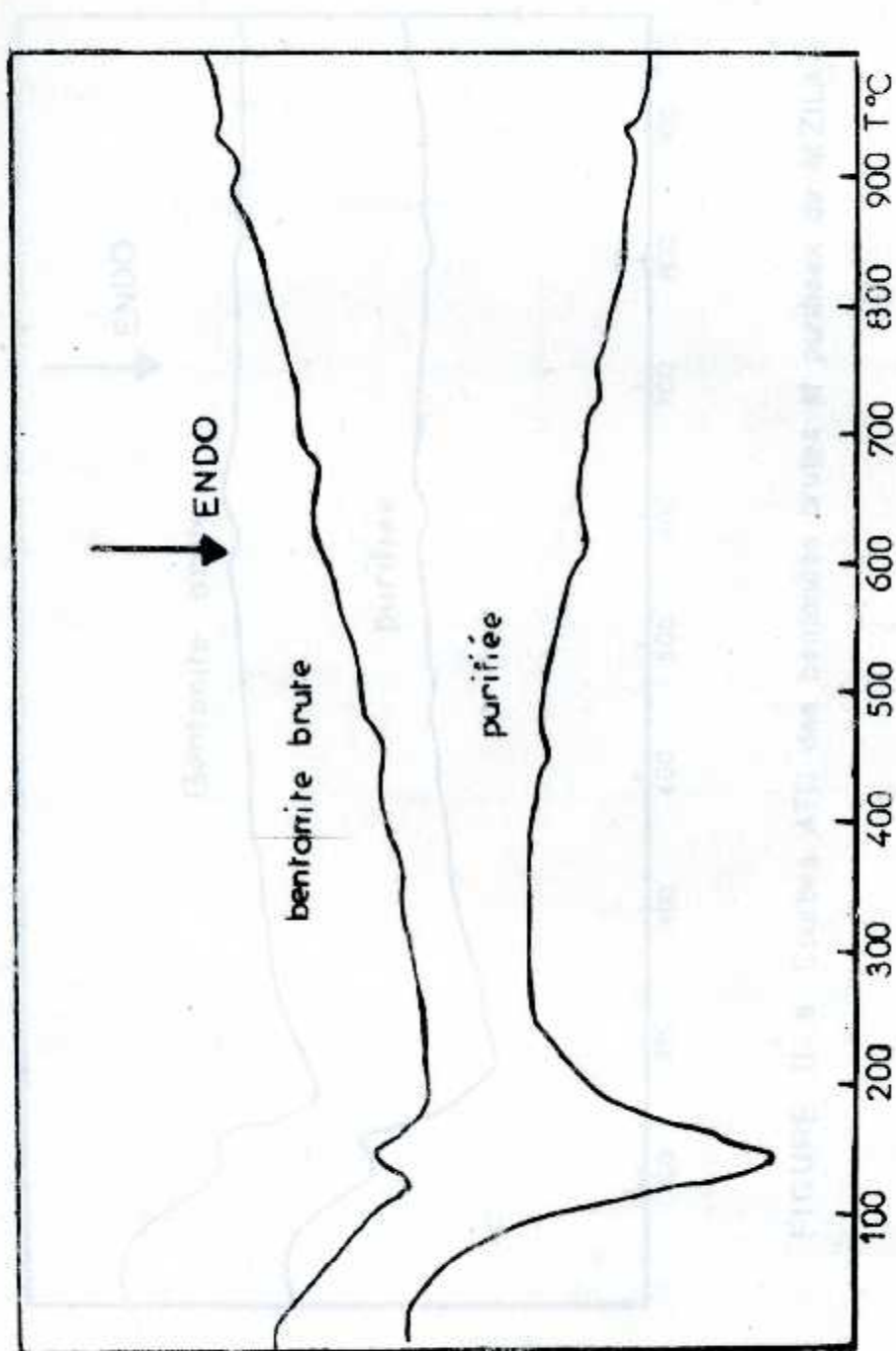


FIGURE II.5: Courbes ATD des bentonites brutes et purifiées de ROUSSEL.



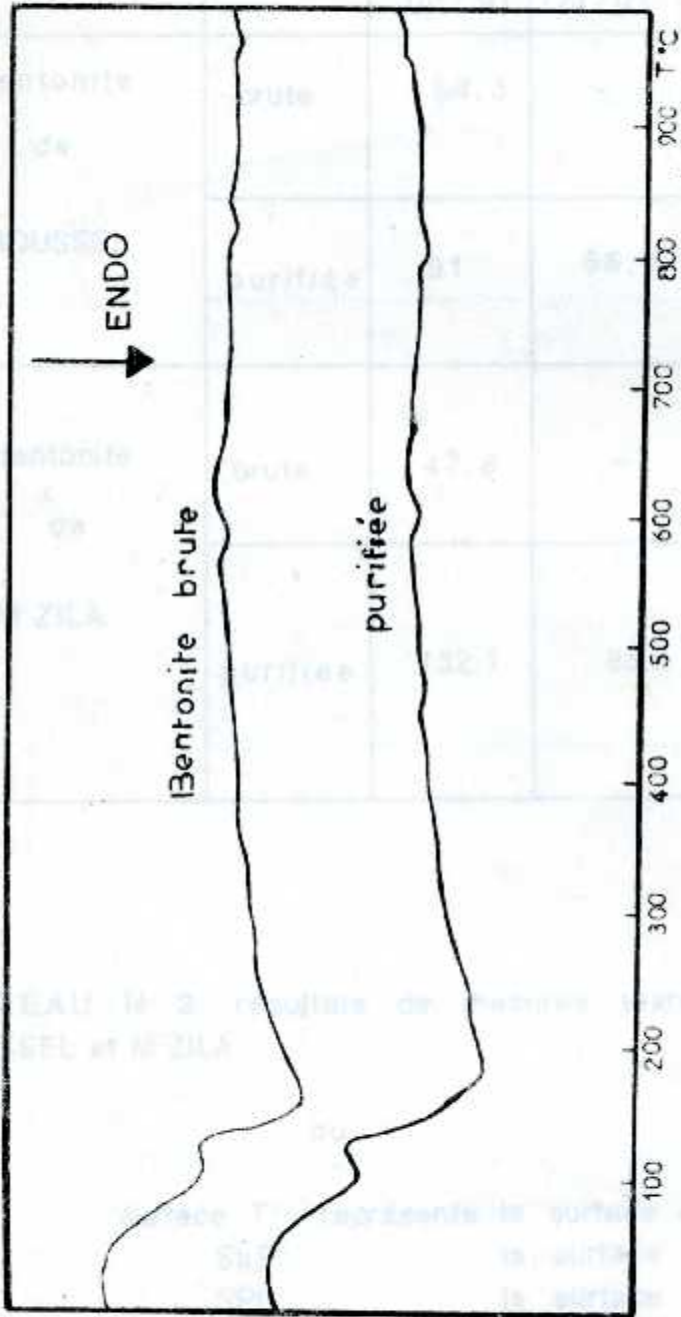


FIGURE II .6. Courbes ATD des bentonites brutes et purifiées de MZILA.



V. adsorbé - désorbé (cm<sup>3</sup>/g)

échantillon		B.E.T (m <sup>2</sup> /g)	Surface T (m <sup>2</sup> /g)	S.μ.P (m <sup>2</sup> /g)	S.P.C. (m <sup>2</sup> /g)	Ø Pores (Å)
bentonite de ROUSSEL	brute	54,3	-	-	-	-
	purifiée	91	56,3	34,7	62	18-19
bentonite de M'ZILA	brute	47,8	-	-	-	-
	purifiée	132,1	88,2	43,9	83,9	18-19

TABLEAU II.2: résultats de mesures texturales des échantillons de ROUSSEL et M'ZILA

ou

surface T: représente la surface externe

S<sub>μ</sub>P: la surface microporeuse cumulée

SPC: la surface poreuse cumulée

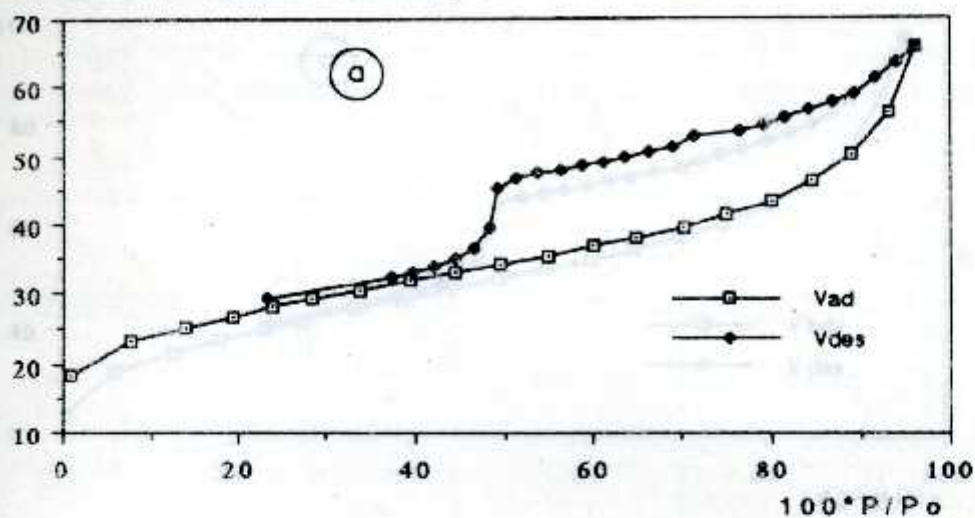
FIGURE II.2: Résultats des mesures texturales de la montmorillonite de ROUSSEL

a) courbes d'adsorption-désorption

b) distribution de la taille des pores en fonction des rayons de pores



V adsorbé - désorbé ( cm<sup>3</sup>/g )



DVP/DR 10 \* m<sup>2</sup>

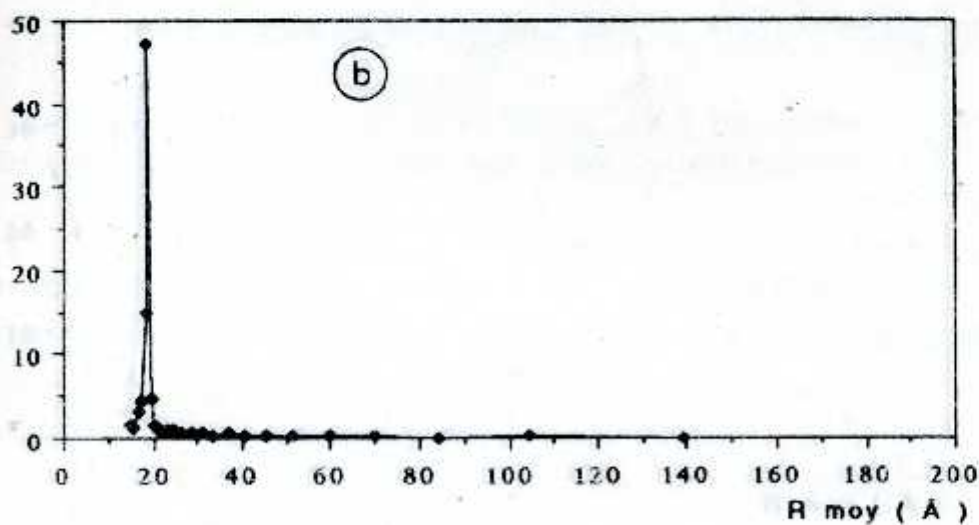
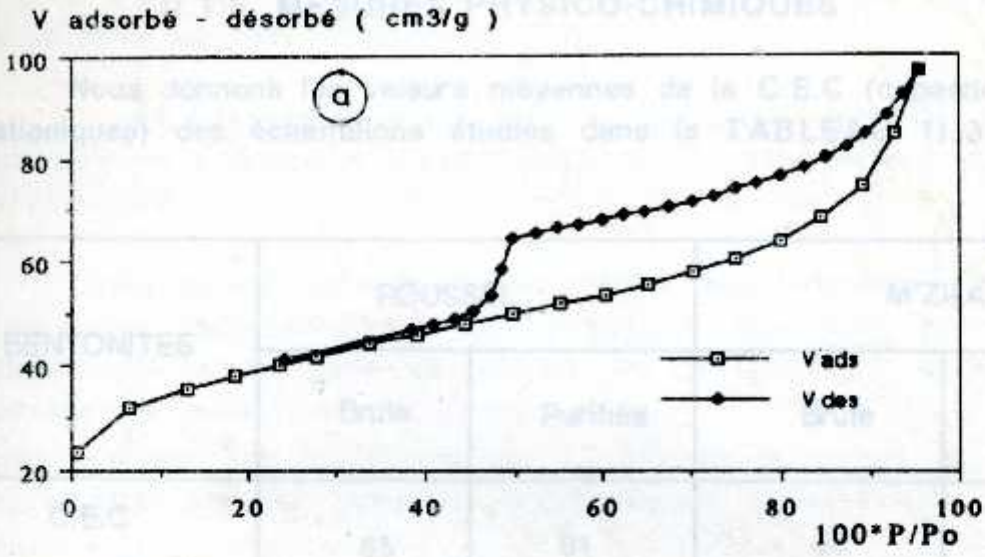


FIGURE II .7: Résultats des mesures texturales de la montm. de ROUSSEL.

- a) isotherme d'adsorption-désorption
- b) distribution de la taille des pores en fonction des rayons de pores





DVP/DR 10\*m<sup>2</sup>

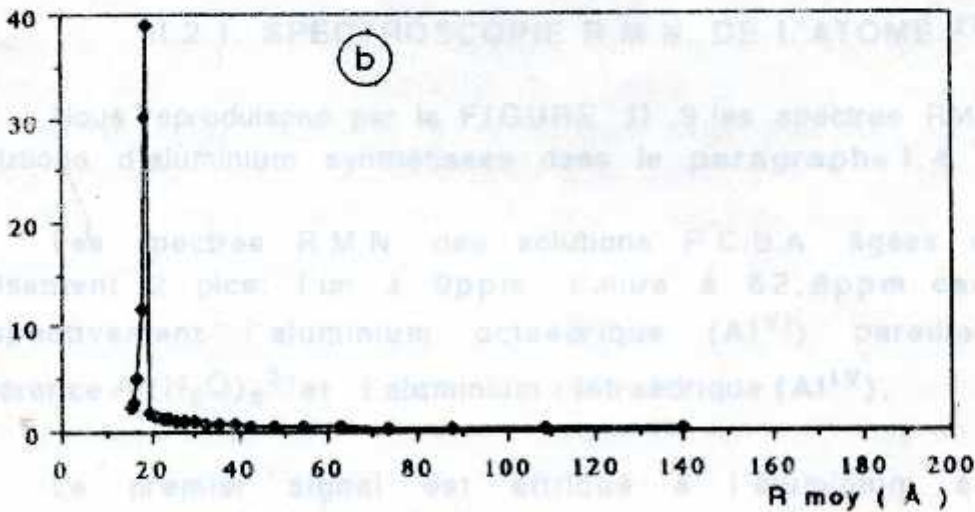


FIGURE II.8: Résultats des mesures texturales de la montm. de M'ZILA.  
a) isotherme d'adsorption-désorption  
b) distribution de la taille des pores en fonction des rayons de pores.



### II.1.5. MESURES PHYSICO-CHIMIQUES

Nous donnons les valeurs moyennes de la C.E.C (capacité d'échange cationiques) des échantillons étudiés dans le TABLEAU II.3. ci-après :

BENTONITES	ROUSSEL		M'ZILA	
	Brute	Purifiée	Brute	Purifiée
C.E.C (meq/100g)	65	91	58	85

## II.2. COMPLEXE HYDROXY-ALUMINIQUE P.C.B.A.

### II.2.1. SPECTROSCOPIE R.M.N. DE L'ATOME $^{27}\text{Al}$

Nous reproduisons par la FIGURE II.9. les spectres RMN des trois solutions d'aluminium synthétisées dans le paragraphe I.4.

Les spectres R.M.N. des solutions P.C.B.A. âgées de 9 jours présentent 2 pics: l'un à 0ppm, l'autre à 62,8ppm caractérisant respectivement l'aluminium octaédrique ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) pareilles que la référence  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  et l'aluminium tétraédrique ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ).

Le premier signal est attribué à l'aluminium sous forme monomérique et dimérique de type:



Les raies situées à 62,8ppm sont attribuées à l'ion aluminium en coordination tétraédrique  $\text{AlO}_4$  localisé au centre du polymère sphérique



$[Al^{IV}O_4Al_{12}^{VI}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  (FIGURE II .10) qui a été identifié pour la première fois par JOHANSON [46], confirmé par AKITT [43] et récemment par BOTTERO et al [44].

Il est possible à partir des surfaces des pics de calculer les quantités de l'aluminium présent sous forme monomérique, dimérique et polymérique.

Cette espèce cationique polynucléique est composée par:

- un cœur "nucléus" formé par un atome aluminium en coordination tétraédrique situé dans le centre de la structure polymérique et possède un environnement symétrique
- une couverture constituée par 12 atomes aluminium en coordination octaédrique localisés dans un environnement dissymétrique.

L'existence de ce polymère semble actuellement certaine et elle est prouvée par des méthodes différentes [44,51,43].

Bottero et al [44], ont même mesuré les enthalpies de formation de ce polycation:

$$\Delta H_f[Al_{13}] \approx -144 \text{Kcal/mole}$$

$$\Delta S_f[Al_{13}] \approx +10.1 \text{Kcal/mole}$$

Nous constatons que les rapports molaires OH/Al ont une influence considérable sur la quantité de l'espèce  $Al_{13}$  présent dans les solutions d'aluminium PCBA. On pourrait, à priori, s'attendre à ce que les intercalations réalisées à partir des polymères de rapport molaire OH/Al variables sont très différentes. On verra qu'il n'en est rien et que la montm. a beaucoup d'affinité pour l'espèce  $Al_{13}$  par rapport aux autres espèces cationiques

Nous montrerons, plus loin, que la taille du polymère intercalé correspond exactement aux espacements basaux des montm étudiées. Ce complexe a en effet un rayon ionique de 5,4Å à l'état non hydraté et de 12,5Å à l'état hydraté [43,44].

Il est clair, aussi, que les solutions synthétisées PCBA doivent être parfaitement limpides et dépourvues de toute particule afin d'éviter la formation de l'hydroxyde d'aluminium cristallisé  $Al(OH)_3$ . Pour cette raison, nous avons pris en considération la concentration en aluminium de la solution finale PCBA. Cette dernière ne doit pas dépasser en effet la valeur de 0,1M ( $C \leq 0,1M$ ).



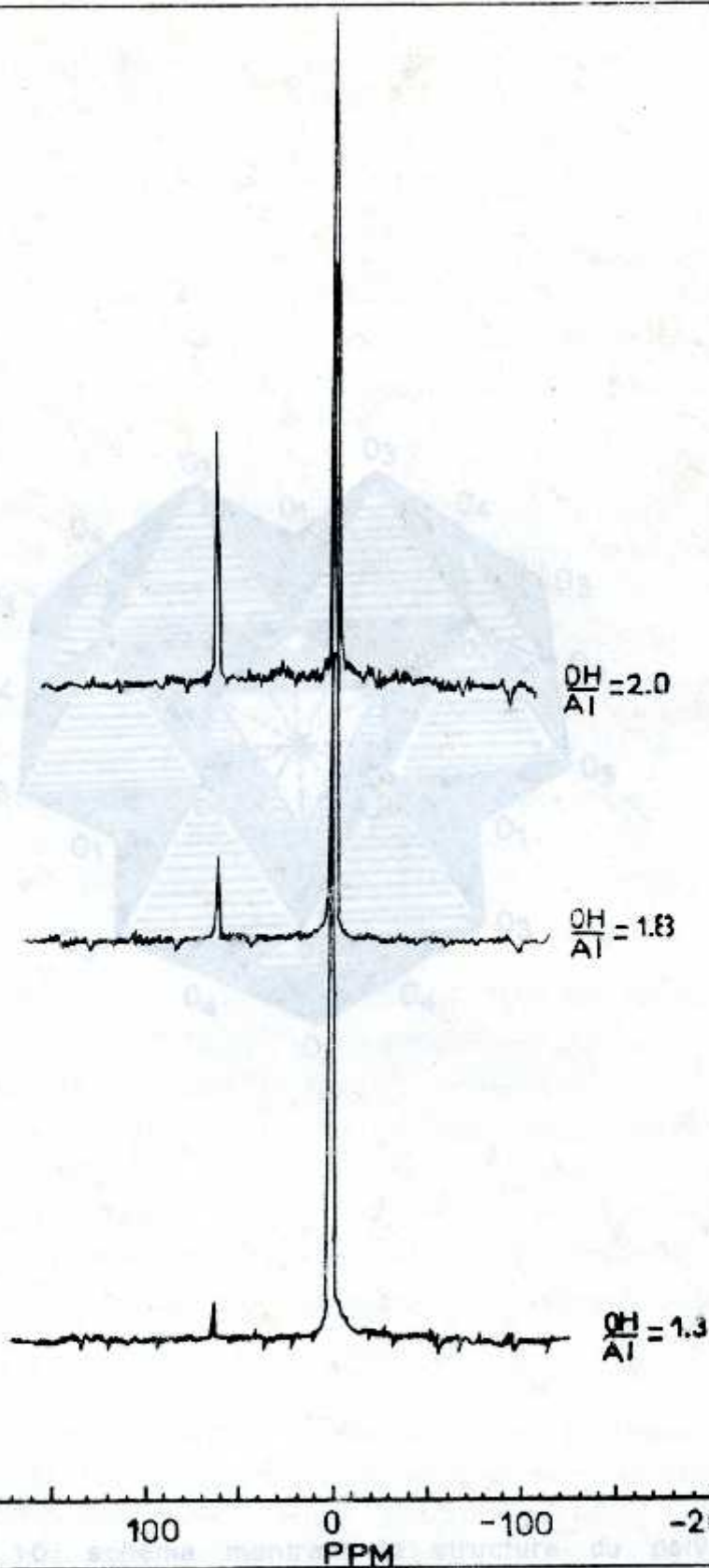


FIGURE II.9: Spectres R.M.N. de l'atome  $^{27}\text{Al}$  des trois solutions d'aluminium âgées de neuf jours et de rapports molaires (OH/Al) égaux à 1,3-1,8 et 2,0



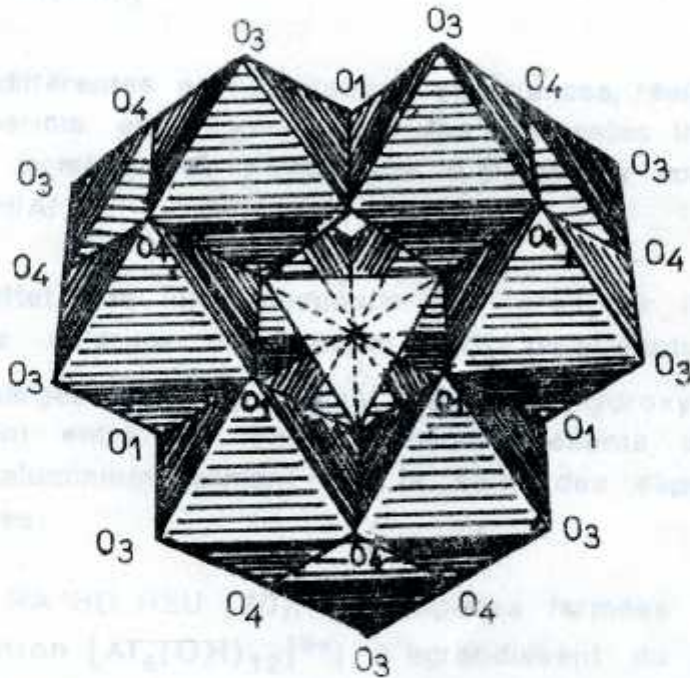


FIGURE II.10: schéma montrant la structure du polymère hydroxy-aluminique constitué par un coeur  $AlO_4$  et une couverture  $[Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]$ .



Il n'est pas à négliger que ces préparations sont extrêmement délicates et on devrait donc, choisir le débit de dosage adéquat (dans notre cas il est égal à 1,5ml/mn) et surtout des mélangeurs (agitateurs mécaniques) rapides et puissants.

Ces conditions permettent d'obtenir une homogénéisation parfaite et instantanée des ions hydroxyles au cours de la synthèse du PCBA et par conséquent, d'empêcher les surconcentrations locales en ion  $\text{OH}^-$  principaux précurseurs de la formation de l'hydroxyde d'aluminium cristallisé  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Les différentes et nombreuses expériences, réalisées dans ce sens, nous ont permis, en s'appuyant sur les différentes théories de mettre en relation la formation de l'hydroxyde d'aluminium solide avec le rapport molaire  $\text{OH}/\text{Al}$ .

En effet, les ions aluminium  $\text{Al}^{3+}$  présents initialement dans la solution de chlorure d'aluminium sont polarisants et possèdent de grandes charges nettes positives. Les ions hydroxyle  $\text{OH}^-$  additionnés se partagent entre les ions aluminium présents dans la solution de chlorure d'aluminium formant par la suite des espèces mono-, di- ou polymériques.

selon PA HO HSU [40], les espèces formées (l'unité de base de polymérisation  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ ) s'agrandissent du point de vue taille, charge et basicité. Lorsque le rapport molaire dépasse la valeur deux ( $\text{OH}/\text{Al} > 2$ ) de petites particules solides blanchâtres apparaissent indiquant une diminution au niveau des charges nettes positives. A cet instant, les phénomènes de répulsion qui existaient auparavant entre les différentes espèces cationiques sont compensées avec des charges négatives  $\text{OH}^-$  entraînant par conséquent la formation des cristaux de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  solide.

BOTTERO et al [44], ont montré qu'au delà du rapport  $\text{OH}/\text{Al} \geq 2,5$ , le gel précipité ne se modifie plus jusqu'à la neutralisation complète ( $\text{OH}/\text{Al}=3$ ) provoquant l'association progressive des polymères. Cette évolution s'accompagne avec la disparition progressive de l'aluminium tétracoordonné.



## II.3.COMPLEXE MONTM.-HYDROXYDE D'ALUMINIUM

### II.3.1. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE OH/Al, DE L'AGE DES SOLUTIONS PCBA ET DU CHAUFFAGE APRES PONTAGE

Nous montrons par les FIGURES II.11 à II.16 les raies  $d_{001}$  des diffractogrammes des échantillons pontés .

Nous reproduisons dans le TABLEAU II.4 ci-après, pour chaque rapport molaire OH/Al et chaque température choisie les valeurs de la distance basale  $d_{001}$  des échantillons pontés .

Les résultats obtenus par la D.R.X. montrent réellement un déplacement de la raie  $d_{001}$  vers les faibles valeurs de l'angle de diffraction ( $2\theta \approx 4,45^\circ$ ).

Il est connu que les montm-Na, au contact de l'eau, se gonflent provoquant, par conséquent, un espacement au niveau de leurs distances basales. Cependant, une déshydratation de ces matériaux à  $105^\circ\text{C}$ . par exemple, entraîne un fléchissement de ces distances impliquant le retour à leurs valeurs originales.

Les échantillons que nous avons traités par les solutions PCBA jeunes dont le vieillissement est de deux heures (2h) donnent effectivement des élargissements interfoliaires importants par rapport aux montm-Na. La déshydratation à la température de  $105^\circ\text{C}$  montre l'instabilité thermique de ces matériaux. Nous notons, en moyenne, une diminution de  $18,20\text{\AA}$  jusqu'à  $14,70\text{\AA}$  pour Roussel et de  $18,77\text{\AA}$  jusqu'à  $15,77\text{\AA}$  pour M'zila. Nous expliquons cette variation de la manière suivante: Les solutions PCBA jeunes pourraient être dans un état métastable et les polymères  $\text{Al}_{13}$  n'auraient pas eu le temps nécessaire de se construire. Le pontage, dans ce cas, se produit seulement par l'intermédiaire des monomères et dimères.

Par contre, lorsque les montm-Na sont traitées par des solutions vieilles (48 heures et 9 jours), les raies  $d_{001}$  montrent clairement que les élargissements des feuillets, très importants, restaient pratiquement inchangés pendant la déshydratation de ces produits ( $T=105^\circ\text{C}$ ).



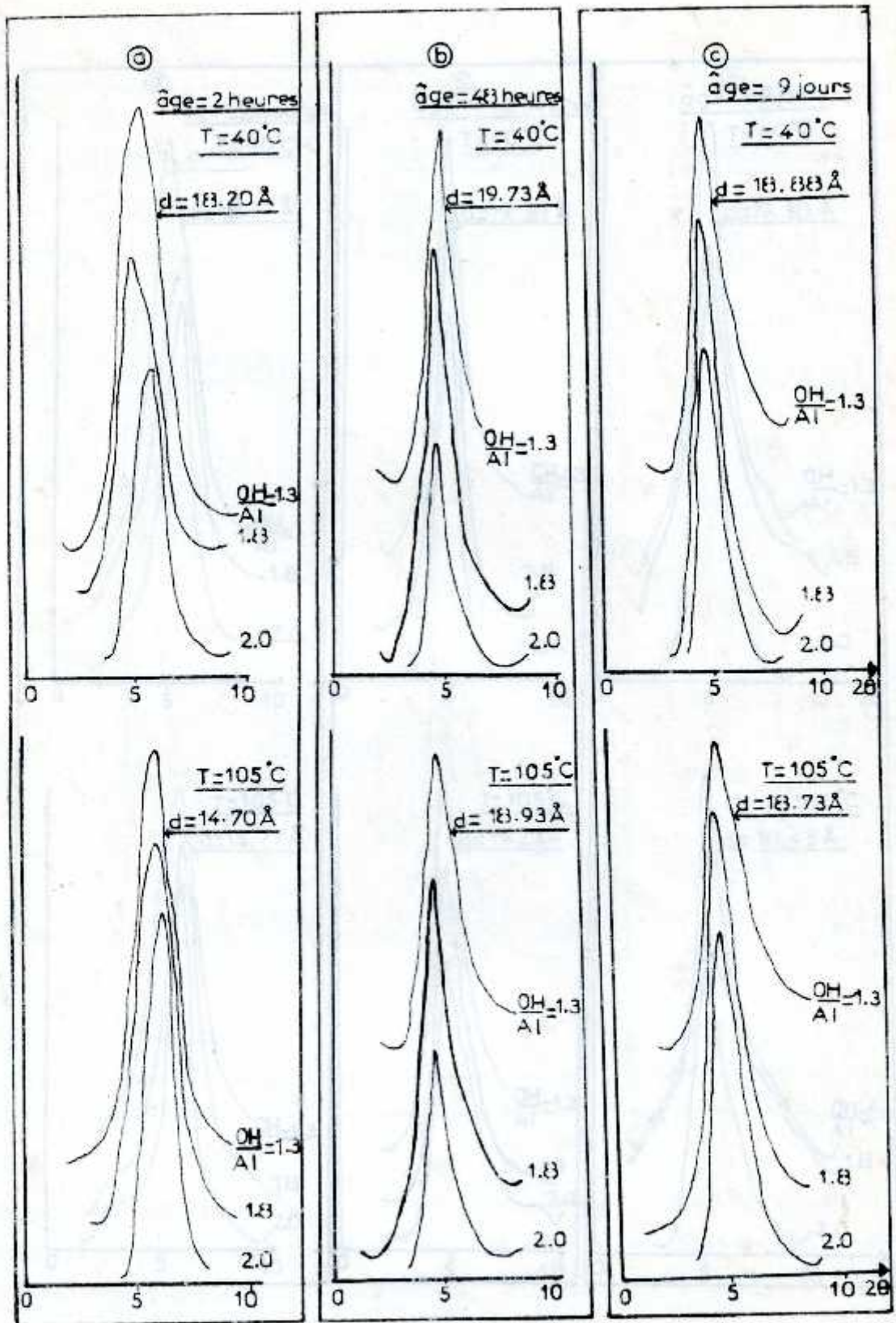


FIGURE II.11 : Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence du rapport molaire OH/Al, de l'âge des solutions PCBA et de la température de déshydratation sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de ROUSSEL



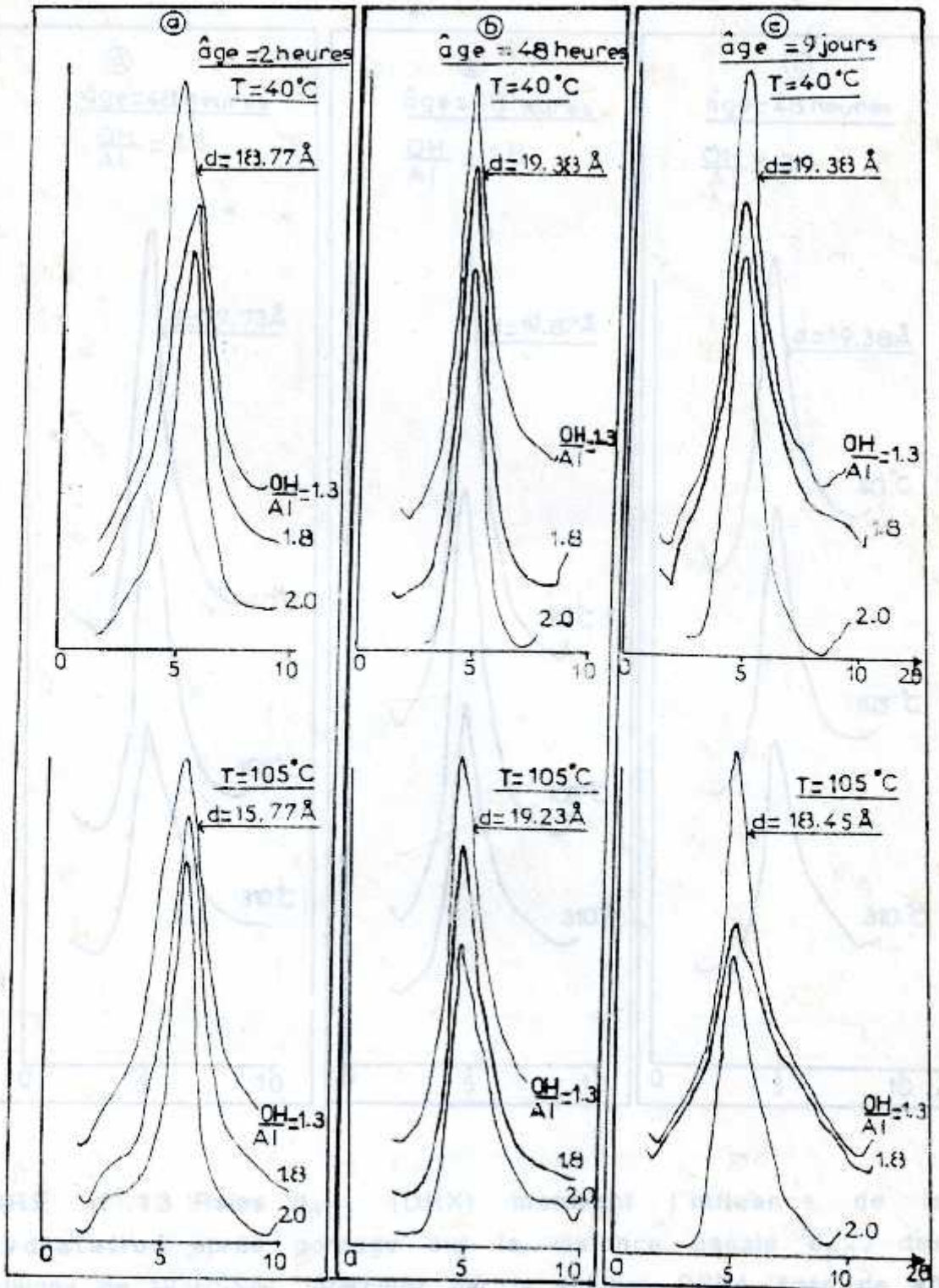


FIGURE II.12: Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence du rapport molaire OH/Al, de l'âge des solutions PCBA et de la température de déshydratation sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de M'ZILA.



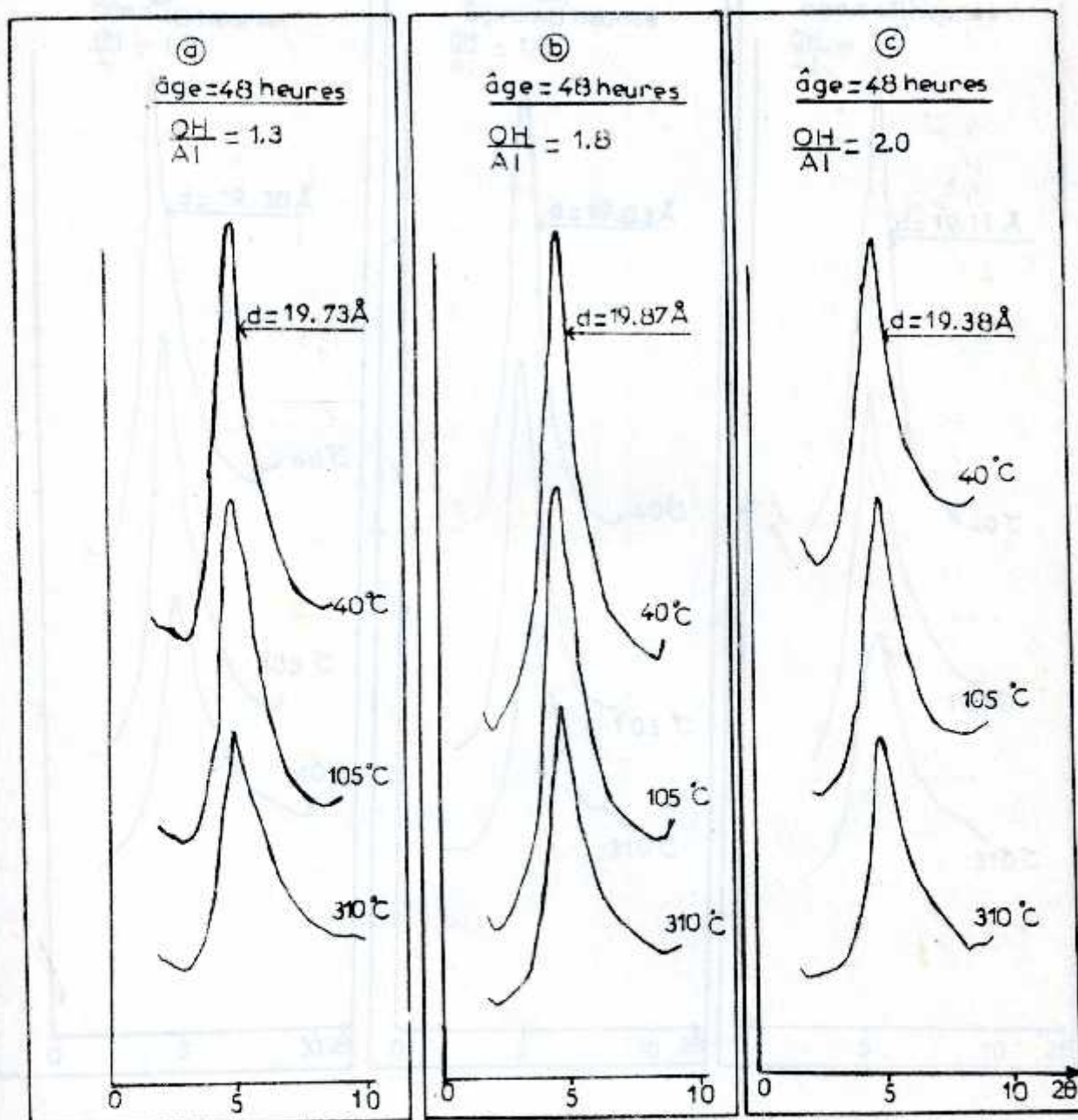


FIGURE II.13. Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence de la déshydratation après pontage sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de ROUSSEL intercalés par la solution PCBA âgée de 48 heures et de différents rapports molaires OH/Al.

- a) OH/Al=1,3
- b) OH/Al=1,8
- c) OH/Al=2,0



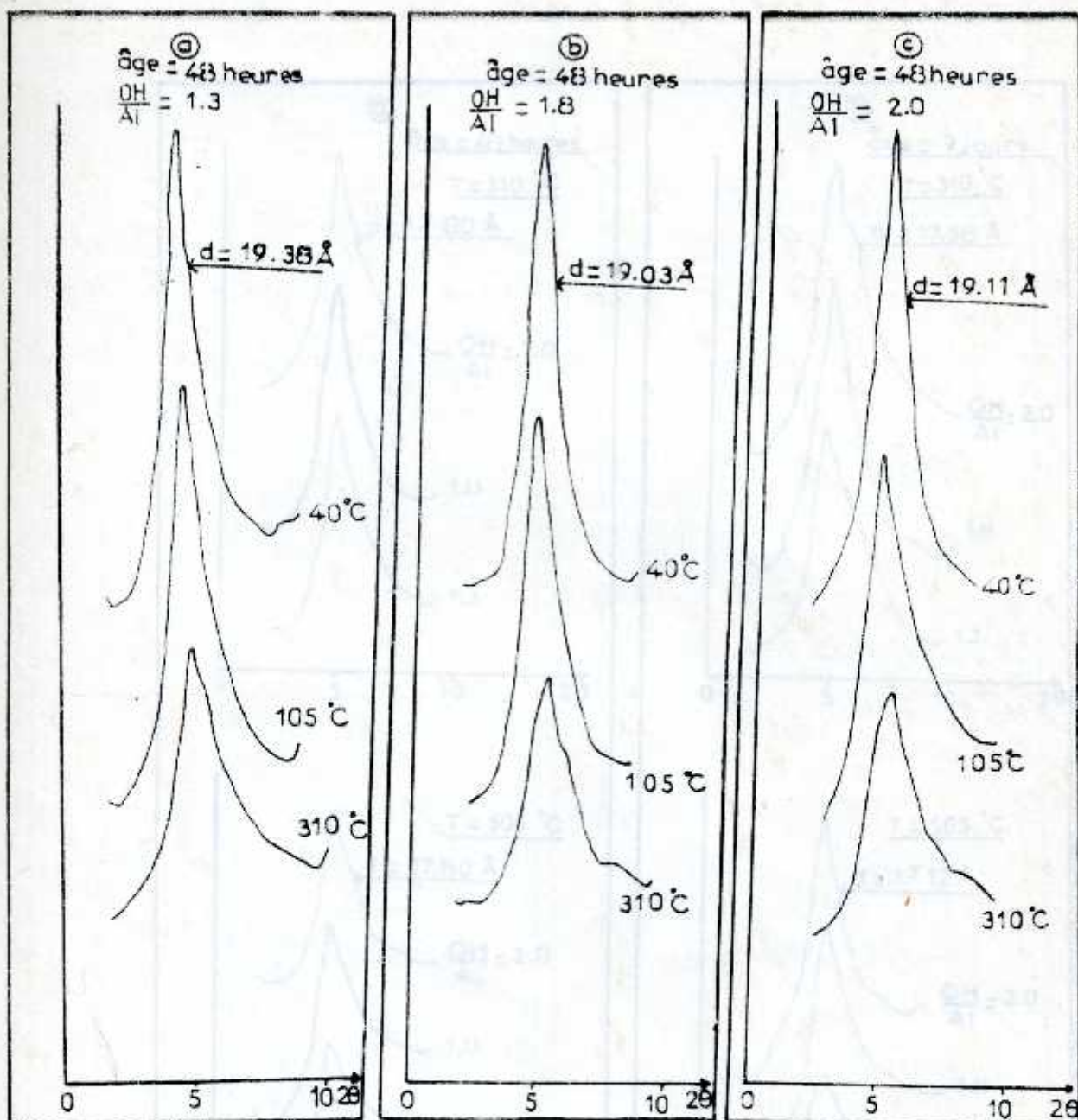


FIGURE II .14.: Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence de la déshydratation après pontage sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de M'ZILA intercalés par la solution PCBA âgée de 48 heures et de différents rapports molaires OH/Al.

- a) OH/Al=1,3
- b) OH/Al=1,8
- c) OH/Al=2,0



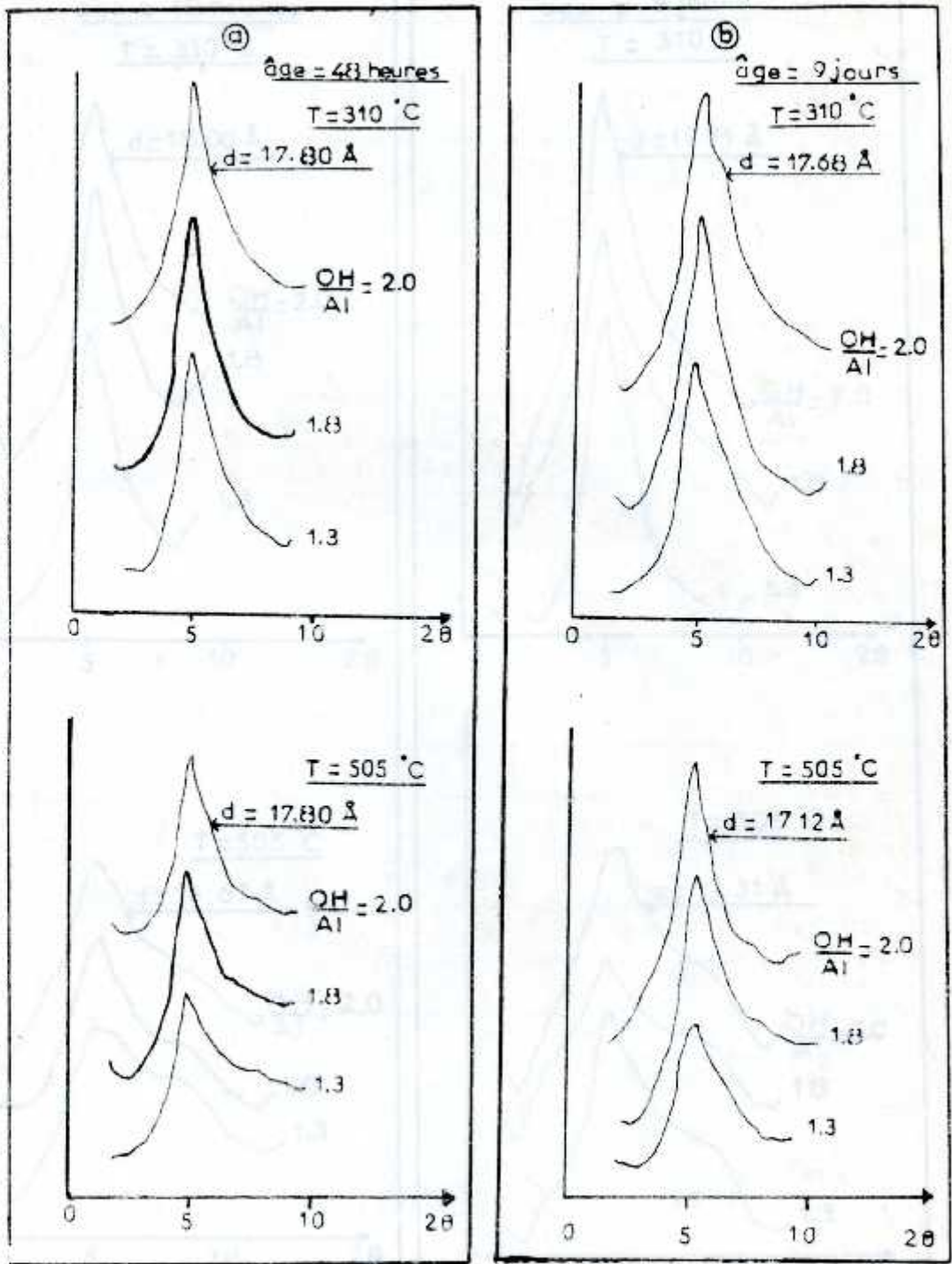


FIGURE II .15: Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence de la calcination sous air des montm. pontées sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de ROUSSEL.

- a) âge de la solution PCBA=48 heures
- b) =9 jours



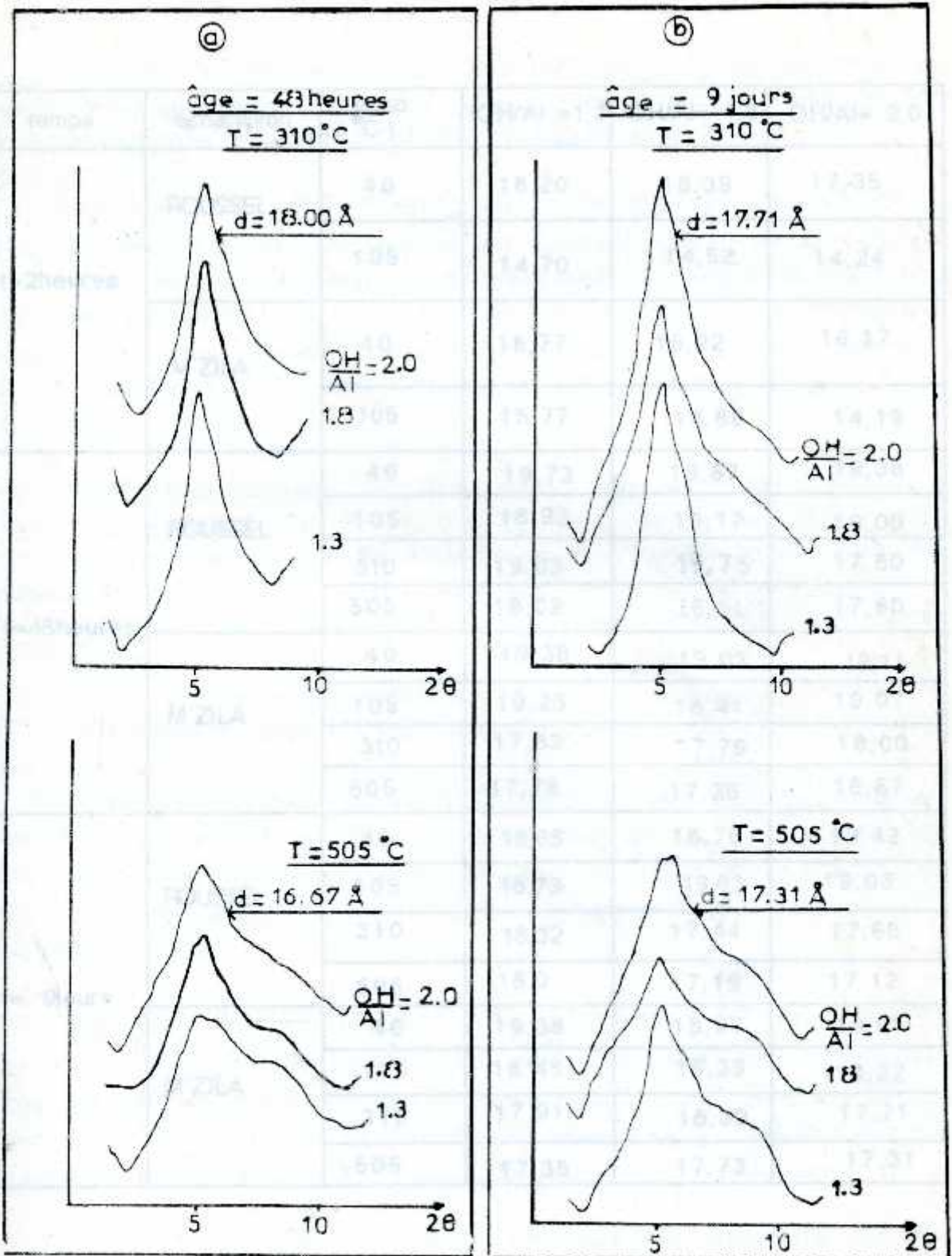


FIGURE II.16: Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence de la calcination sous air des montm. pontées sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de M'ZILA

- a)  $\hat{\text{age}}$  de la solution PCBA=48 heures
- b)  $\hat{\text{age}}$  = 9 jours

temps	échantillon	temp. (°C)	OH/Al = 1,3	OH/Al = 1,8	OH/Al = 2,0
t=2heures	ROUSSEL	40	18,20	18,39	17,35
		105	14,70	14,52	14,24
	M'ZILA	40	18,77	15,22	16,17
		105	15,77	14,68	14,19
t=48heures	ROUSSEL	40	19,73	19,87	19,38
		105	18,93	19,17	19,00
		310	19,03	19,75	17,80
		505	18,09	18,51	17,80
	M'ZILA	40	19,38	19,03	19,11
		105	19,23	18,41	19,07
		310	17,82	17,79	18,00
		505	17,78	17,26	16,67
t= 9jours	ROUSSEL	40	18,88	18,78	19,42
		105	18,73	19,03	19,03
		310	18,32	17,44	17,68
		505	18,0	17,19	17,12
	M'ZILA	40	19,38	18,97	18,61
		110	18,45	18,39	18,22
		310	17,91	18,39	17,71
		505	17,38	17,73	17,31

**Tableau II .4:** résultats des valeurs de la distance basale exprimée en Angstrom (Å) des montm. pontées en fonction du rapport molaire OH/Al, de l'âge des solutions PCBA et de la température du chauffage sous air.



Il semble au vu de ces premiers résultats que les équidistances soient maximales entre 1,8 et 2,0 pour le rapport molaire OH/Al et les vieillissements des solutions PCBA de 48 heures et 9 jours.

Nous expliquons ce phénomène par la formation des piliers  $Al_{13}$  grâce à l'adsorption de ces espèces polynucléiques vis à vis de laquelle la montm. manifeste le maximum de sélectivité. Il semble en effet que seuls les polymères  $Al_{13}$  sont susceptibles de fournir des expansions basales de l'ordre de 19Å. Cette adsorption est d'autant plus favorisée que les solutions PCBA sont vieilles et que le rapport molaire OH/Al est élevé.

Encouragés par ces résultats, nous nous sommes intéressés à examiner l'influence de la calcination sous air (chauffage), après pontage, sur l'évolution ou la stabilité de la distance basale pour les échantillons fortement expansés et non influencés par la déshydratation. Pour cette raison, nous avons gardé les paramètres suivants :

- l'âge des solutions vieilles de 48 heures et 9 jours
- les rapports molaires OH/Al égaux à 1,3 - 1,8 et 2,0

Les diffractogrammes obtenus (FIGURES II 15 et 16) confirment réellement la grande stabilité thermique des échantillons pontés. En effet, après la calcination sous air de ces produits ( $T=310^{\circ}C$  et  $505^{\circ}C$ ), nous observons systématiquement une perte d'équidistance d'environ 1 à 1,5Å.

Nous interprétons ceci par la déshydroxylation du polymère  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  adsorbé par ces minéraux. Cette observation nous permet de confirmer que le vieillissement des solutions PCBA favorise la formation des polymères cationiques  $Al_{13}$ , directement par association de monomères et dimères présents dans ces solutions.

Il est à noter que les meilleurs pontages des montm-Na (Roussel et M'zila) sont réalisés avec les paramètres suivants :

- rapport molaire OH/Al égal à 1,8
- vieillissement des solutions PCBA de 48 heures.

Les nouvelles expansions interlamellaires obtenues sont de 19,17Å (Roussel) et 18,41Å (M'zila) à la température de  $105^{\circ}C$ .



### II.3.2. INFLUENCE DU RAPPORT Al/MONTM.

Nous montrons par les FIGURES II.17 et II.18 les raies  $d_{001}$  des diffractogrammes des échantillons obtenus

nous regroupons les valeurs de la distance basale  $d_{001}$  (en Å) dans le TABLEAU II.5. ci-après.

Les pics  $d_{001}$  montrent, d'une façon générale, que les meilleurs pontages sont réalisés pour le rapport Al/montm. dépassant la valeur de 2mmoles/g (FIGURES II.17 et 18).

Après de nombreux essais, il s'est avéré que la valeur de 4mmoles/g était à cet égard la plus favorable. Cette valeur permet en effet de réaliser une meilleur expansion basale et très particulièrement avec l'échantillon de Roussel (19,84Å).

Il faut noter, également, que lorsque ce rapport est faible (1mmole/g) les espacements basaux  $d_{001}$  sont nettement plus faibles (15,95Å pour Roussel et 15,08Å pour M'zila). Nous interprétons ce phénomène de la façon suivante:

Lorsque la suspension montmorillonitique sodique est traitée avec la solution PCBA en excès, tous les ions  $Na^+$ , facilement échangeables, sont remplacés par les polymères  $Al_{13}$ . Ainsi, les ions  $Na^+$  sont désorbés et les complexes  $Al_{13}$  sont adsorbés sur tous les sites interfoliaires inoccupés. Par contre, lorsque la même quantité de la même suspension est traitée par une solution d'aluminium PCBA insuffisante, les sites d'échange sont partiellement occupés par les polymères  $Al_{13}$ . L'espace interfoliaire est occupé à la fois par les ions  $Na^+$  et les espèces  $Al_{13}$  ce qui implique un faible élargissement basal dû à l'hétérogénéité de l'espace interfoliaire.

FIGURE II.17: Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence du rapport Al/Montmorillonite sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de ROUSSEL, préparés par la solution PCBA âgée de 48 heures et de rapport molaire OH/Al=1,8

a) échantillon séché à 40°C pendant 24 heures

b) ————— 105°C



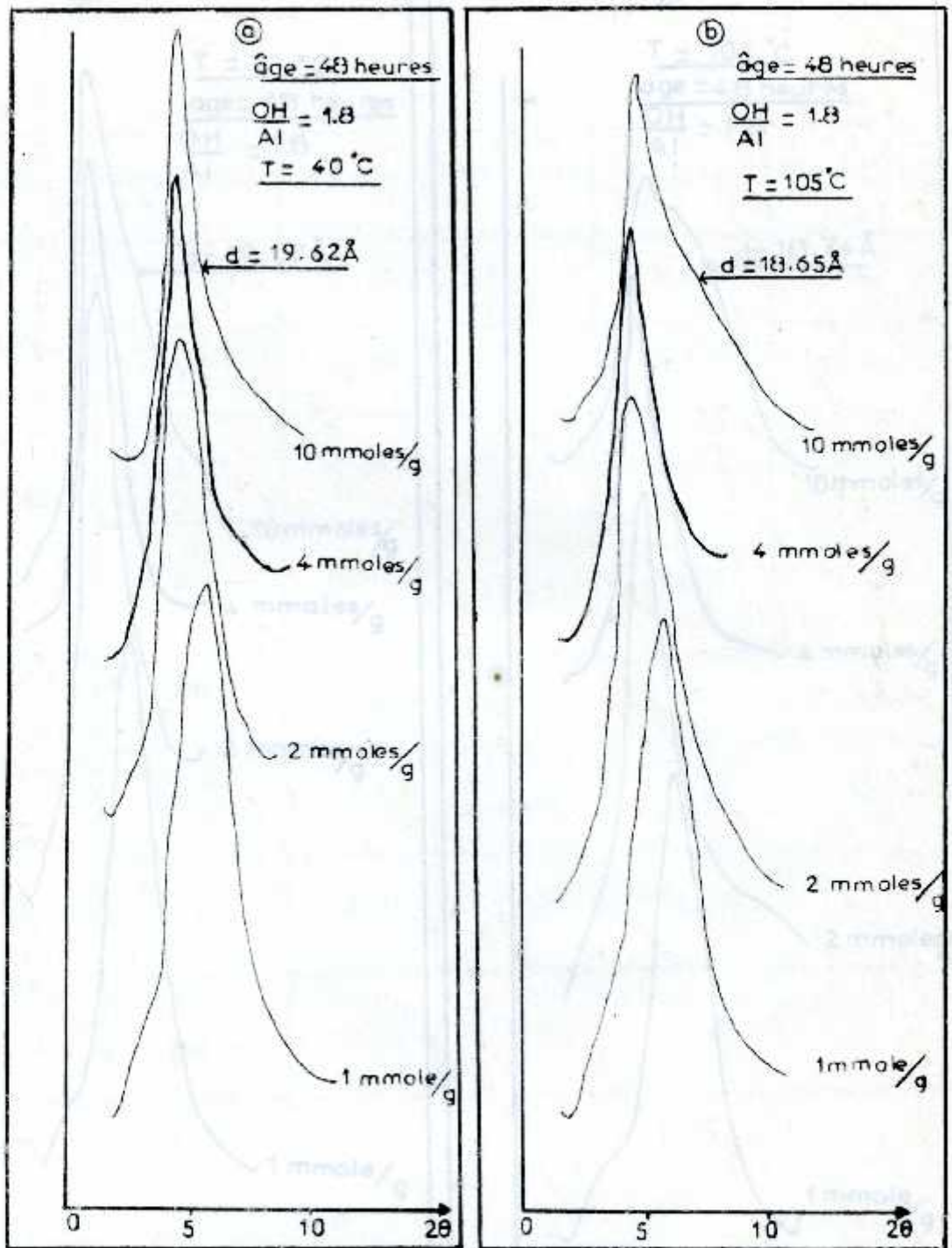


FIGURE II.17: Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence du rapport Al/Montmorillonite sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de ROUSSEL intercalés par la solution PCBA âgée de 48 heures et de rapport molaire  $\text{OH}/\text{Al}=1,8$

a): échantillons séchés à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24 heures

b):  $105^\circ\text{C}$

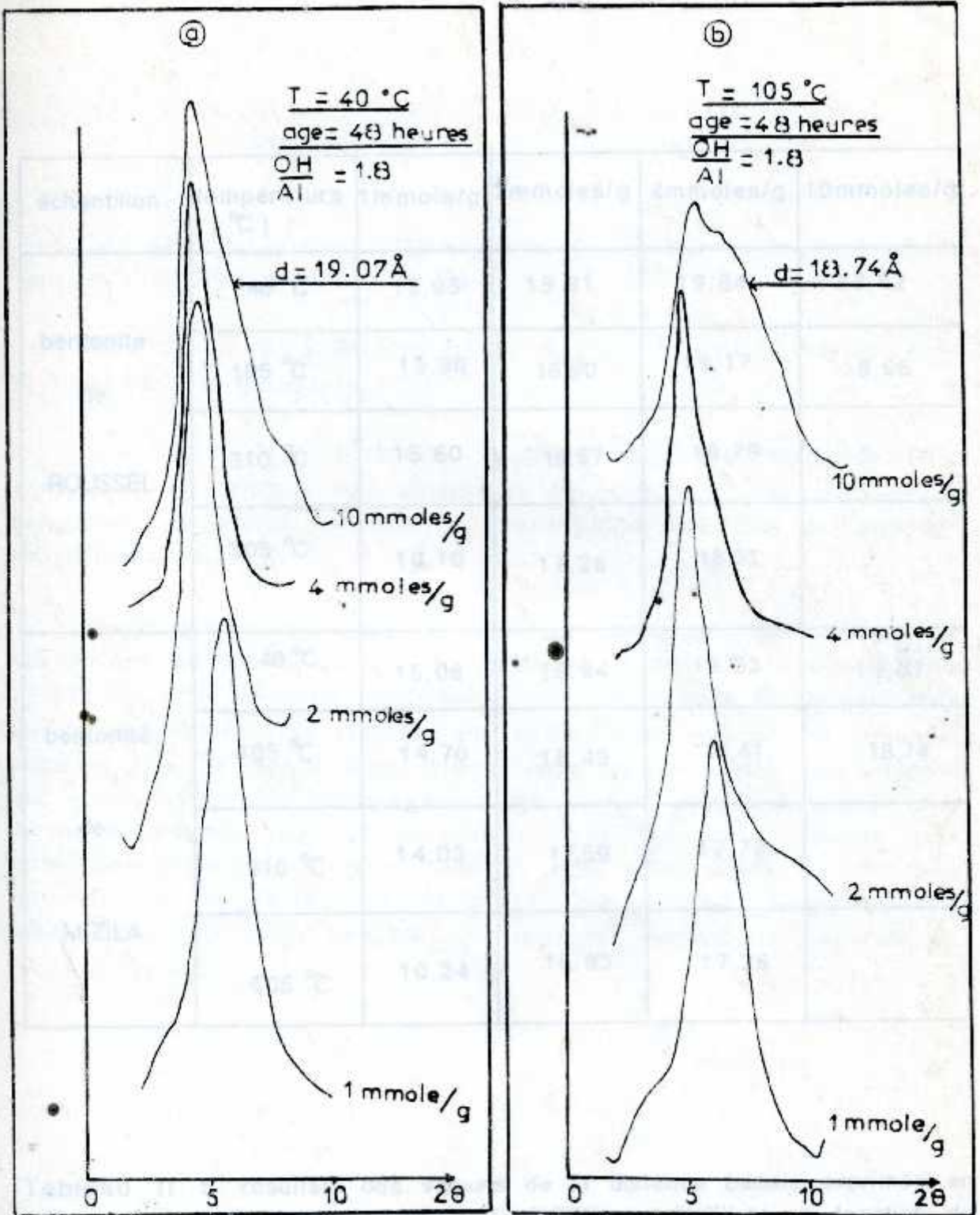


FIGURE II .18: Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence du rapport Al/Montmorillonite sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de M'ZILA intercalés par la solution PCBA âgée de 48 heures et de rapport molaire OH/Al=1,8

- a): échantillons séchés à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24 heures
- b):  $105^\circ\text{C}$



II.3.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SUSPENSION

échantillon	température (°C)	1mmole/g	2mmoles/g	4mmoles/g	10mmoles/g
bentonite de ROUSSEL	40 °C	15,95	18,91	19,84	19,62
	105 °C	15,90	18,90	19,17	18,65
	310 °C	15,60	18,57	18,79	-
	505 °C	10,10	17,26	18,51	-
bentonite de M'ZILA	40 °C	15,08	18,94	19,03	19,07
	105 °C	14,70	18,49	18,41	18,74
	310 °C	14,03	17,59	17,79	-
	505 °C	10,24	16,83	17,26	-

Tableau II.5: résultats des valeurs de la distance basale exprimée en Angstrom (Å) des montm. pontées (ROUSSEL et M'ZILA) en fonction du rapport Al/montm. et de la température du chauffage sous air.

### II.3.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SUSPENSION

Les raies  $d_{001}$  des diffractogrammes obtenues sont présentées dans les FIGURES II.19 et II.20.

Les valeurs de la distance basale  $d_{001}$  (en Å) sont consignées dans le TABLEAU II.6 suivant.

Les raies  $d_{001}$  obtenues montrent que les élargissements enregistrés en fonction des différentes concentrations des suspensions permettent de choisir aisément la concentration favorable à l'insertion du polymère  $Al_{13}$ .

Nous constatons que le meilleur pontage pour les deux échantillons est obtenu avec la concentration de 0,1%. Les espacements basaux  $d_{001}$  ne diminuent appréciablement que lorsque la concentration de la suspension est relativement faible. Les montim. ne pourront adsorber que ce qui lui sont offerts. Ainsi, lorsque cette concentration est élevée (2%) les feuillets sont déjà partiellement agglomérés sous forme d'agrégats (appelés tactoïdes) dans lesquels il existe une orientation préférentielle selon l'axe c. Tout ajout d'ions polymériques fera croître la taille des tactoïdes. Par contre, lorsque cette concentration est faible (<0,1%) les tactoïdes peuvent se disperser en feuillets isolés.

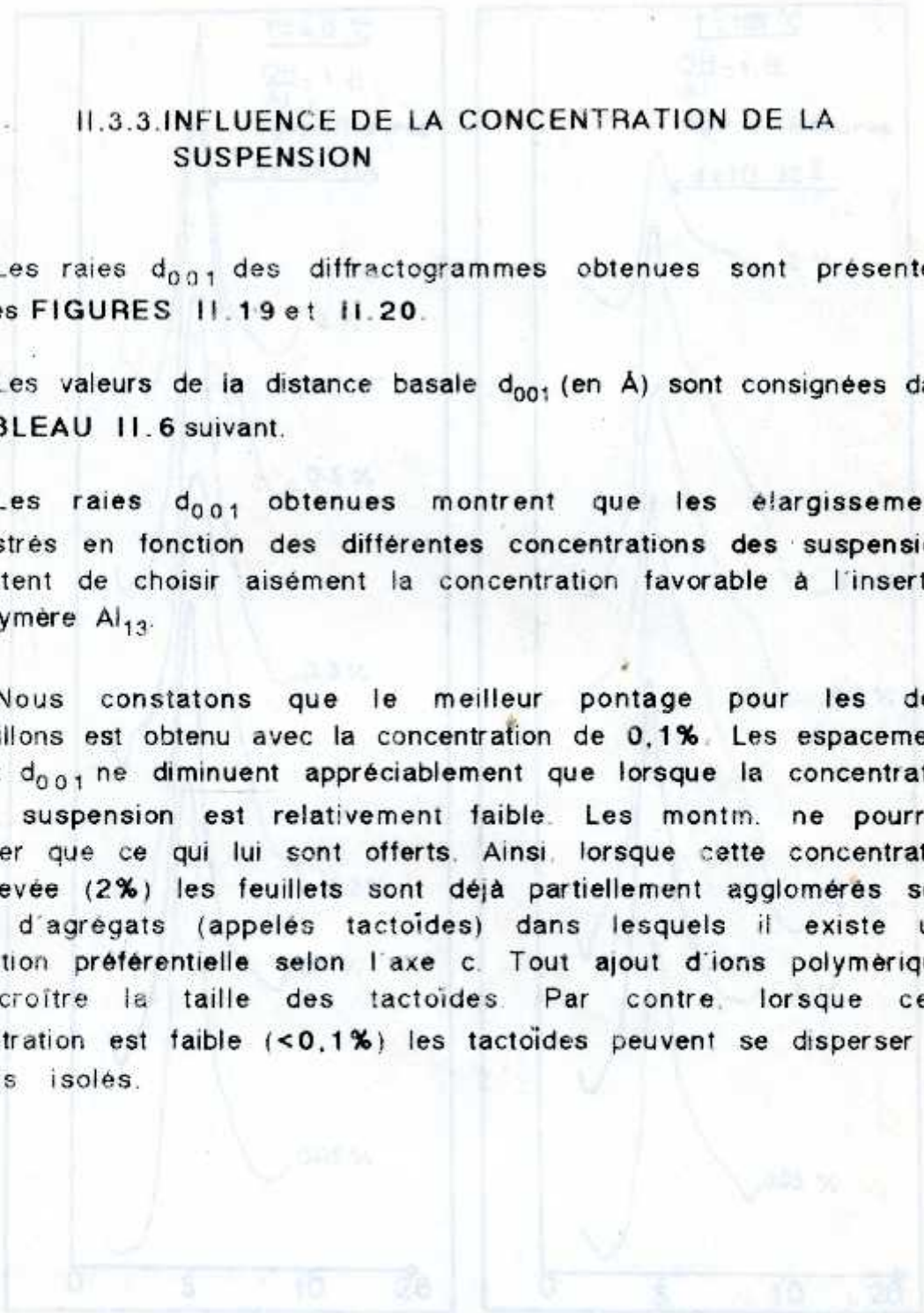


FIGURE II.18. Raies  $d_{001}$  (DPA) montrant l'influence de la concentration de la suspension sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de ROUSSEL intercalés par le solution PCBA à  $q_{001}$  de 4.8 Å et de rapport molaire OH/ $Al_{13}$  = 1,5.

- a) échantillons séchés à 40 °C pendant 24 heures
- b) 105 °C.



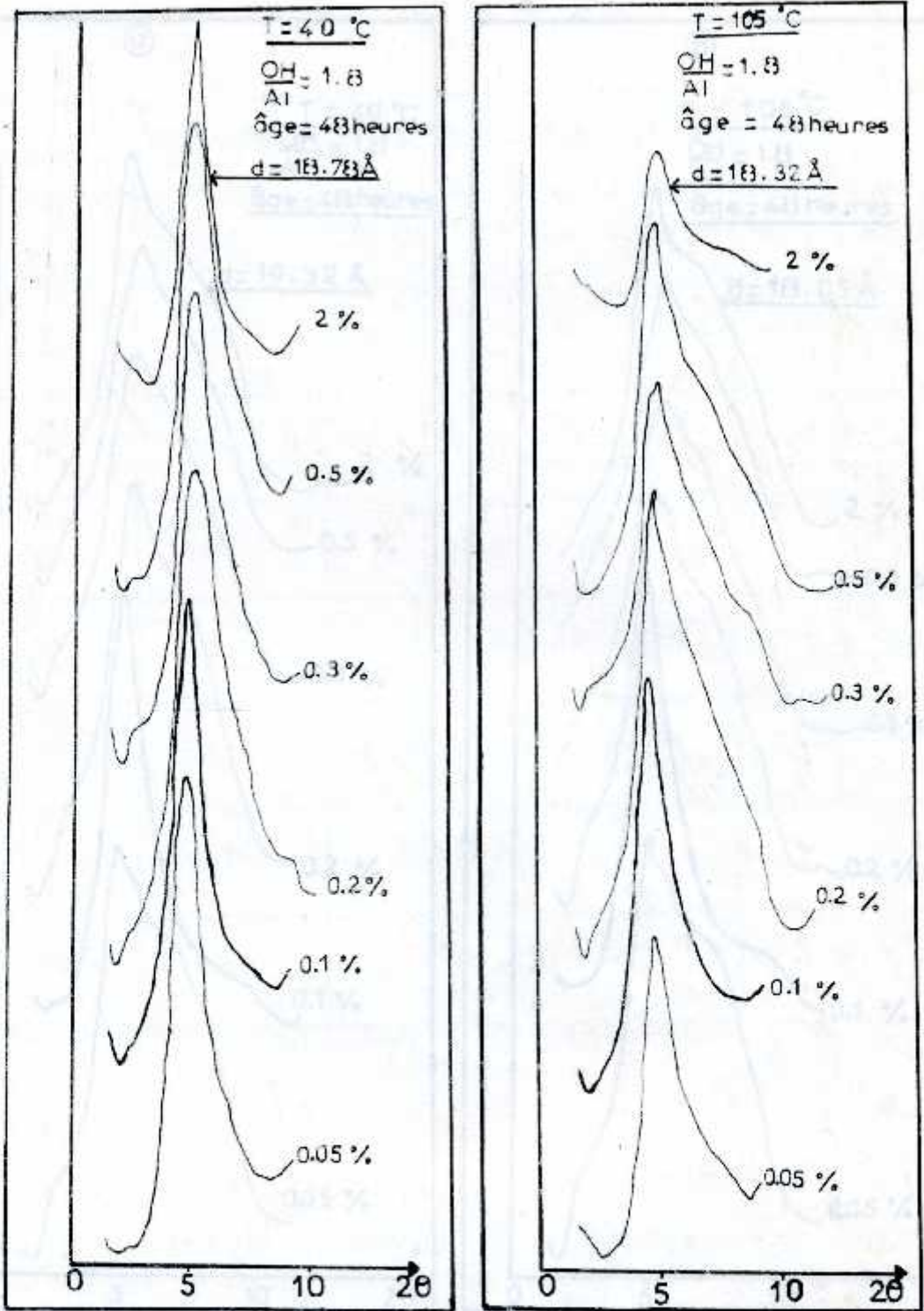


FIGURE II 19: Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence de la concentration de la suspension sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de ROUSSEL intercalés par la solution PCBA âgée de 48 heures et de rapport molaire  $\text{OH}/\text{Al}=1,8$

- a): échantillons séchés à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures
- b):  $105 \text{ }^\circ\text{C}$

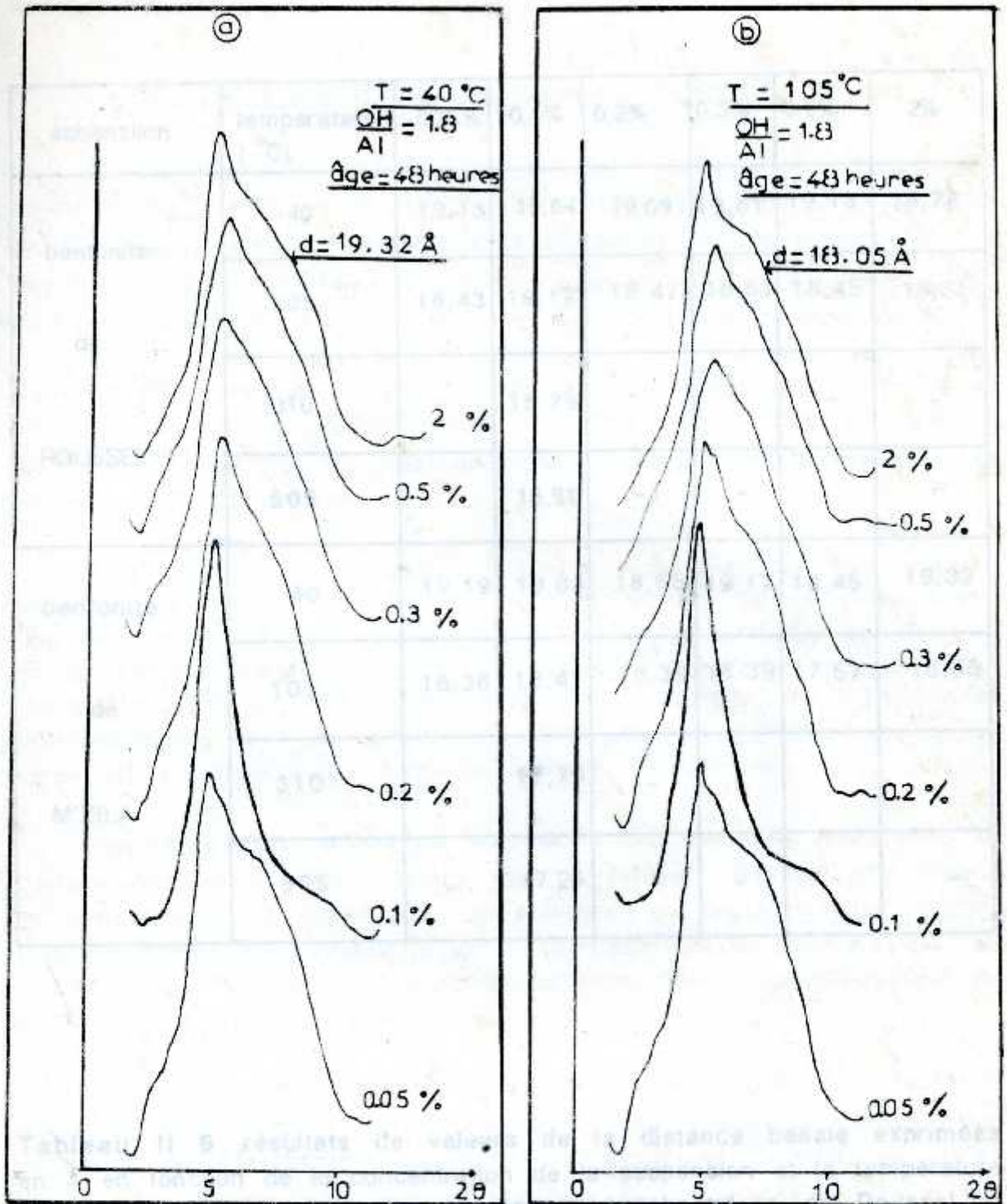


FIGURE II.20: Raies  $d_{001}$  (DRX) montrant l'influence de la concentration de la suspension sur la distance basale  $d_{001}$  des échantillons de M'ZILA intercalés par la solution PCBA âgée de 48 heures et de rapport molaire OH/Al=1,8

a): échantillons séchés à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures

b):  $105 \text{ }^\circ\text{C}$



échantillon	température (°C)	0,05%	0,1%	0,2%	0,3%	0,5%	2%
bentonite de ROUSSEL	40	19,13	19,84	19,09	19,01	19,13	18,78
	105	18,43	19,17	18,47	18,61	18,45	18,32
	310	-	18,79	-	-	-	-
	505	-	18,51	-	-	-	-
bentonite de M'ZILA	40	19,19	19,03	18,65	19,17	18,45	19,32
	105	18,36	18,41	18,39	18,39	17,57	18,05
	310	-	17,79	-	-	-	-
	505	-	17,26	-	-	-	-

Tableau II .6 : résultats de valeurs de la distance basale exprimées en Å en fonction de la concentration de la suspension et la température du chauffage sous air après pontage des échantillons de Roussel et M'zila.

### II.3.5 CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE

L'adsorption de ces polymères est pratiquement irréversible puisque les valeurs de la C.E.C. obtenues sont très faibles ( $\approx 10 \text{ meq}/100\text{g}$ ). Nous expliquons ceci en partie par la désorption des monomères et dimères et probablement par les ions  $\text{Na}^+$  qui pourraient coexister avec le polymère dans l'espace interlamellaire.

Le pontage des montm. homoioniques sodiques par les espèces polycationiques  $\text{Al}_{13}$  fait apparaître le phénomène de floculation. Cette dernière provient de la destabilisation des particules smectitiques de diamètre inférieur à  $2\mu\text{m}$ .

Les particules colloïdales portent à leurs surfaces des charges négatives et induisent, dans l'eau environnante un certain arrangement des ions selon la théorie de STERN. Il se forme des forces de répulsion de nature électrostatiques entre les particules identiques et aussi des forces d'attraction de type VAN DER WAALS qui deviennent prépondérantes pour de très petites distances. La différence entre les deux forces constitue une sorte de barrière de potentiel.

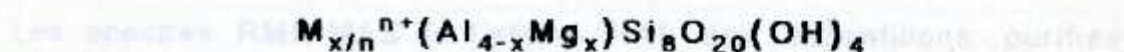
La coagulation, grâce au polycation  $\text{Al}_{13}$ , consiste surtout à la compression de la double couche qui fait baisser cette barrière lorsque la suspension est titrée par la solution hydroxy-aluminique PCBA. Ces polymères parviennent jusqu'au contact de la particule qui en destabilisant s'agrége avec d'autres colloïdes grâce au phénomène de pontage interparticulaire.

Cependant, ces complexes polycationiques  $\text{Al}_{13}$  doivent parvenir, aussi, jusqu'à l'espace interfoliaire. Ceci n'est réalisable qu'avec une agitation violente et une quantité suffisante du polymère  $\text{Al}_{13}$ . Ces conditions permettent de réaliser le pontage interlamellaire et par conséquent provoquer l'espacement de la distance basale  $d_{001}$  de ces minéraux.

L'adsorption de ces polymères  $\text{Al}_{13}$  sur la montm.-Na se fait par échange cationique du sodium facilement échangeable grâce à la capacité que possède ce minéral de remplacer tous ces cations compensateurs sodiques.



La formule de la montm. avec substitution est:



Nous avons 720g de montm. par unité structurale et par conséquent 0,139 unité pour chaque 100g de ce minéral.

La C.E.C. des échantillons purifiés est en moyenne égale à 91 meq/100g, donc nous pouvons déjà estimer la charge négative par unité. Elle est égale à  $0,091/0,139$  soit  $0,655e$ .

Comme la charge dans les smectites varie entre 0,4 et  $1,2e$ , nous pouvons déjà conclure qu'il existe un complexe  $Al_{13}$  dans chaque dix unités structurales de la montm.

Sur la base des essais réalisés précédemment, nous pouvons prétendre que le facteur décisif dans l'insertion du polymère est constitué par:

- l'élimination des ions chlorures. Ces derniers sont déplacés en effet par la dialyse qu'ont subi les échantillons avant le pontage et les lavages répétés à l'eau distillée avec filtration sous vide après l'insertion.

- l'élimination des contre anions entourant le polymère en les remplaçant par les hydroxyles

- la diminution de la quantité totale des espèces monomériques et dimériques.

PLEE et ces coéquipiers [13], ont réalisé des expansions de 18A grâce à la dialyse effectuée aux échantillons pontés. Ils ont montré qu'à mesure que progresse la dialyse, la sélectivité joue en faveur du polymère. Ils ont indiqué aussi que le nombre de feuillets augmente puisque le sodium est remplacé par des cations et des polycations de taille plus élevée. Pour eux l'étape déterminante d'un bon pontage est l'élimination des ions nitrates.

### II.3.6.SPECTROSCOPIE RMN DU NOYAU DE L'ATOME $^{27}\text{Al}$

Les spectres **RMN MAS** de l'atome  $^{27}\text{Al}$  des échantillons purifiés et pontés sont présentés dans les **FIGURES II.21** et **II.22**.

Les spectres présentent un pic important centré aux environs de **1ppm** indiquant que la quantité la plus détectée de l'atome aluminium se trouve dans les sites octaédriques. La présence des ions magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  dans les sites octaédriques réduisent la symétrie autour de l'atome aluminium adjacent augmentant par conséquent le gradient du champ électrique de ce noyau. Un effet similaire est produit par l'ion ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ .

De plus, l'électron non apparié de l'ion ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  interagit mutuellement avec le spin nucléaire de l'atome aluminium voisin provoquant simultanément un déplacement et un élargissement du signal après la détection.

Les petites bandes qui sont des épaulements de la bande centrale se tournent latéralement autour d'elle. A cette vitesse de rotation, la bande située à **52ppm** apparaît dans la région où se produit normalement la résonance de l'aluminium en coordination tétraédrique.

Les spectres RMN des montm. pontées présentent en général des raies faiblement agrandis centrées à **52ppm** dû à la très faible détection de l'aluminium tétracoordonné. Néanmoins, le spectre de l'échantillon de **ROUSSEL** présente un épaulement situé exactement à **70ppm** noyé dans la bande latérale montrant effectivement un faible enrichissement de cet échantillon en aluminium tétracoordonné. Ce phénomène a été déjà observé, pour certaines montm., par **GOODMANN** et **STRUCKI** selon **BROWN[58]**.

Dans un travail récent, **BROWN** et **MC KENZIE [58]** proposent la formation de l'aluminium pentacoordonné  $\text{Al}^{\text{V}}$  en fonction de la déshydroxylation des montm-Na.

FIGURE II.21 Spectres RMN MAS des montm purifiés et pontés des échantillons de ROUSSEL.



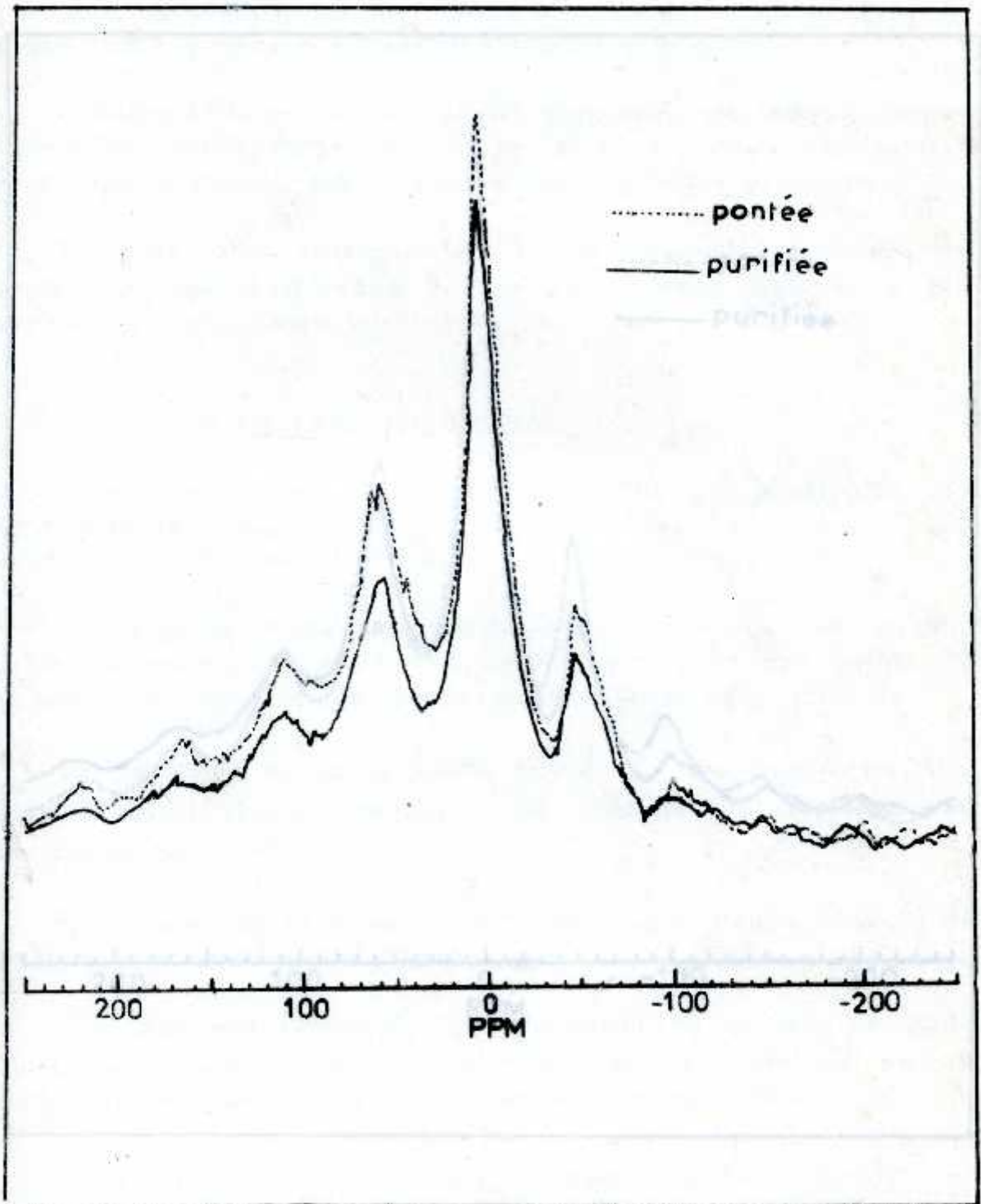


FIGURE II .21: Spectres R.M.N. MAS des montm. purifiée et pontée des échantillons de ROUSSEL

### II.3.7 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Nous reproduisons par les FIGURES II.23 et II.24 les spectres

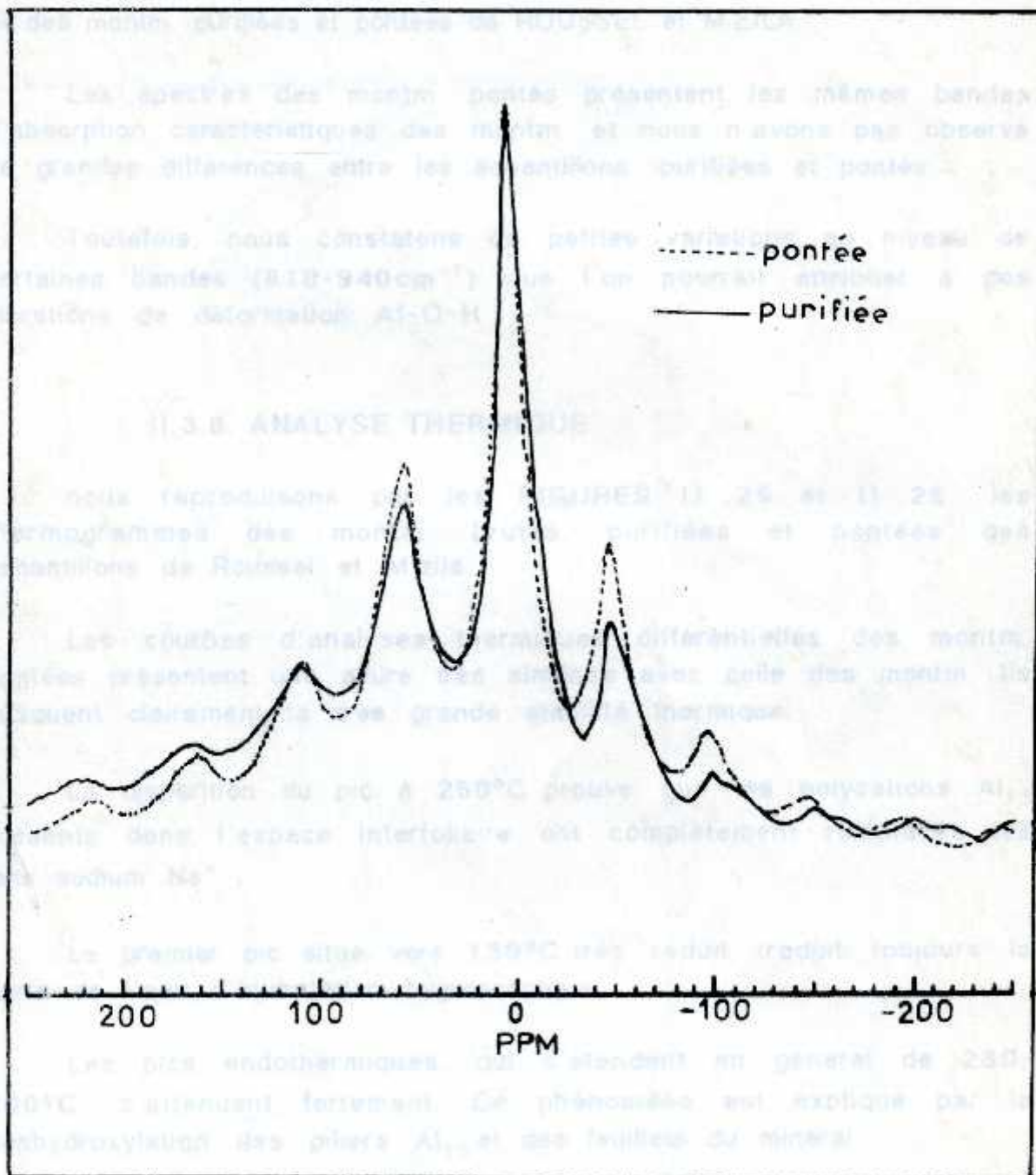


FIGURE II.22: Spectres R.M.N. MAS des montm. purifiée et pontée des échantillons de M'ZILA.



### II.3.7 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Nous représentons par les FIGURES II.23 et II.24 les spectres IR des montm. purifiées et pontées de ROUSSEL et M'ZILA.

Les spectres des montm. pontés présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques des montm. et nous n'avons pas observé de grandes différences entre les échantillons, purifiées et pontés.

Toutefois, nous constatons de petites variations au niveau de certaines bandes ( $810-940\text{cm}^{-1}$ ) que l'on pourrait attribuer à des vibrations de déformation Al-O-H.

### II.3.8. ANALYSE THERMIQUE

nous reproduisons par les FIGURES II.25 et II.26 les thermogrammes des montm. brutes, purifiées et pontées des échantillons de Roussel et M'zila.

Les courbes d'analyses thermiques différentielles des montm. pontées présentent une allure très similaire avec celle des montm. Ils indiquent clairement la très grande stabilité thermique.

La disparition du pic à  $250^{\circ}\text{C}$  prouve que les polycations  $\text{Al}_{13}$  présents dans l'espace interfoliaire ont complètement remplacés les ions sodium  $\text{Na}^+$ .

Le premier pic situé vers  $130^{\circ}\text{C}$  très réduit traduit toujours la perte de l'eau d'hydratation hygroscopique.

Les pics endothermiques, qui s'étendent en général de  $230-700^{\circ}\text{C}$ , s'atténuent fortement. Ce phénomène est expliqué par la déshydroxylation des piliers  $\text{Al}_{13}$  et des feuillets du minéral.

Nous constatons un accident exothermique vers  $230^{\circ}\text{C}$  qui pourrait traduire une recristallisation liée essentiellement à un réarrangement structural du pilier et de son entourage.

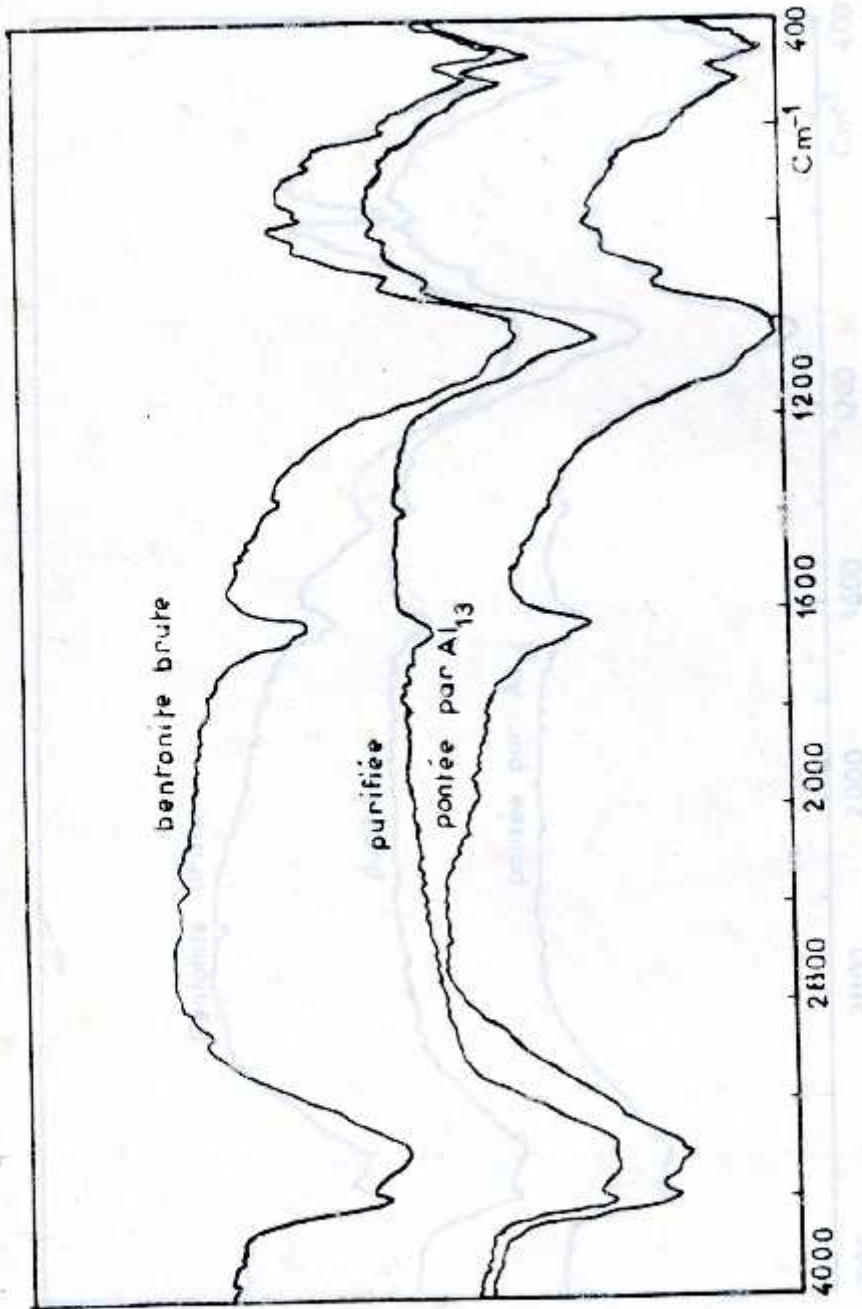


FIGURE 11.23: Spectres infrarouge des montm. brutes, purifiées et pontées par Al<sub>13</sub> des échantillons de ROUSSEL.



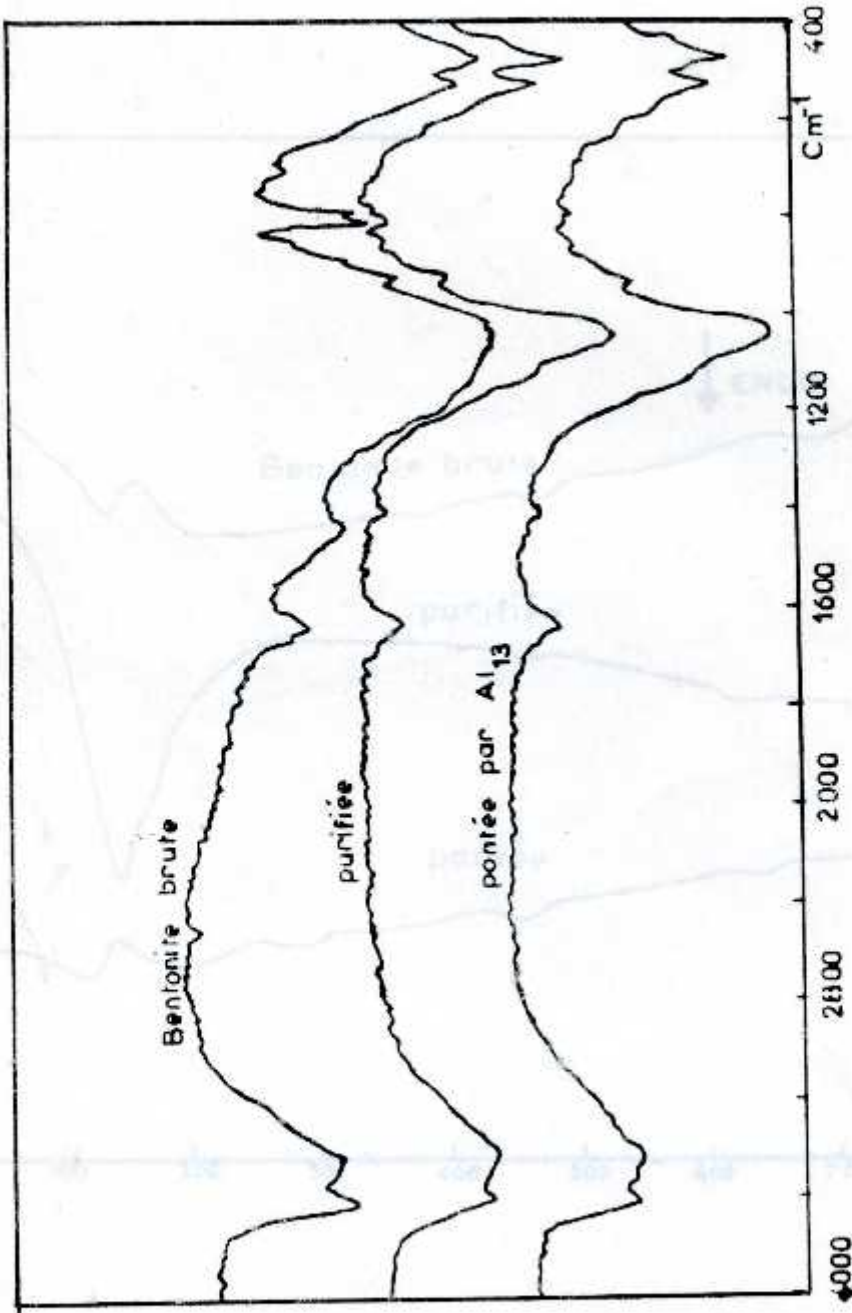


FIGURE II.24: Spectres infrarouge des montm. brutes, purifiées et pontées par Al<sub>13</sub> des échantillons de M.ZILA.

FIGURE II.25: courbes ATD des montm. brutes, purifiées et pontées par Al<sub>13</sub> des échantillons de M.ZILA.

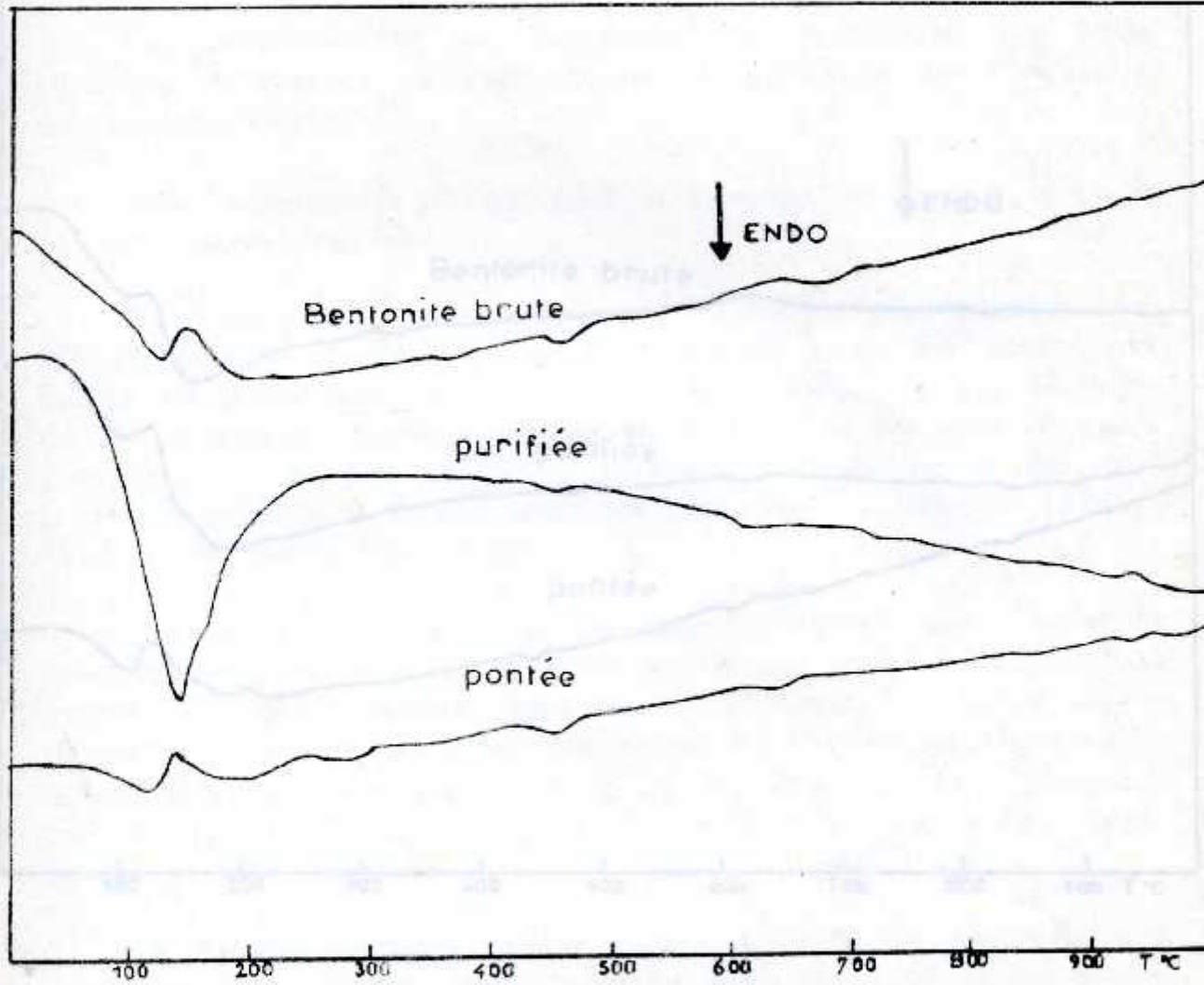


FIGURE II 25: courbes ATD des montm brutes, purifiées et pontées par  $Al_{13}$  des échantillons de ROUSSEL.



V adsorbé-désorbé ( cm<sup>3</sup>/g )

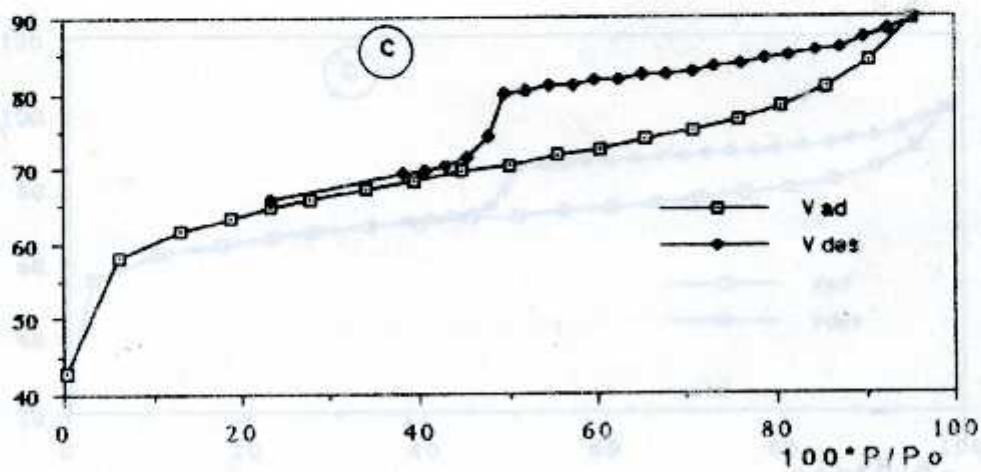
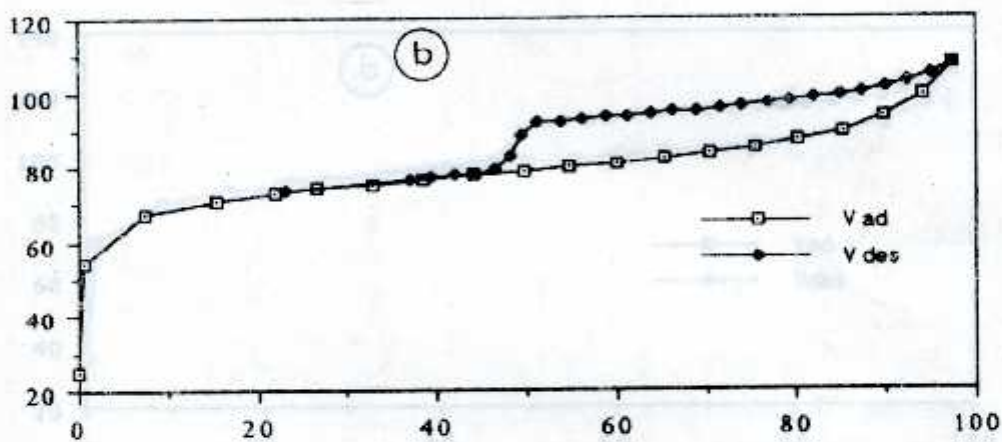
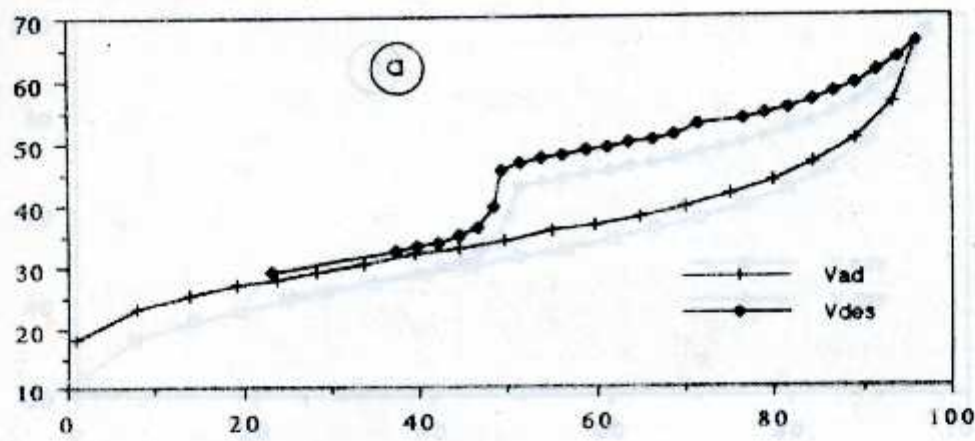


FIGURE II .27: isothermes d'adsorption-désorption des échantillons de ROUSSEL.

a): montm.-Na purifiée

b): montm. pontée non calcinée

c): montm. pontée calcinée sous air à 505 °C

V adsorbé - désorbé ( cm<sup>3</sup>/g )

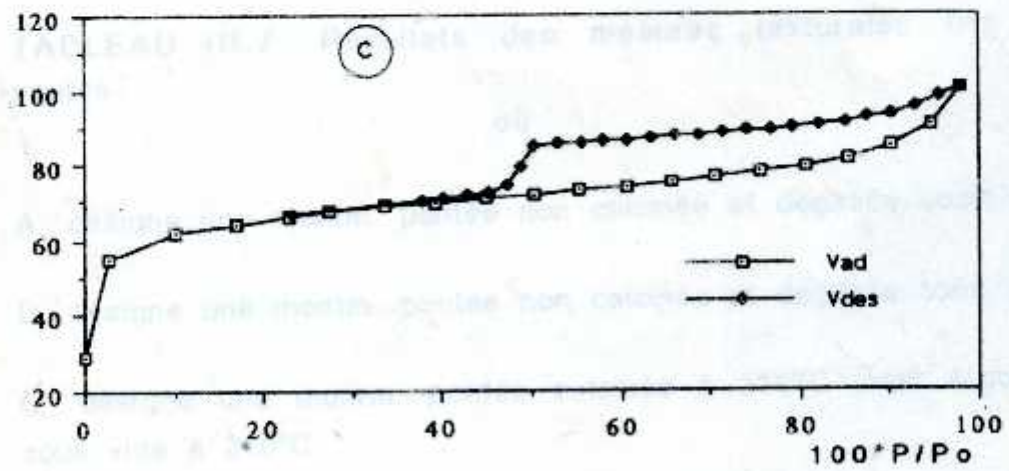
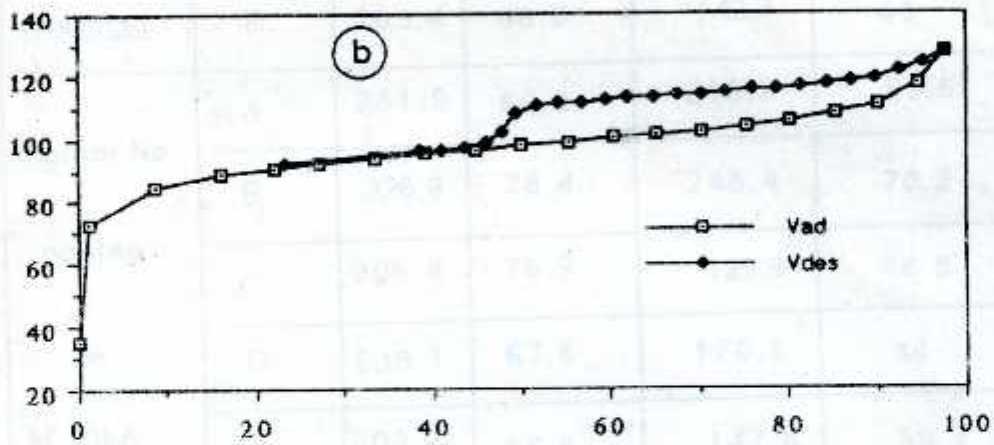
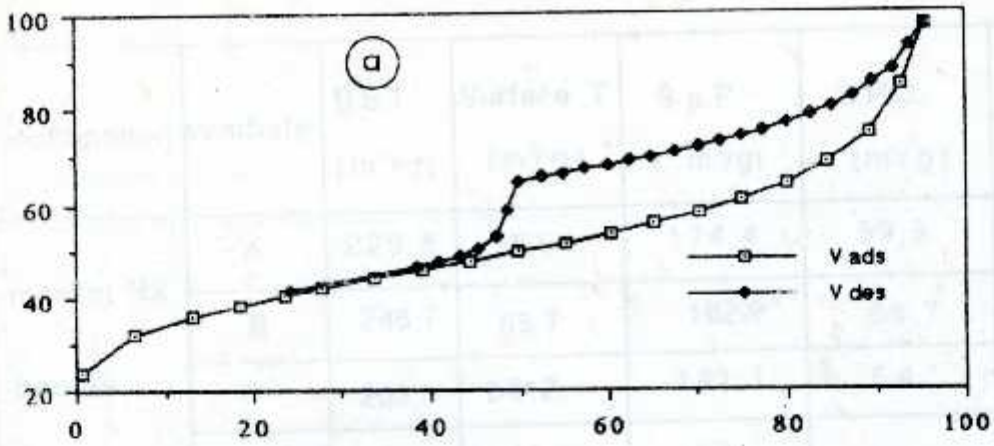


FIGURE II.28 : isothermes d'adsorption-désorption des échantillons de M'ZILA:

- a): montm.-Na purifiée
- b): montm. pontée non calcinée
- c): montm. pontée calcinée sous air à 505 °C



échantillon	symbole	B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)	Surface T (m <sup>3</sup> /g)	S.μ.P. ( m <sup>2</sup> /g)	S.P.C. (m <sup>2</sup> /g)	Ø pores (Å)
montm-Na pontée de ROUSSEL	A	229,8	55,5	174,4	59,9	≈19
	B	248,7	65,7	182,9	66,7	≈19
	C	203,3	66,2	141,1	54	≈19
	D	232,3	56,7	175,6	65	≈19
	E	203,4	60,6	142,7	45	≈19
montm-Na pontée de M-ZILA	A	281,5	68,3	213,2	59,6	≈19
	B	326,9	78,4	248,4	70,2	≈19
	C	206,8	76,9	129,9	66,5	≈19
	D	238,1	67,6	170,5	44	≈19
	E	203,2	55,8	147,4	59,3	≈19

TABLEAU III.7 : Résultats des mesures texturales des échantillons pontés

où

A: désigne une montm. pontée non calcinée et dégazée sous vide à 210°C.

B: désigne une montm. pontée non calcinée et dégazée sous vide à 310°C.

C: désigne une montm. pontée calcinée à 310°C sous Argon et dégazée sous vide à 210°C.

D: désigne une montm. pontée calcinée à 310°C sous air et dégazée sous vide à 210°C.

E: désigne une montm. pontée calcinée à 505°C sous air et dégazée sous vide à 210°C.

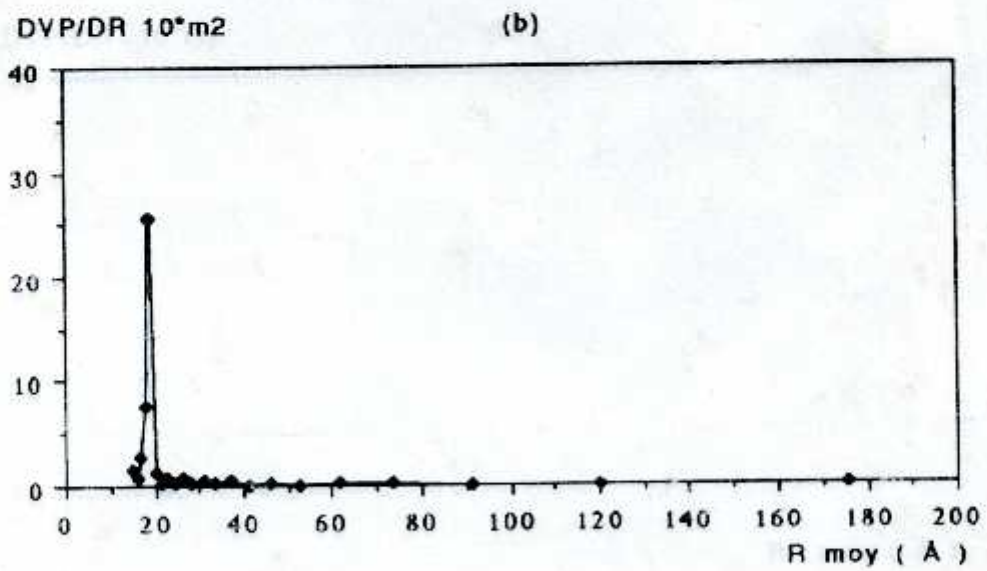
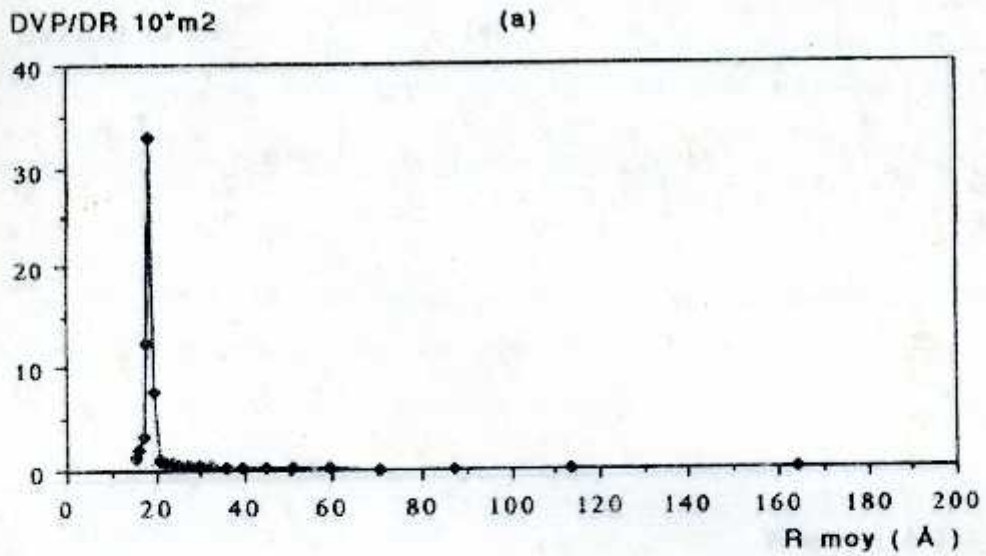


FIGURE II 29: diagrammes de distribution des pores en fonction de la taille des pores des échantillons de ROUSSEL

a): montm. pontée non calcinée

b): montm. pontée calcinée sous air à 505 °C



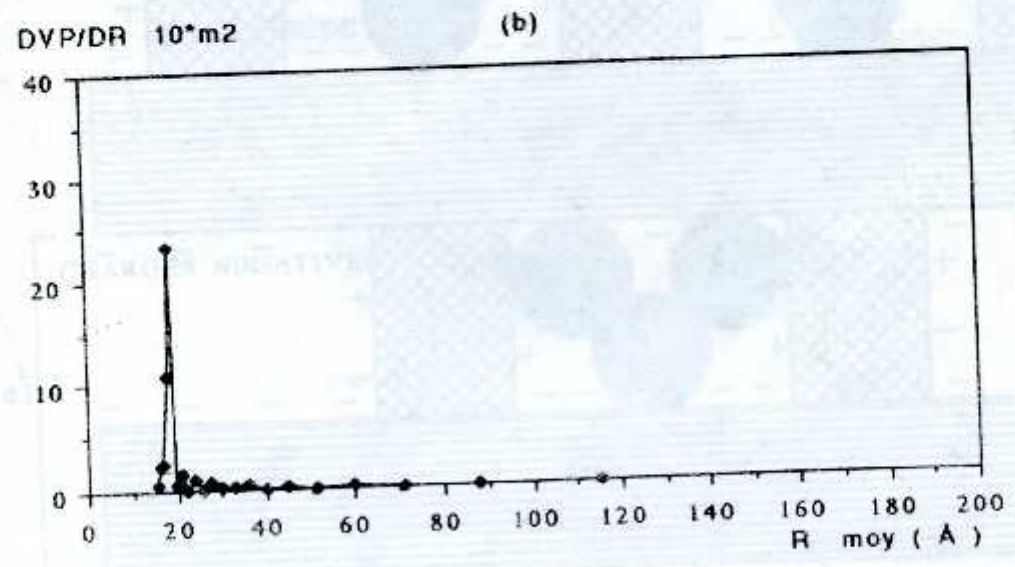
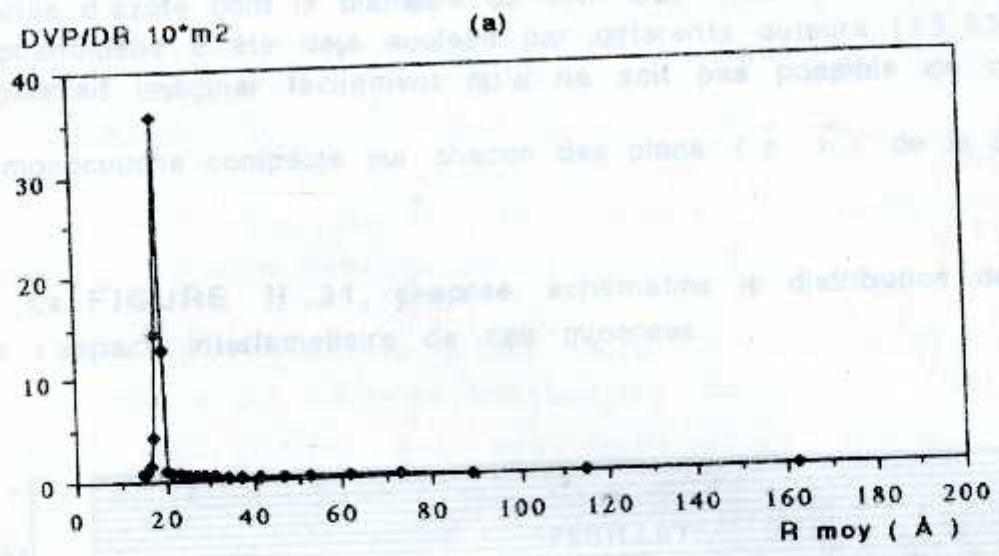


FIGURE II .30: diagrammes de distribution des pores en fonction de la taille des pores des échantillons de M'ZILA  
a): montm. pontée non calcinée  
b): montm. pontée calcinée sous air à 505 °C





De cette discussion, nous pouvons déjà donner les valeurs optimales d'insertion pour les différents paramètres utilisés. Ainsi, les meilleurs pontages de nos échantillons bentonitiques ont été réalisés avec les paramètres suivants:

- le rapport molaire des solutions PCBA OH/Al égal à 1,8
- l'âge des solutions PCBA égal à 48 heures
- le rapport Al/Montm-Na égal à 4 mmoles/g
- la concentration de la suspension égale à 0,1%

Les diffractogrammes de ces échantillons pontés(40°C) et pontés calcinés(505 °C) sont présentés dans l'ANNEXE II

Enfin, nous constatons qu'aux hautes températures ( $T > 505^\circ\text{C}$ ) le pilier est affecté par certaines modifications. En effet, le cœur de  $\text{Al}_{13}$  ne subit apparemment que des modifications structurales mais l'arrangement atomique dans la couverture alumineuse se transforme considérablement. Elle évolue de façon comparable aux aluminés hydratés en donnant naissance, selon FRIPIAT [28], à des structures type "spinelles" où les atomes d'aluminium se distribuent dans des cavités de coordination octaédrique et tétraédrique. Ces modifications sont dues fondamentalement à la déshydratation et à la déshydroxylation des complexes-aluminiques  $\text{Al}_{13}$ .

## II.4. SYNTHÈSE DU COMPLEXE ARGILO-ORGANIQUE

### II.4.1. DIFFRACTOMETRIE A RAYONS X

Nous représentons par les FIGURES II.32 et II.33 les raies  $d_{001}$  des diffractogrammes obtenus pour les échantillons de ROUSSEL et M'ZILA.

Nous donnons les valeurs de la distance basale (en Å) dans le TABLEAU II.8 suivant.

Les résultats réalisés par la DRX montrent un élargissement de la distance basale ( $\approx 38\text{Å}$  pour Roussel) et ( $\approx 22\text{Å}$  pour M'zila).

Nous interprétons cette différence dans l'espacement des feuillets de la manière suivante: L'interaction dans le complexe argilo-organique se fait, selon deux types suivants (FIGURE II.34):

- la chaîne carbonée est intercalée parallèlement ou en inclinaison par rapport à la surface des feuillets silicatés (cas de M'zila)
- la même chaîne carbonée est adsorbée perpendiculairement à la surface des silicates (cas de l'échantillon de Roussel)

Les valeurs de la distance basale des échantillons intercalés par le CTAB, sont présentées dans le TABLEAU II .8 suivant:

	40°C	105°C	310°C
échantillon de ROUSSEL	38 Å	38 Å	≈14Å
échantillon de M'ZILA	22.5 Å	19,15Å	14 Å



FIGURE II .82: Valeurs des pics diffractogrammes à rayons X des échantillons de ROUSSEL, purifiés par le tensio-actif CTAB



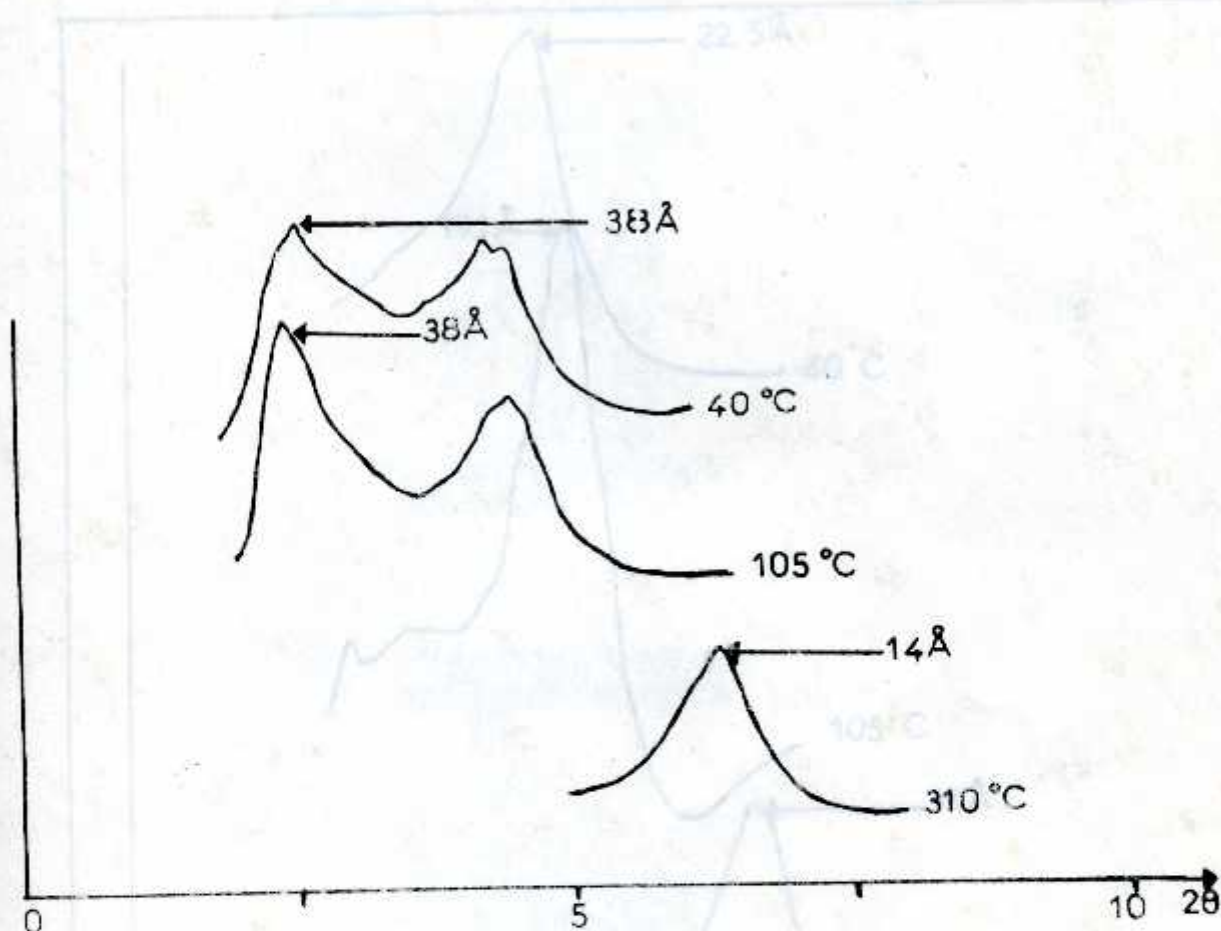


FIGURE II .32: Raies  $d_{001}$  des diffractogrammes à rayons X des montm.-Na de ROUSSEL pontées par le tensio-actif CTAB

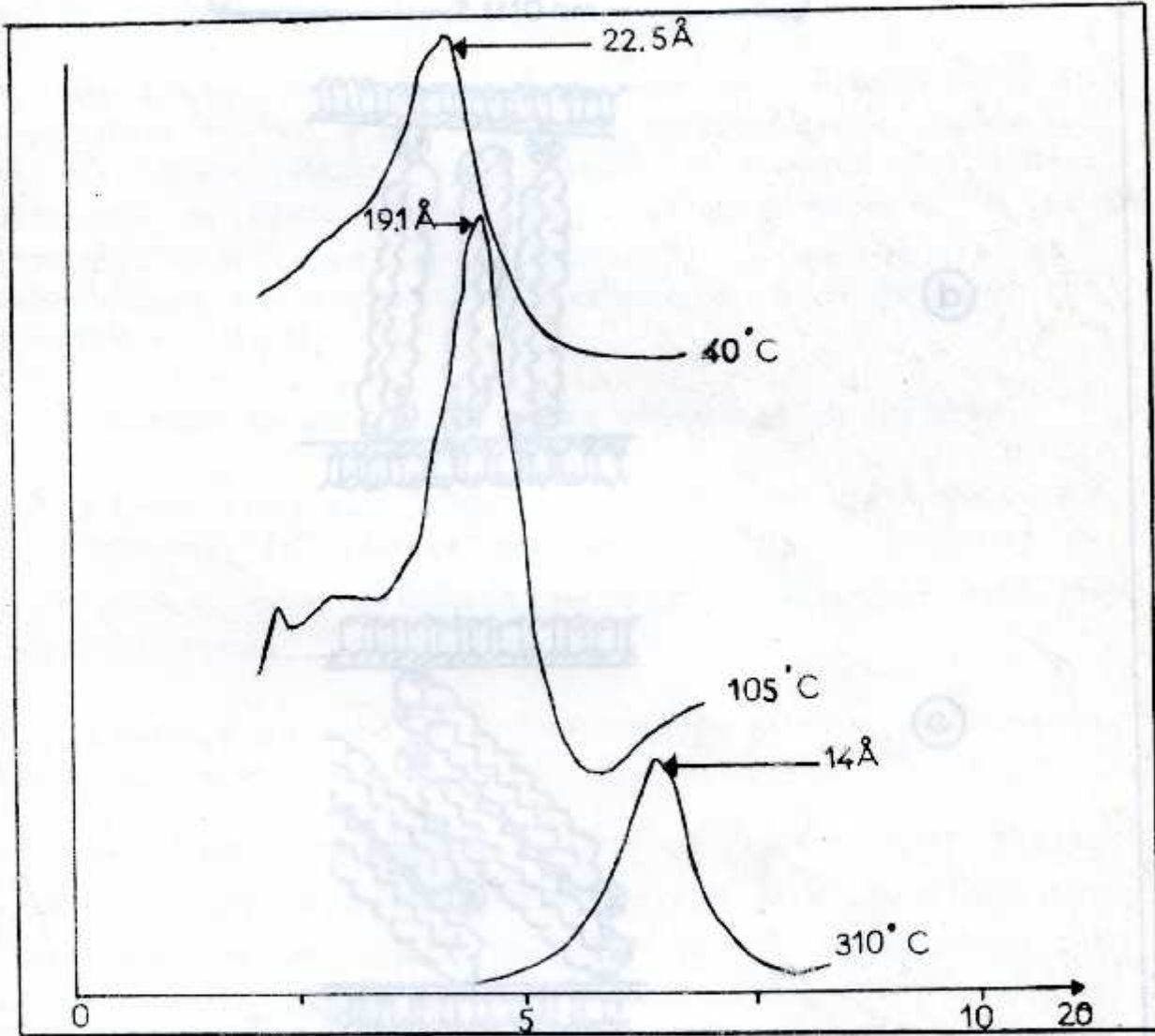


FIGURE II 34 (a) schéma montrant la taille du CTAB

FIGURE II 33: Raies  $d_{001}$  des diffractogrammes à rayons X de la montm.-Na de M'ZILA pontée par le tensio-actif CTAB.

(c) schéma montrant l'intercalation incomplète du CTAB



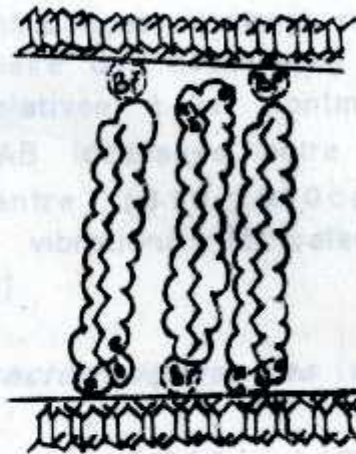
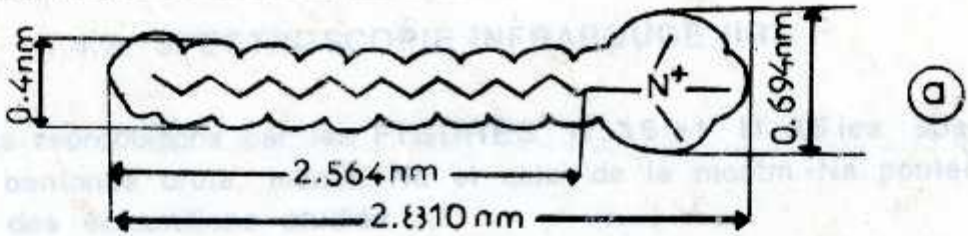


FIGURE II .34:(a): schéma montrant la taille du CTAB

(b): schéma montrant l'intercalation perpendiculaire du CTAB dans l'espace interfoliaire de la montm.

(c): schéma montrant l'intercalation inclinée du CTAB

## II.4.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

Nous reproduisons par les FIGURES II.35 et II.36 les spectres IR de la bentonite brute, montm.-Na et celui de la montm.-Na pontée par le CTAB des échantillons étudiés.

Ces spectres infrarouges montrent réellement l'insertion du CTAB dans l'espace interfoliaire des deux types de bentonites. Ils révèlent, en plus des bandes relatives à la montm., la présence des bandes d'absorption du CTAB localisées entre ( $2750-3150\text{cm}^{-1}$ ), ( $1350-1500\text{cm}^{-1}$ ) et entre ( $910-1000\text{cm}^{-1}$ ). Ces bandes sont caractéristiques aux vibrations de valence et à celles liées aux déformations. [29]

### \* bandes caractéristiques des vibrations de valence

La bande située entre  $2750$  et  $3150\text{cm}^{-1}$  est due probablement aux vibrations de valence des liaisons  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$  et celles de  $\text{CH}_3-\text{N}$  situées entre  $2765-2882\text{cm}^{-1}$  bien caractérisées dans les échantillons pontés.

La bande située à  $3100\text{cm}^{-1}$  est affectée pour les vibrations de valence de la liaison C-H.

Les bandes caractéristiques de la liaison C-N situées probablement entre  $910$  et  $1000\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du CTAB, très intenses pour les composés de type  $\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ , n'apparaissent pas dans le complexe argileux ponté. Cette absence est due probablement aux vibrations de déformation Al-OH de la montm. située à  $926\text{cm}^{-1}$  qui masque cette bande. Néanmoins, nous constatons une augmentation dans l'intensité de ces bandes.

### \* bandes caractéristiques des vibrations de déformation

Les bandes situées entre ( $1400-1500\text{cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations de déformation du groupement  $\text{CH}_2$  située à  $1480\text{cm}^{-1}$ .

La bande située à  $726\text{cm}^{-1}$ , le pic est divisé dû à l'état cristallin du produit [29]. Il est bien caractérisé dans les échantillons intercalés et est attribué aux vibrations de déformation du groupement  $\text{CH}_3$ .



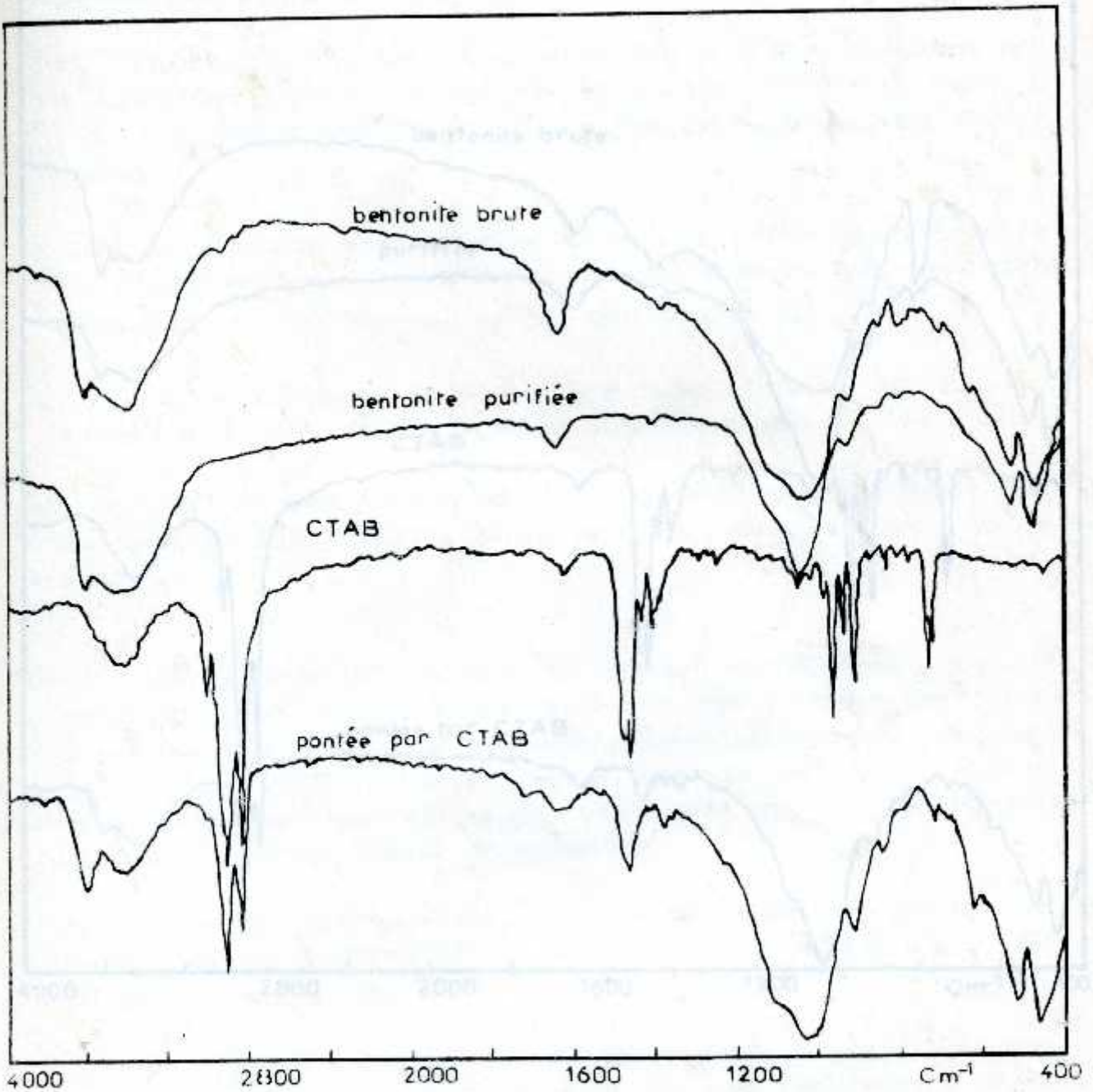


FIGURE II .34: Spectres infrarouges des échantillons étudiés montrant le pontage de la montm.-Na par le tensio-actif CTAB.

FIGURE II .35: Spectres infrarouges des échantillons étudiés montrant le pontage de la montm.-Na de ROUSSEL par le tensio-actif CTAB.

### II.4.3. ANALYSE THERMIQUE

Nous résumons par les FIGURES II 37 et II 38 les

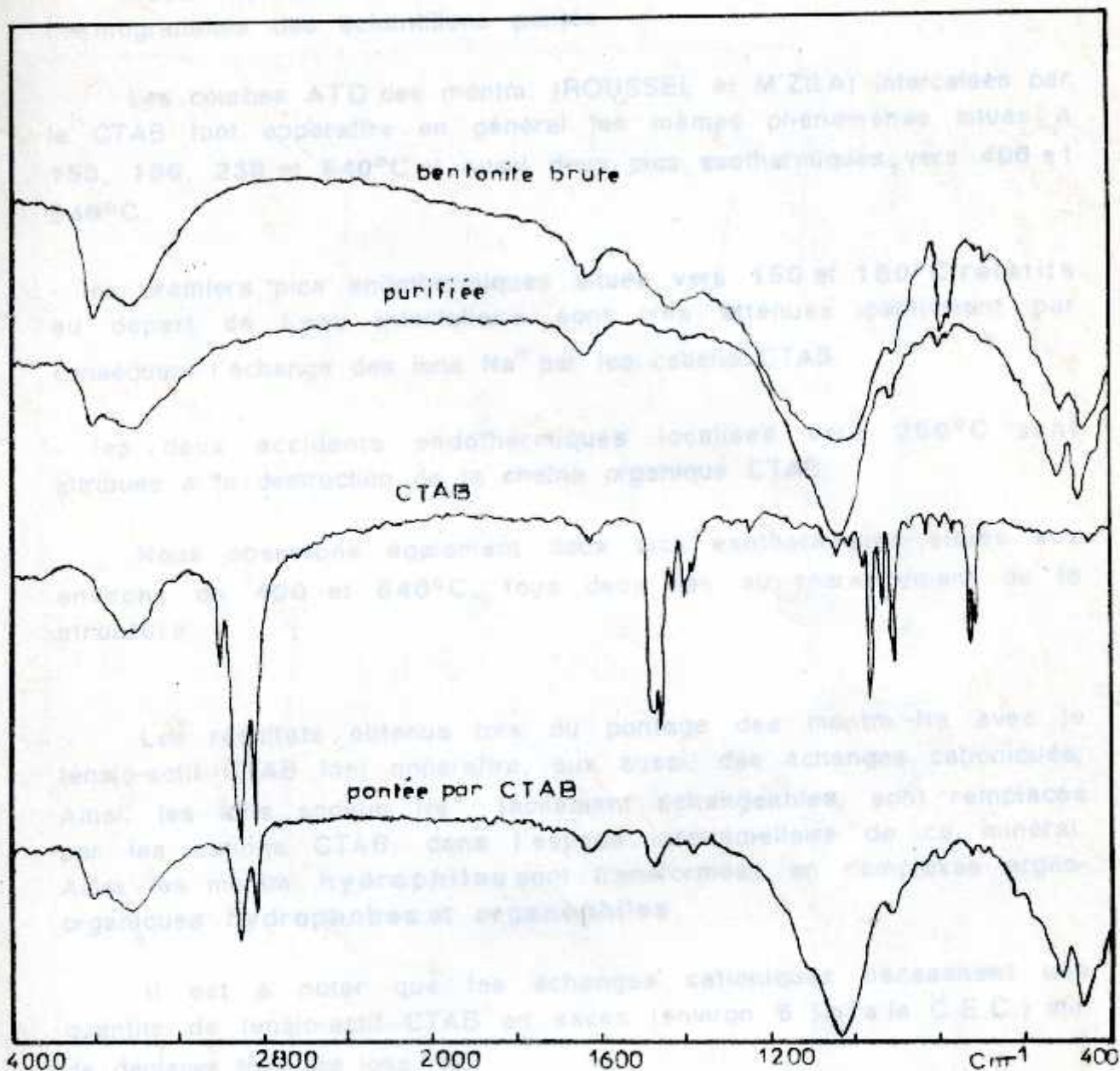


FIGURE II 36: Spectres infrarouge des échantillons étudiés montrant le pontage de la montm.-Na par le tensio-actif CTAB.



### II.4.3. ANALYSE THERMIQUE

Nous reproduisons par les FIGURES II .37 et II .38 les thermogrammes des échantillons pontés

Les courbes ATD des montm. (ROUSSEL et M'ZILA) intercalées par le CTAB font apparaître en général les mêmes phénomènes situés à 150, 180, 230 et 640°C et aussi deux pics exothermiques vers 400 et 640°C.

- les premiers pics endothermiques situés vers 150 et 180°C relatifs au départ de l'eau interfoliaire sont très atténués confirmant par conséquent l'échange des ions  $\text{Na}^+$  par les cations CTAB.
- les deux accidents endothermiques localisés vers 250°C sont attribués à la destruction de la chaîne organique CTAB.

Nous observons également deux pics exothermiques situés aux environs de 400 et 640°C, tous deux liés au réarrangement de la structure.

Les résultats obtenus lors du pontage des montm.-Na avec le tensio-actif CTAB font apparaître, eux aussi, des échanges cationiques. Ainsi, les ions sodium  $\text{Na}^+$ , facilement échangeables, sont remplacés par les cations CTAB, dans l'espace interlamellaire de ce minéral. Ainsi, les montm. **hydrophiles** sont transformées en complexes argilo-organiques **hydrophobes** et **organophiles**.

Il est à noter que les échanges cationiques nécessitent une quantité de tensio-actif CTAB en excès (environ 6 fois la C.E.C.) afin de déplacer tous les ions  $\text{Na}^+$ .

Il n'est pas à négliger du rôle que peuvent jouer ces complexes argileux hydrophobes, dans le traitement des eaux résiduaires et même potables, à travers l'adsorption de certains polluants organiques et en particulier les composés phénoliques.

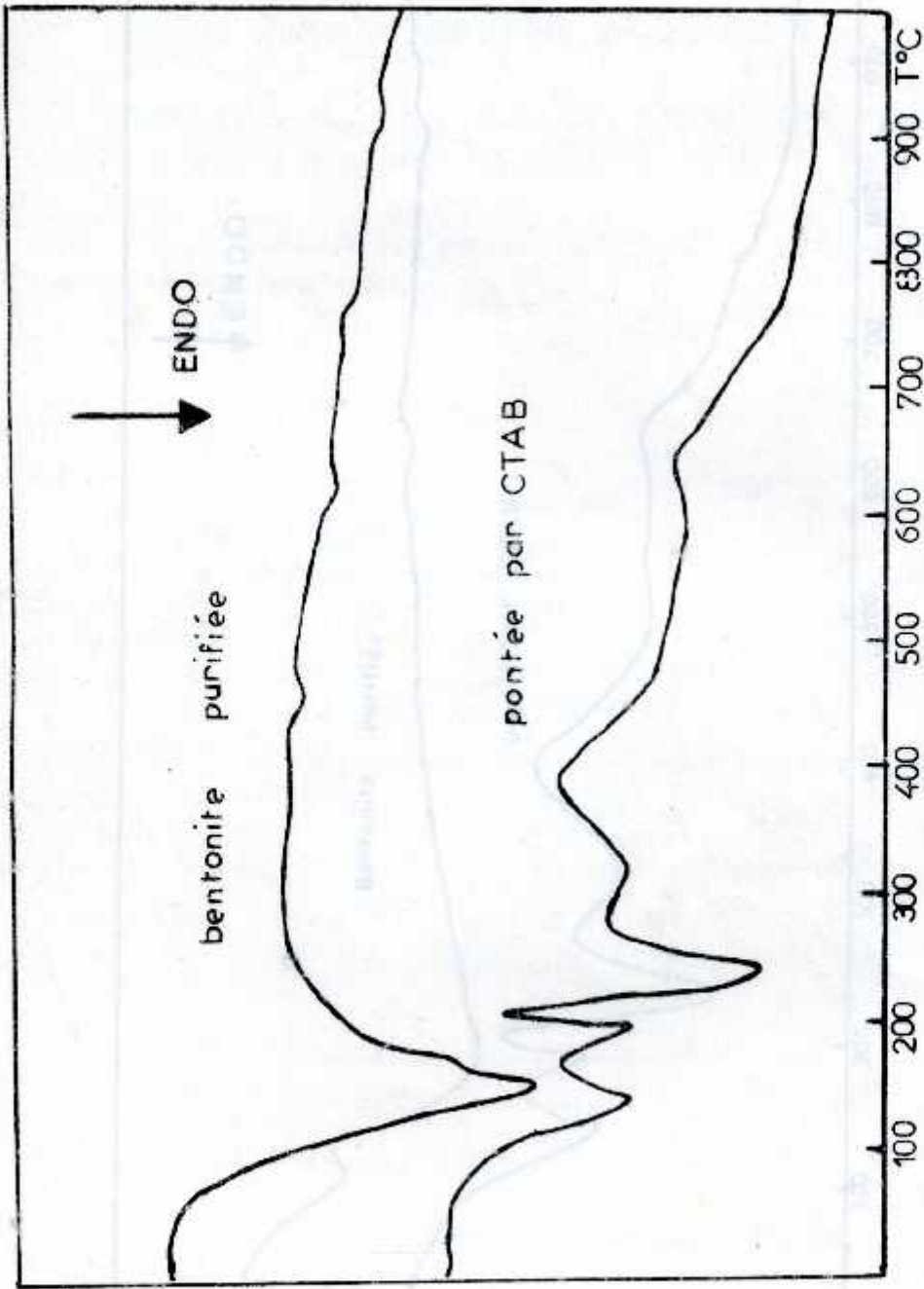


FIGURE II 37: Courbes ATD des montm de ROUSSEL montrant l'intercalation du CTAB.



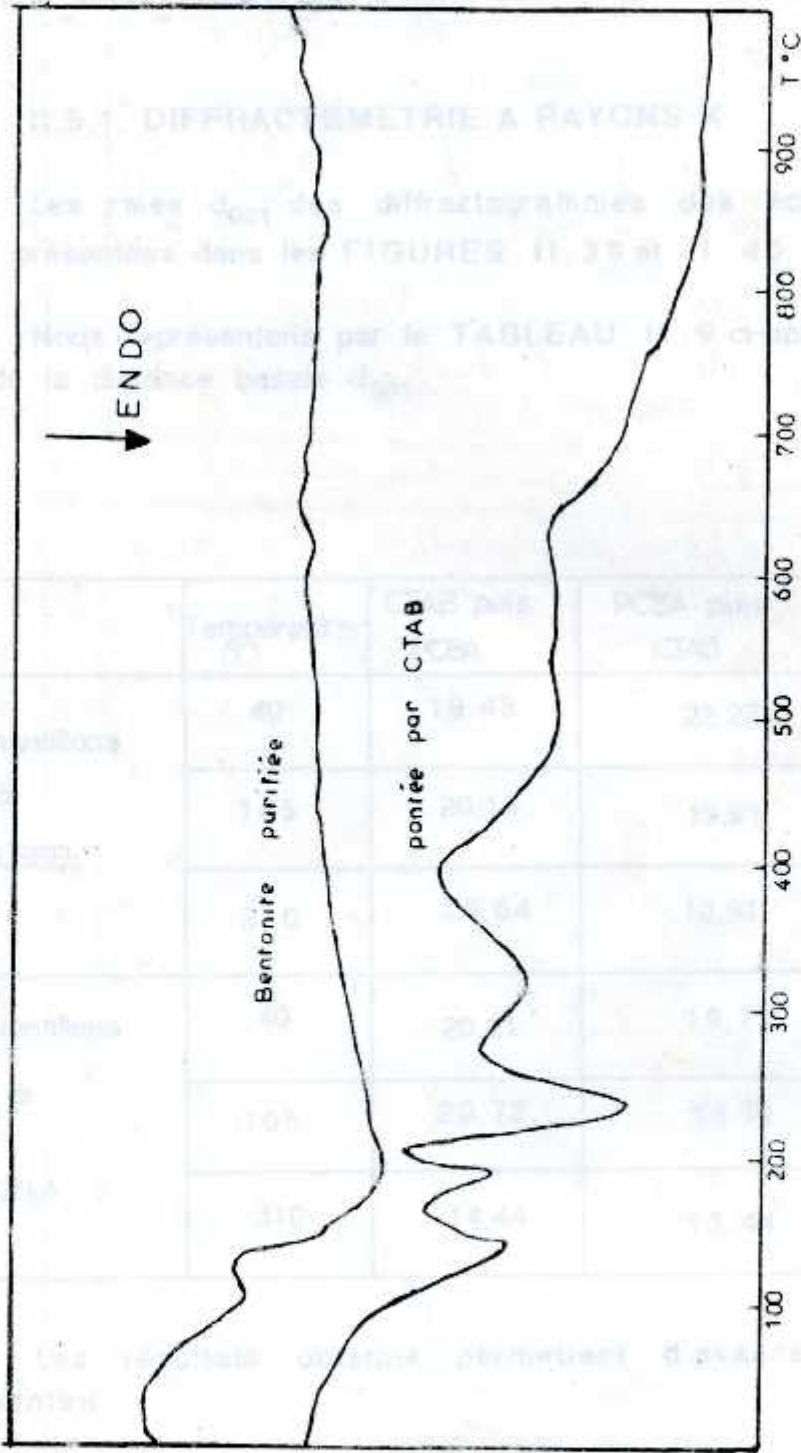


FIGURE II 38: Courbes ATD des montm.de M'ZILA montrant l'intercalation du CTAB.

## II.5. SYNTHÈSE DU COMPLEXE ARGILEUX MIXTE

### II.5.1. DIFFRACTOMETRIE A RAYONS X

Les raies  $d_{001}$  des diffractogrammes des échantillons intercalés sont présentées dans les FIGURES II.39 et II.40.

Nous représentons par le TABLEAU II.9 ci-après, les valeurs (en Å) de la distance basale  $d_{001}$ .

	Température (°C)	CTAB puis PCBA	PCBA puis CTAB	PCBA et CTAB simultanément
échantillons de ROUSSEL	40	19,45	22,27	18,81
	105	20,18	19,91	17,73
	310	13,64	13,91	≈ 15
échantillons de M'ZILA	40	20,21	19,71	18,22
	105	20,72	19,30	17,0
	310	14,44	13,44	15,3

Les résultats obtenus permettent d'avancer deux hypothèses suivantes:

1- les complexes argileux obtenus ne contiennent que les molécules CTAB du fait de l'instabilité thermique de ces matériaux.

2- les montm. sont pontées à la fois par les chaînes CTAB et les polymères  $Al_{13}$  provoquant une hétérogénéité de l'espace interfoliaire de ces minéraux.



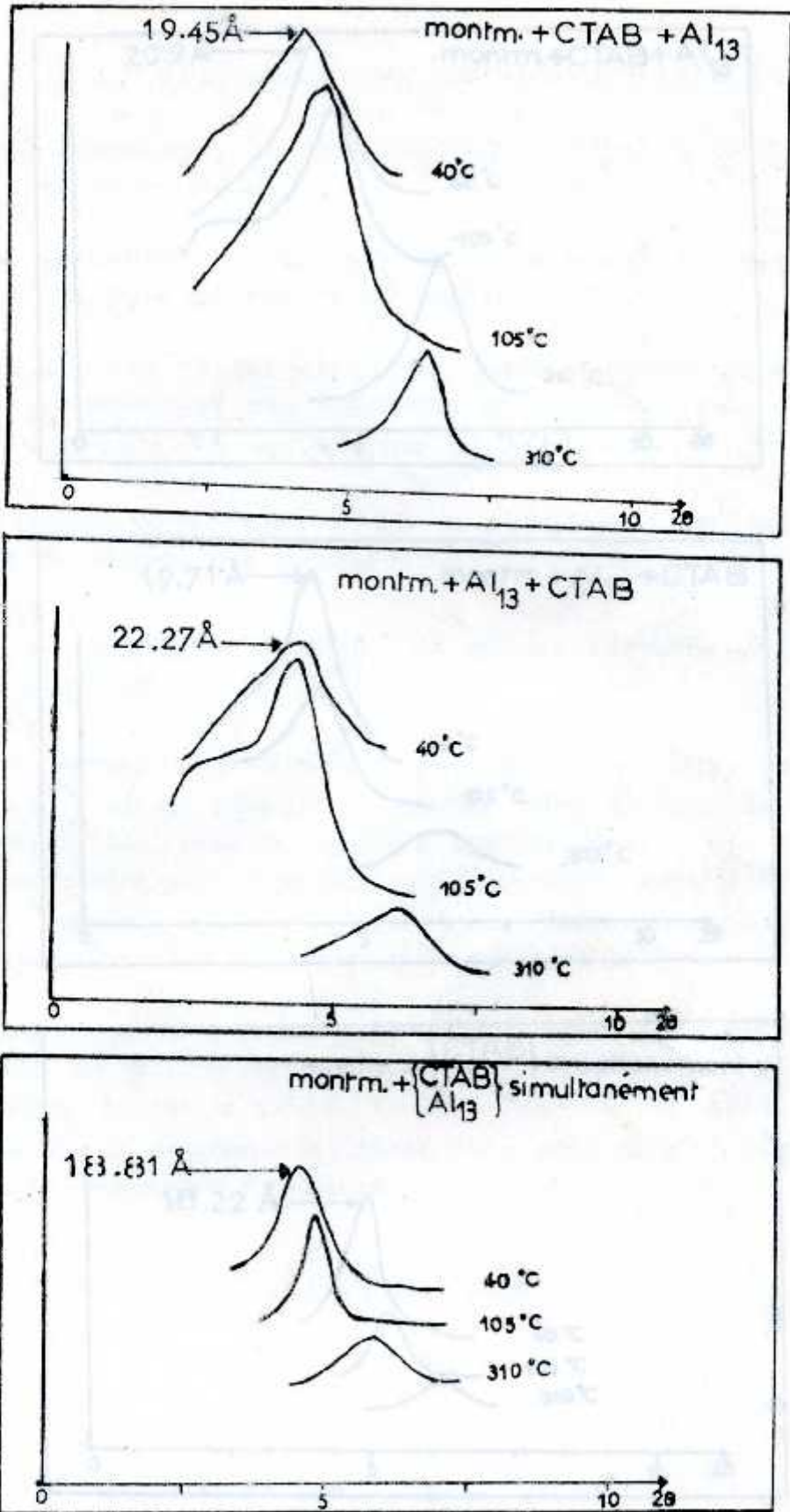


FIGURE II.39. Raies  $d_{001}$  des diffractogrammes à rayons X des montm.Na de ROUSSEL pontées par le complexe Al<sub>13</sub> et le CTAB

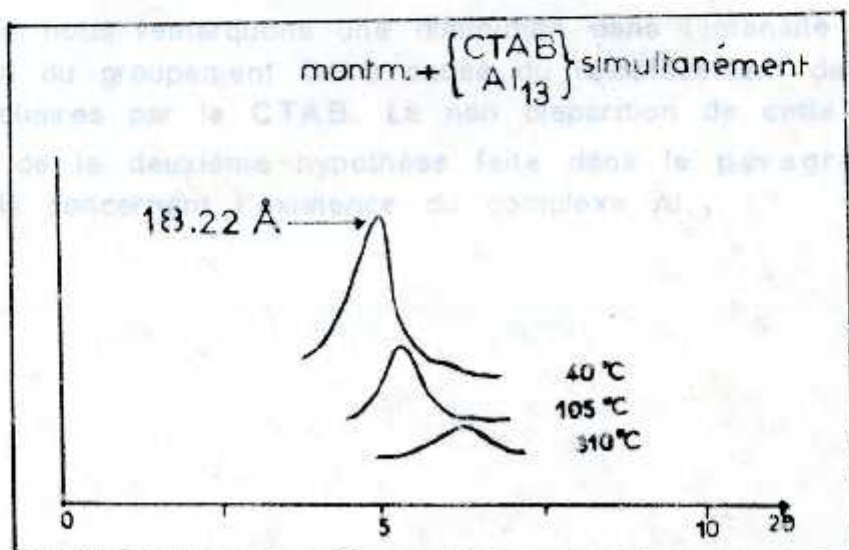
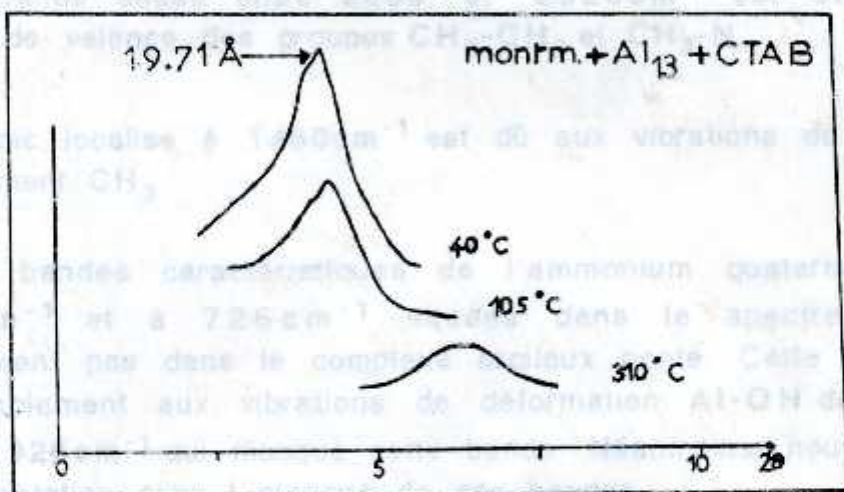
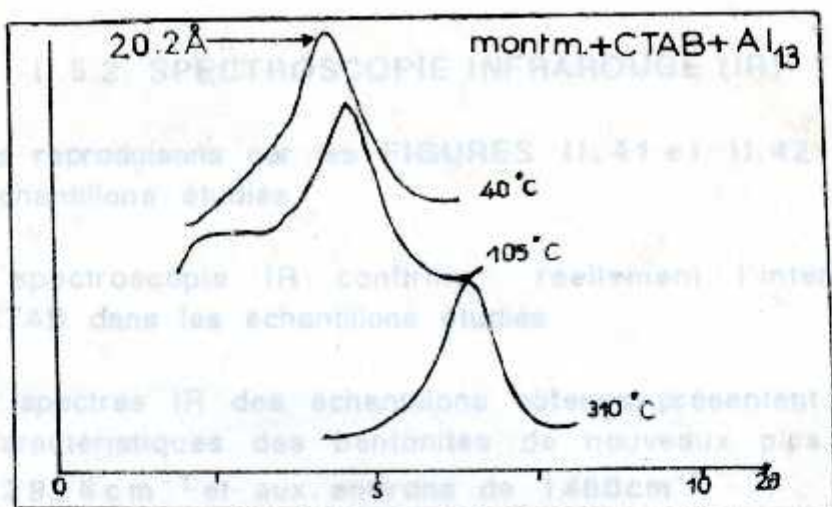


FIGURE II.40: Raies  $d_{001}$  des diffractogrammes à rayons X des montm.-Na de M'ZILA pontées par le complexe Al<sub>13</sub> et le CTAB



## II.5.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

Nous reproduisons par les FIGURES II.41 et II.42 les spectres IR des échantillons étudiés.

La spectroscopie IR confirme réellement l'intercalation des chaînes CTAB dans les échantillons étudiés.

Les spectres IR des échantillons obtenus présentent en plus des bandes caractéristiques des bentonites de nouveaux pics situés entre  $2800$  et  $2926\text{ cm}^{-1}$  et aux environs de  $1480\text{ cm}^{-1}$ .

La bande située entre  $2800$  et  $2926\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence des groupes  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{-N}$ .

Le pic localisé à  $1480\text{ cm}^{-1}$  est dû aux vibrations de déformation du groupement  $\text{CH}_3$ .

Les bandes caractéristiques de l'ammonium quaternaire situées à  $920\text{ cm}^{-1}$  et à  $726\text{ cm}^{-1}$  situées dans le spectre du CTAB n'apparaissent pas dans le complexe argileux ponté. Cette absence est due probablement aux vibrations de déformation  $\text{Al-OH}$  de la montm. située à  $926\text{ cm}^{-1}$  qui masque cette bande. Néanmoins, nous constatons une augmentation dans l'intensité de ces bandes.

Aussi, nous remarquons une diminution dans l'intensité des bandes d'absorption du groupement  $\text{OH}$  à cause du remplacement des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  interfoliaires par le CTAB. La non disparition de cette bande joue en faveur de la deuxième hypothèse faite dans le paragraphe II.5.1 (page 124) concernant l'existence du complexe  $\text{Al}_{13}$ .

FIGURE II.41 Spectres infrarouge des échantillons étudiés montrant le pontage des montm. Na de ROUSSEL par les polymères  $\text{Al}_{13}$  et CTAB.

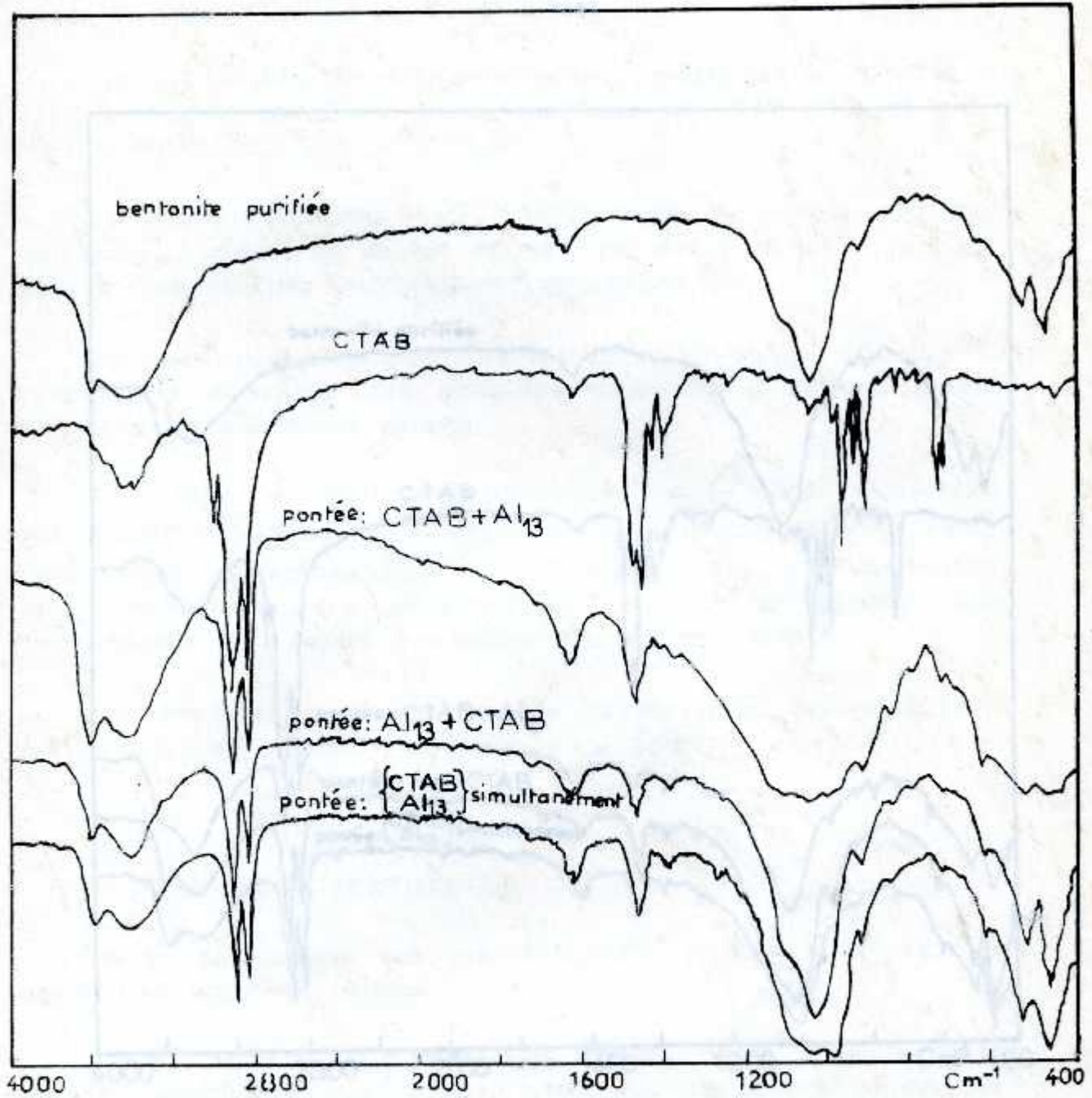


FIGURE II .41: Spectres infrarouge des échantillons étudiés montrant le pontage des montm.-Na de ROUSSEL par les poymères  $\text{Al}_{13}$  et CTAB.



### II.5.3. ANALYSE THERMIQUE

Nous introduisons les thermogrammes obtenus des échantillons étudiés dans les FIGURES II.43 et II.44.

Les courbes ATD des différents montm. pontés par le PCBA et le CTAB sont montrés (ROUSSEL et M'ZILA)

Le premier pic situé vers 130°C traduit le départ de l'eau interfoliaire. L'atténuation de cet accident est due à la perte de l'eau grâce à l'insertion des deux espèces polymériques.

Les pics situés vers 200°C traduisent la destruction des molécules organiques CTAB (bien visible dans les échantillons pontés).

Le faible accident thermique situé vers 340-360°C est attribué à la déshydratation des ponts. Ce phénomène est précédé par l'insertion de l'espèce interfoliaire des ponts. Les accidents relatifs à la déshydratation des ponts sont très faibles de 500°C.

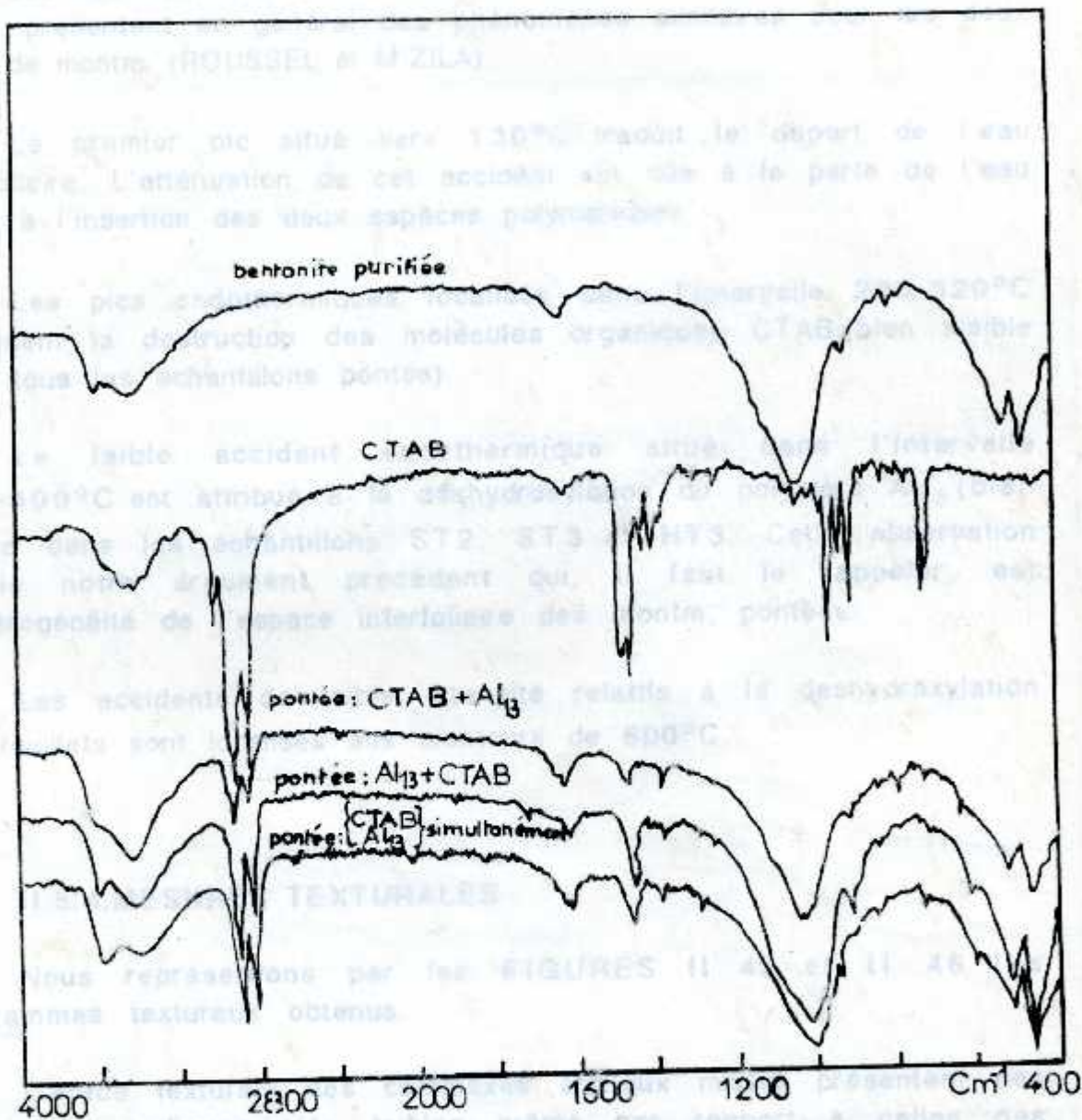


FIGURE II.42: Spectres infrarouge des échantillons étudiés montrant le pontage des montm.-Na de M'ZILA par les polymères Al<sub>3</sub> et CTAB.

### II.5.3. ANALYSE THERMIQUE

Nous reproduisons les thermogrammes obtenus des échantillons étudiés dans les FIGURES II.43 et II.44.

Les courbes ATD des différentes montm. pontées par le PCBA et le CTAB présentent en général des phénomènes similaires pour les deux types de montm. (ROUSSEL et M'ZILA).

Le premier pic situé vers  $130^{\circ}\text{C}$  traduit le départ de l'eau interfoliaire. L'atténuation de cet accident est due à la perte de l'eau grâce à l'insertion des deux espèces polymériques.

Les pics endothermiques localisés dans l'intervalle  $200-320^{\circ}\text{C}$  traduisent la destruction des molécules organiques CTAB. (bien visible dans tous les échantillons pontés).

Le faible accident endothermique situé dans l'intervalle  $300-400^{\circ}\text{C}$  est attribué à la déshydroxylation du polymère  $\text{Al}_{13}$  (bien visible dans les échantillons ST2, ST3 et HT3. Cette observation appuie notre argument précédent qui, il faut le rappeler, est l'hétérogénéité de l'espace interfoliaire des montm. pontées.

Les accidents de faible intensité relatifs à la déshydroxylation des feuillets sont localisés aux alentours de  $600^{\circ}\text{C}$ .

### II.5.4. MESURES TEXTURALES

Nous représentons par les FIGURES II.45 et II.46 les diagrammes texturaux obtenus.

L'étude texturale des complexes argileux mixtes présentent des surfaces spécifiques très faibles même par rapport à celles des précurseurs (montm.-Na). Nous interprétons ceci par l'insertion désordonnée des chaînes carbonnées de CTAB et des complexes  $\text{Al}_{13}$  qui conduit à l'obturation des micropores les rendant inaccessibles aux molécules d'azote. Nous pensons qu'il y a formation d'un encombrement de piliers. Ces derniers pouvant s'insérer d'une façon aléatoire par rapport au plan des feuillets.

FIGURE II.43 Courbes d'analyse thermique différentielle, ATD des échantillons de ROUSSEL pontés par CTAB et  $\text{Al}_{13}$



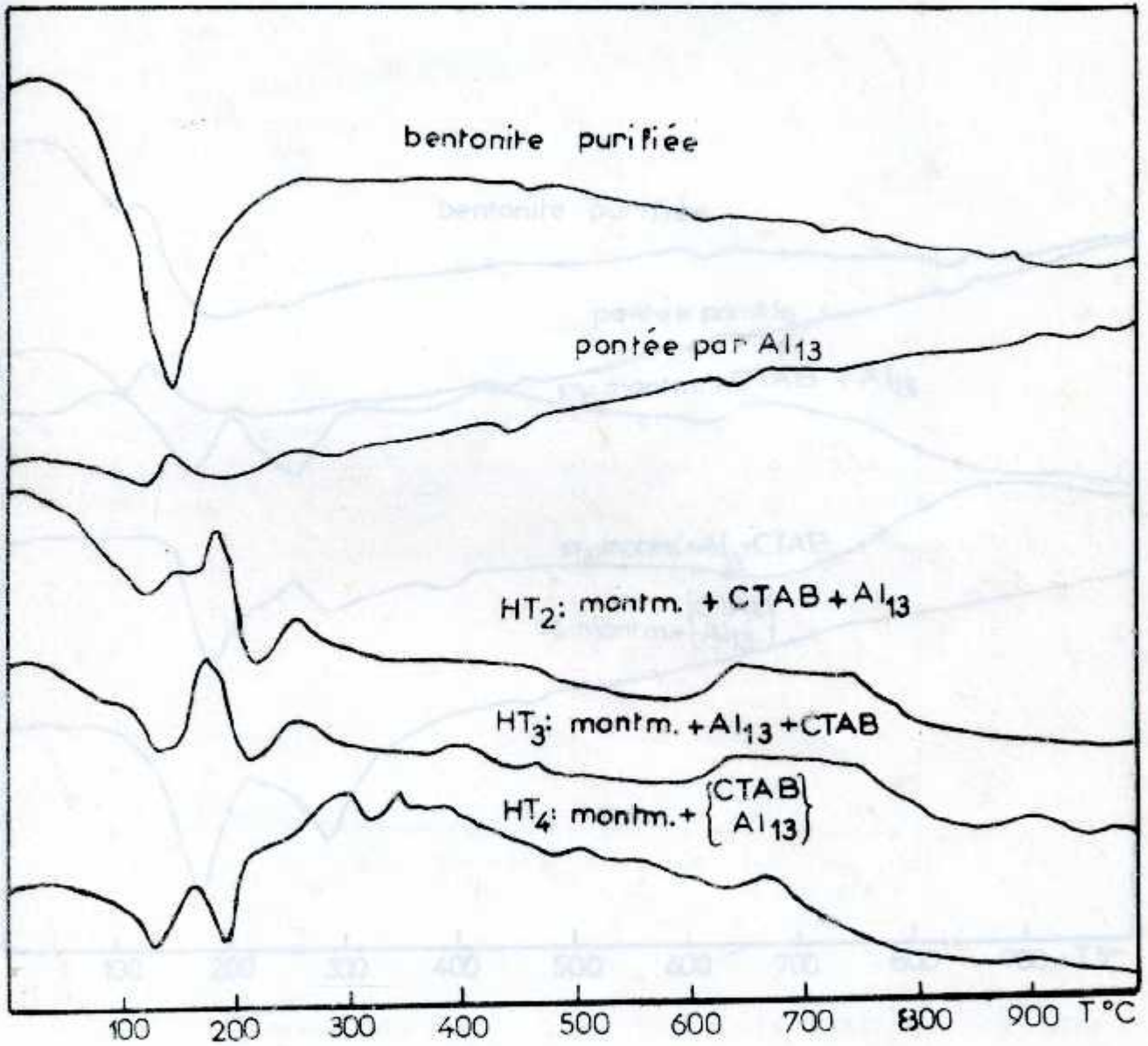


FIGURE II .43 : Courbes d'analyse thermique différentielle ATD des échantillons de ROUSSEL intercalés par CTAB et Al<sub>13</sub>.

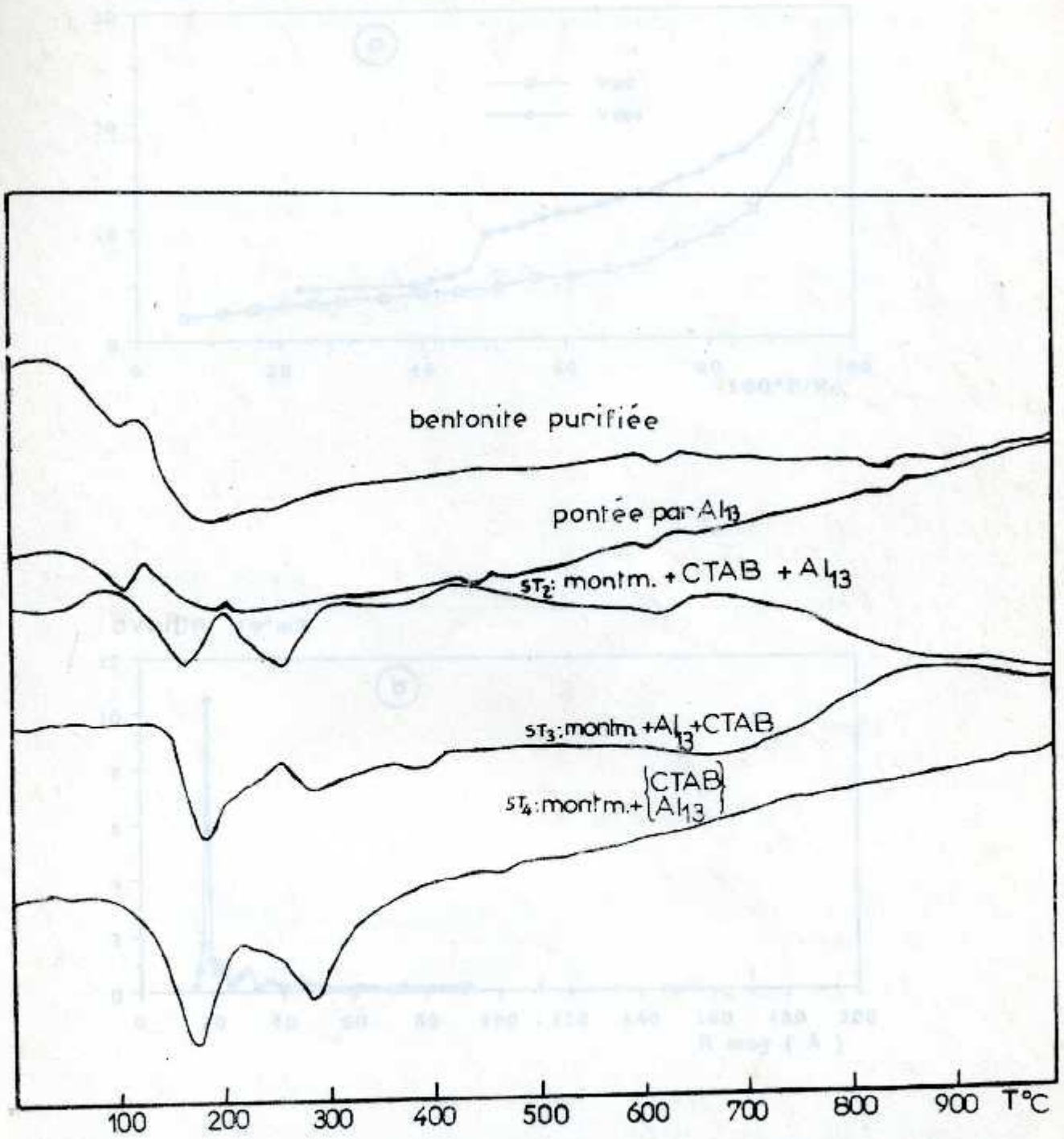


FIGURE II 43: Résultats obtenus lors de l'étude de l'intercalation de bentonite par les polymères Al<sub>13</sub> et CTAB.  
a) Batterie d'adsorption-desorption.  
b) diagrammes de distribution des pores en fonction de la taille des pores.

FIGURE II 44: Courbes d'analyse thermique différentielle ATD des échantillons de M'ZILA intercalés par CTAB et Al<sub>13</sub>.



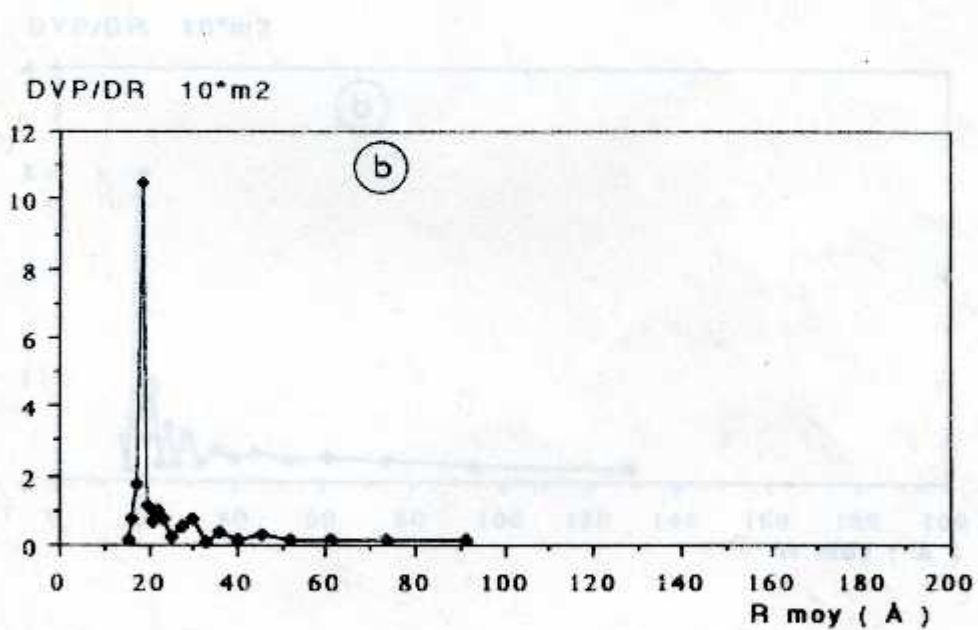
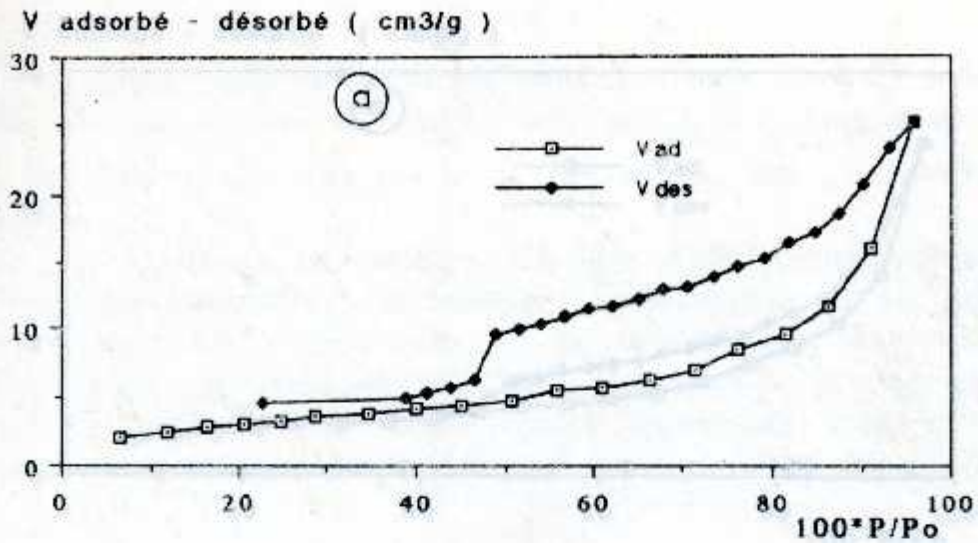
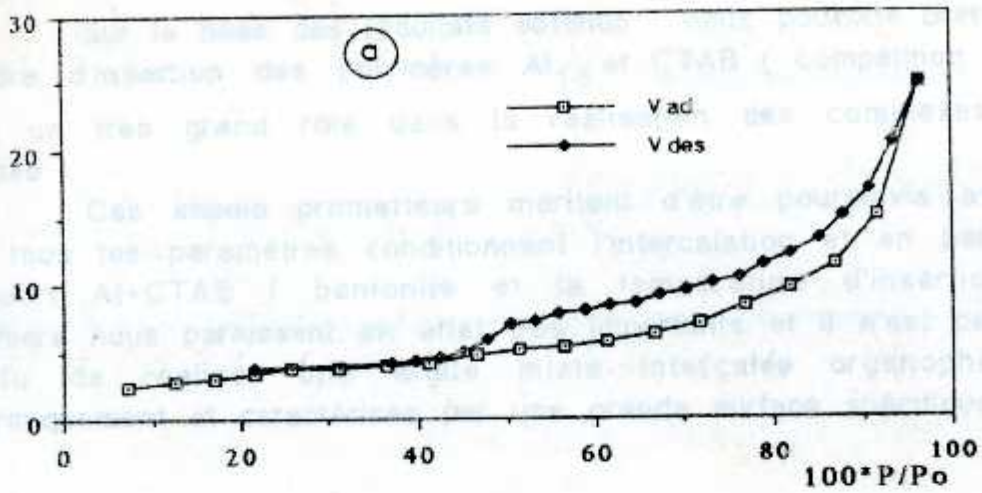


FIGURE II 45: Résultats texturaux des montm. de ROUSSEL intercalées par les polymères Al<sub>13</sub> et CTAB

a) isotherme d'adsorption-désorption

b) diagrammes de distribution des pores en fonction de la taille des pores.

V adsorbé - désorbé ( cm<sup>3</sup>/g )



DVP/DR 10 \* m<sup>2</sup>

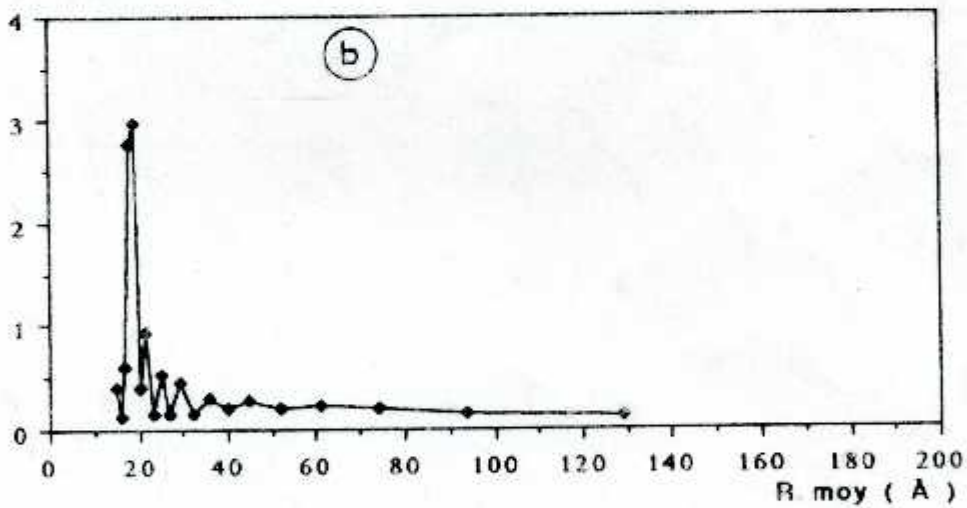


FIGURE II 46: Résultats texturaux des montm. de M'ZILA intercalées par les polymères Al<sub>13</sub> et CTAB  
a) isotherme d'adsorption-désorption  
b) diagrammes de distribution des pores en fonction de la taille des pores.



Sur la base des résultats obtenus , nous pouvons prétendre que l'ordre d'insertion des polymères  $Al_{13}$  et CTAB ( compétition ) ne joue pas un très grand rôle dans la réalisation des complexes argileux mixtes .

Ces essais prometteurs méritent d'être poursuivis avec étude de tous les paramètres conditionnant l'intercalation et en particulier le rapport  $Al+CTAB$  / bentonite et la température d'insertion . Ces derniers nous paraissent en effet très importants et il n'est pas du tout exclu de réaliser une argile mixte intercalée organophile, stable thermiquement et caractérisée par une grande surface spécifique .

---

## CONCLUSIONS :

---



matières basales supérieures à 19A qui sont stables même à des températures souvent très élevées ( $T > 565^{\circ}\text{C}$ )

Au terme de ce travail dont le but principal était la synthèse et la caractérisation des montmorillonites pontées, il est nécessaire de faire le point des connaissances acquises, de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles.

Il est apparu nécessaire d'utiliser la bentonite homoionique sodique (Roussel et M'zila), les solutions hydroxy-aluminiques et un agent tensio-actif (CTAB), comme matières de base pour réaliser ces matériaux pontés.

Le premier résultat important auquel nous nous sommes arrivés est la parfaite purification de nos échantillons réalisée grâce aux divers traitements qu'ils ont subit (dispersion, lavages répétés à l'eau distillée, dialyse et ultracentrifugation).

Dans la mise en oeuvre du procédé de préparation de l'intercalaire aluminique, il importe de citer les principaux facteurs prépondérants qui gouvernent la polymérisation de l'ion aluminium. Ces facteurs sont la vitesse d'agitation, la concentration en aluminium des solutions synthétisées et leurs vieillissements.

Le deuxième résultat important obtenu concerne la confirmation de l'existence du polymère aluminique  $\text{Al}_{13}$ .

Par la spectroscopie R.M.N. de l'aluminium  $^{27}\text{Al}$ , nous avons montré en effet l'évolution de la quantité de ce polymère en fonction du rapport molaire  $\text{OH}/\text{Al}$ .

Il n'est pas à négliger que les solutions synthétisées que nous avons appelé PCBA doivent trouver leur application dans le domaine de la clarification des eaux naturelles à travers la coagulation et la floculation.

Le troisième résultat important de notre travail est la bonne maîtrise du pontage des montmorillonites-Na par les polymères  $\text{Al}_{13}$ . Nous avons réussi en effet à synthétiser des matériaux avec des



distances basales supérieures à 19Å qui sont **stables** même à des températures souvent très élevées ( $T > 505$  °C).

Ces échantillons intercalés présentent une **surface B.E.T.** voisine de 200 à 280  $m^2/g$  et une importante **microporosité** (diamètre des pores inférieur à 40Å), nettement supérieure à la bentonite purifiée indiquant la réalité de l'insertion des polymères.

Sur la base des résultats obtenus, nous avons montré que le pontage était fonction de la quantité des polymères  $Al_{13}$  disponibles. L'existence de ces derniers est fonction du rapport molaire OH/Al et de l'âge des solutions hydroxy-aluminiques.

Aussi, il est recommandé d'utiliser une suspension sodique bien homogénéisée à 0,1% et de maintenir le **temps de contact** pendant une durée suffisante pour assurer l'échange ionique.

L'intercalation du polymère  $Al_{13}$  se fait par échange cationique du sodium facilement échangeable grâce à la capacité que possède le minéral de remplacer tous ses cations compensateurs.

Par l'analyse physico chimique, nous avons constaté que la C.E.C. des matériaux intercalés est réduite à cause de l'irréversibilité du processus de pontage.

L'examen des résultats de l'analyse thermique différentielle ATD nous confirment la stabilité thermique de ces matériaux pontés en parfait accord avec les méthodes précédentes.

Le succès des bentonites pontées par les complexes  $Al_{13}$  dans de nombreux domaines d'application est incontestable tant que la taille des molécules étudiées est inférieure à celle de ces produits. Il semble que ces matériaux pontés peuvent mettre à profit leurs **propriétés acides** surtout dans le domaine de la catalyse.

Le quatrième résultat acquis au cours de notre travail est l'intercalation d'un agent tensio-actif cationique (C.T.A.B.). Nous avons réussi à synthétiser des montmorillonites pontées **hydrophobes** et **organophiles** à partir des bentonites **hydrophiles**.



Trois grandes voies de recherches s'ouvrent pour le développement

Par la diffraction des rayons X, nous avons montré que les chaînes carbonnées s'adsorbent **perpendiculairement** et aussi en **inclinaison** par rapport aux plans des feuillets du minéral. (polycationiques (minérales et organiques))

Les résultats obtenus par la spectroscopie IR confirment notre argument précédent indiquant, par là, la réalité du pontage.

Ces complexes argilo-organiques doivent trouver leurs applications dans le domaine de traitement des eaux en tant qu'adsorbants pour les micropolluants et en particulier pour les composés phénoliques.

Il n'est pas dénué d'intérêt de citer brièvement quelques tentatives ponctuelles qui, développées, pourraient devenir prometteuses. L'idée de départ, en fait, est de réaliser un **pontage mixte** en utilisant un système simple pour mieux le comprendre.

Nous avons espéré, en intercalant progressivement les montmorillonites sodiques par des tensio-actifs cationiques (CTAB) et des intercalaires minéraux ( $Al_{13}$ ), obtenir des équidistances importantes et améliorer leurs propriétés catalytiques et adsorptives.

Les tentatives menées ont donné des résultats encourageants. La diffraction par les rayons X et la spectroscopie IR ont montré réellement l'insertion du CTAB. Il semble que le complexe  $Al_{13}$  sous l'influence de l'excès du tensio-actif peut se déplacer à son profit.

L'étude du comportement des montmorillonites vis-à-vis des deux espèces polycationiques ont permis de tirer un certain nombre de renseignements.

Il n'est pas du tout exclu, en examinant tous les paramètres favorisant le pontage mixte, de maîtriser le phénomène et par conséquent remédier à tous les inconvénients.

MO JÜLSEN et C.J. RICH  
Aluminum hydroxide polymorphs  
Science Soc. Proc. (1962)

D. M. SLAUGHTER et J. W. MILNE  
The formation of chlorite-like structures from aluminum  
Swedish National Conference on Clay Minerals

---

## BIBLIOGRAPHIE:

P. H. HSU  
Intensity of monophyllous spots and reflections in the

---

Clay and clay minerals (1964) 7: 6-10  
(1964) 45: 109-111

P. H. HSU et J. P. BATES  
Fusion of hydroxy-aluminum silicates by x-rays  
Science Society Publishing (1964) 6: 74-75

B. C. GASTRICH et A. HERRISON  
Étude des gisements d'alumine - transformation des minéraux  
Bulletin de la Société chimique de France p. 140-141

C. J. RICH  
Hydroxyl-interlayer in vermicellite type silicates  
Clay and clay minerals (1964) 15: 15-21

RYBON et KODAMA  
The nature of aluminum hydroxide polymorphs  
The American Mineralogist - 51 - May 1966

BROWN et HERRISON  
The reactions of acidic aluminum with phosphates  
Chap. 10 of mineralogy and geochemistry  
Sci. Soc. of America (1973)

B. W. BRINDLEY and CHIH-CHUN KAO  
Formation, composition, and properties of hydroxyl and  
hydroxy-Mg Montmorillonite  
Clay and clay minerals (1960) 28: 450-461



- 10 - K. SUZUKI, TOSHAKI M. KAWASE, HIROSHI and SHOZO I.
- 1 - **MU JU SHEN et C.I. RICH**  
 Aluminium fixation in montmorillonite  
 Soil. Science Soc. Proc. (1962), 25, 147-152
- 2- **M. SLAUGHTER et I.M. MILNE**  
 The formation of chlorite-like structures from montmorillonite  
 Seventh National Conference on clays and clay minerals, Washington 1958  
 Clays and clay minerals, (1958), 3, 397-402
- 3- **PA HO HSU**  
 Heterogeneity of montmorillonite surface and its effects on the  
 nature of hydroxy-aluminium interlayers  
 Clays and clay minerals, (1968), 16, p. 303-311.  
 (1964), 49, 106-115
- 4 - **PA HO HSU et J.F. BATES**  
 fixation of hydroxy-aluminium polymers by vermiculite  
 Soil. Science Society Proceeding (1964), p 763-769.
- 5- **M.C. GASTUCHE et A. HERBILLON**  
 étude des gels d'alumine : cristallisation en milieu désionisé  
 Bulletin de la société chimique de FRANCE p.1404-1412.
- 6 - **C.I. RICH**  
 Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates  
 clays and clay minerals, (1968), 16, 15-30.
- 7 - **BRYDON et KODAMA**  
 The nature of alumino- hydroxyde montmorillonite complexes  
 The American Mineralogist, 51, Mai-Juin 1966
- 8 - **BROWN et NEWMAN**  
 The reactions of soluble aluminium with montmorillonite  
 Chap. 10, de minerals in soils Environments  
 Soil Science Society of American, (1973)
- 9- **G.W. BRINDLEY and CHIH-CHUN KAO**  
 formation, compositions and properties of Hydroxy-Al- and  
 Hydroxy-Mg-Montmorillonite  
 Clays and clay minerals, (1980), 28, 435-443.

- 10 - K. SUZUKI, TOSHIKI. M ,K. KAWASE, HIROSHI and SHOZO I.  
Preparation of delaminated clay having a narrow micropore distribution in the presence of hydroxy-Al cations and polyvinyl alcohol, Clays and clay minerals ,(1988) , 36 , 147-152.
- 11 - S. SHAH and KODAMA  
Reactions of polynuclear hydroxy-aluminium cations with montmorillonite and The formation of 28-Å Pillared complex. Clays and clay minerals, (1988), 36, 397-402
- 12 - R. C. ZIELKE and T. J. PINNAVAIA  
Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: Binding of chlorophenols to pillared, delaminated and hydroxy-interlayered smectite  
Clays and clay minerals ,(1988), 36, 403-408
- 13 - D. PLEE, FRIPIAT AND CATINEAU  
Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution, Clays and clay minerals ,(1987), 35 , 81-88.
- 14- R.ISSAADI  
thèse de Magister E.N.P. (1991).
- 15 - A. BELLALOUI, D. PLEE, MERIANDEAU  
Gallium containing pillared interlayerand catalytic properties  
Applied catalysis , (1990), 63 , L7-L10.
- 16- BAOHUA GU and H.E. DONER  
Adsorption of hydroxy-Al-Polycations and destabilisation of Illite and Montmorillonite, Clays and clay minerals. (1990), 493-500
- 17 - R.A.ROWLAND et E.J.WEISS  
bentonite-methylamine complexes  
Clays and clay minerals,(1963), 10 , 460-468.
- 18- Brevet N° 2.226.360.  
préparation d'argiles organophiles et leur procédé de préparation ,  
Applied clay mineralogy, Mc Graw Hill Book, (1962)
- 19 -G.W. BRINDLEY et S. RAY  
complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols (clay organic studies VIII) Am. Mineralogist. (1964), 49 .106-115



**20-G.W. BRINDLEY**

Clays-organic studies X complexes of primary amines with  
montmorillonite and vermiculite  
Clays minerals,(1965), 6, 91-96.

**21-M.M.MORTLAND, SUN SHAOBAI and STEPHEN A. BOYD**

Clays organic complexes as adsorbents for phenol and  
chlorophenols  
Clays and clay minerals, (1986), 34, 581-585.

**22-STEPHEN A. BOYD, SUN SHAOBAI, J.F. LEE and M.M.MORTLAND**

Pentachlorophenol sorption by organoclays,  
Clays and clay minerals,(1988), 36, 125-130.

**23-Z. CHEMAT**

étude de l'adsorption des tensioactifs cationiques et non ioniques  
par la bentonite Algérienne, P.F.E. BLIDA (1991).

**24-C. ABDELOUAHAB, H. AIT AMAR , T.Z. OBROTENOV et A. GAID**

caractérisations physico-chimiques et structurales de quelques  
argiles bentonitiques du nord ouest Algérien  
J. of Analysis (1988), No 16, 229.

**25-S. CAILLERE et S. HENIN**

Minéralogie des argiles, Masson et Cie (1963).

**26-G. BROWN**

The X-Ray identification and crystal structures of clays minerals  
Edition mineralogical Society (1961).

**27-G. CLARCK**

Ind. MIN., 10 (1982), 23.

**28-J.FRIPIAT , J. CHAUSSION , A. JELLI**

Chimie physique des phénomènes de surface. Application aux  
oxydes et aux silicates. Ed. Masson et Cie (1971)

**29-RALPH GRIM**

Applied clay mineralogy, Mc, Graw Hill Book, (1962)

**30-S.JANCOVIC**

Manuel de chimie de l'environnement.  
OMS (1974)

**31-BENDJEMAA**

Sorption du Hg par les bentonites Algériennes activées.  
Thèse de Magister ENPA (1982)

**32-F. MOHALLEBI**

contribution à l'étude de la bentonite de Mostaganem et échange de cations Cu et Zn. Thèse de magister, ENPA, (1983).

**33-M. CHELLAL**

contribution à l'étude de quelques argiles bentonitiques d'Algérie  
Thèse de doctorat 3<sup>e</sup> cycle Faculté d'Alger (1977)

**34-D. DEMRI**

étude des propriétés catalytiques d'une bentonite Algérienne et utilisation comme catalyseurs de reforming  
Thèse de Magister INES Chimie de SETIF (1986)

**35-J.P. BECHAC, P. BOUTIN, B. MERCIER et P. NUER**

Traitement des eaux usées, Ed. Eyrolles, (1983)

**36- ISAAC BARSHAD**

Preparation of Na-Saturated Montmorillonite  
Soil. Science, (1969), 107, 337-342

**37- L. DOMANGE, J. FLAHAUT**

Précis de chimie générale et chimie minérale, Tome II, 3<sup>e</sup> Ed

**38- C.F. BAES, R.E. MESMER (1976)**

The hydrolysis of cations, JOHN- WILEY and Sons Inc. (USA)

**39-FIESSINGER**

La coagulation: errements anciens et connaissances nouvelles  
T.S.M. L'EAU, Avril (1976).

**40-PA HO HSU et T.F. BATES**

formation of X-Ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides, Min. Mag., (1964), 33-749

**41-C. BROSSET, G. BIEDERMANN et L.G. SILLEN**

Studies on the hydrolysis of metal ions  
Acta Chemica Scandinavia (1954), 8, 1917-1926.



**42-L.G. SILLEN**

On equilibria in systems with polynuclear complex formation  
Acta Chemica Scandinavia (1960), p. 1981-1992.

**43-TZOU MING-SHIN**

Clay catalysis pillared by metal hydroxy polymers  
Dissertation (1983)

**44-J.Y. BOTTERO, J.M.CASES, F.FIESSINGER, et J.E.POIRIER**

Studies of the hydrolysed aluminium chloride solution: Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions,  
Journal of physical Chemistry (1980), **86**, 3667.

**45-E.MATIGEVIC, K.J.MATHAI, R.H. OTTEWILL and M. KERKER**

Detection of metal ion hydrolysis by coagulation J.phys. chem.  
(1961), **65**, 826-830

**46-GEORG JOHANSSON**

On the cristal structures of source basic aluminium salts  
Acta Chemistry. scand. (1960), **14**, N°3

**47-AVESTON J.**

Hydrolysis of the aluminium ion: ultracentrifugation and acidity measurements, J. chem Soc. , (1965), 4438-4443

**48-TURNER R.C.**

Three forms of Aluminium in Aqueous systems determined by 8-quinolinolate extraction methods, Canadian Journal of Chemistry (1969), **47**, 2521-2527.

**49-TURNER R.C. and SULAIMAN**

Kinetics of reactions of 8-quinolinolate and acetate with hydroxy-Al species in aqueous solution Canadian Journal of Chemistry (1971), **49**, 1683-1687.

**50 - R.C.TURNER**

Effect of aging on properties of polynuclear hydroxy-aluminium cation , Canadian Journal of Chemistry, (1976), **54**, 1528-1534.

**51-W.RAUCH et H.D. BALE**

J.Chemical physic. (1964), **40**, 3891.

**52-R. PROST**

Remarques générales sur l'application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des silicates  
An. Agron., (1969), 20, 547-564.

**53-S.E. CHITOUR**

chimie de surface-introduction à la catalyse OPU, Alger (1981).

**54-U. MINGELGRIN, L. KLIGER, M.GAL and S. SALTZMAN.**

The effect of grinding on the structure and behaviour of bentonite Clays and clay minerals,(1978), 26, 299-307

**55- V.C.FARMER**

Infrared spectroscopy, Data Handbook., 1979

**56- DATA HANDBOOK, Thermal analysis (ATD), 1979**

**57-J.W.AKITT, N.N.GREENWOOD,B.L.KHENDELVAL et G.R.LESTER**

27AL Nuclear Magnetic resonance Studies of Hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo-Aluminium III cation  
J. of the Chem. Soc. Dalton, p. 604-610.

**58-W.M. BROWN, K.J.D. MACKENZIE, R.H. MEINHOLD**

The thermal reactions of montmorillonite studied by high-resolution solid-state <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR  
Journal of Materials Science (1987), 22, 3265-3275.

**59-D. PEE, F. BORG, L. GATINEAU and J.J. FRIPIAT**

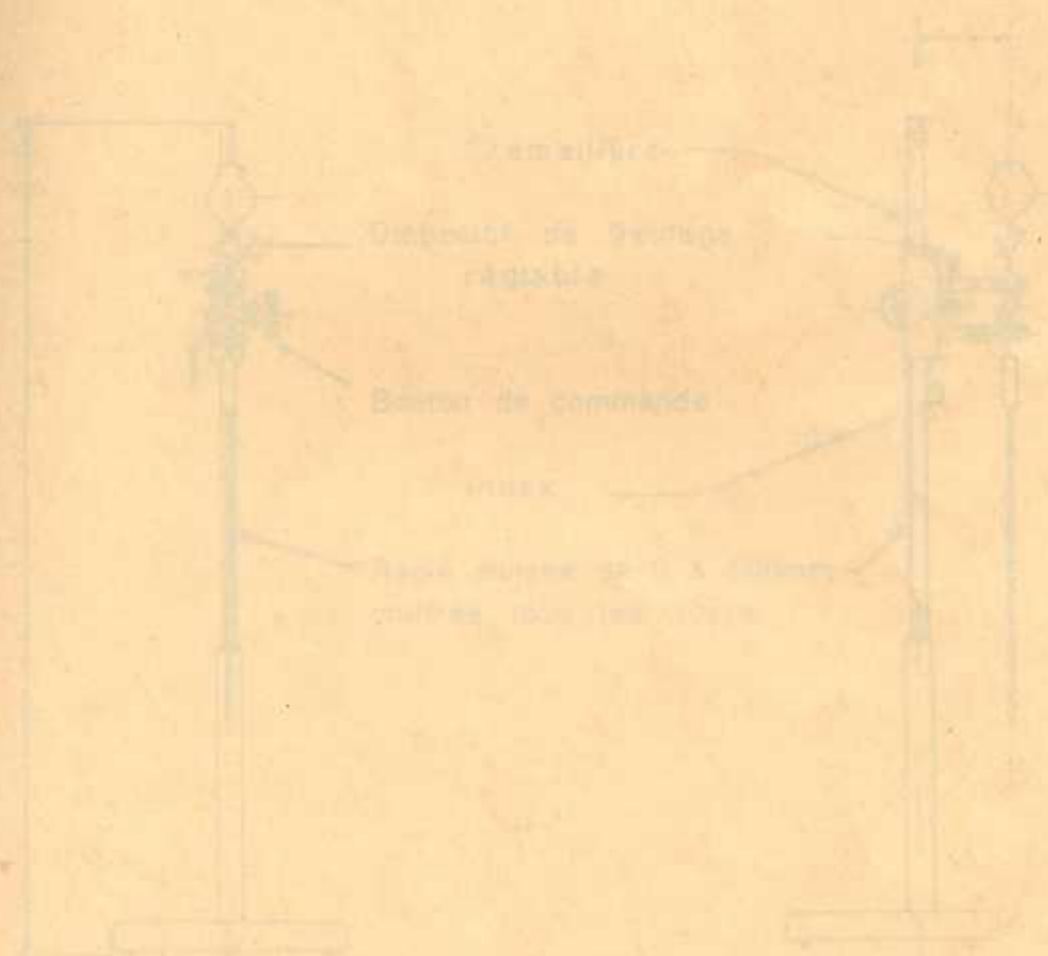
High Resolution Solide- State <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si Nuclear Magnetic Resonance Study of Pillared Clays.  
J. Am. Chem. Soc. (1985),107, 2362-2369



ANNEXE I

Machine "ROBINSON" pour la mesure de la  
viscosité (Echelle 1/10)

**ANNEXES :**

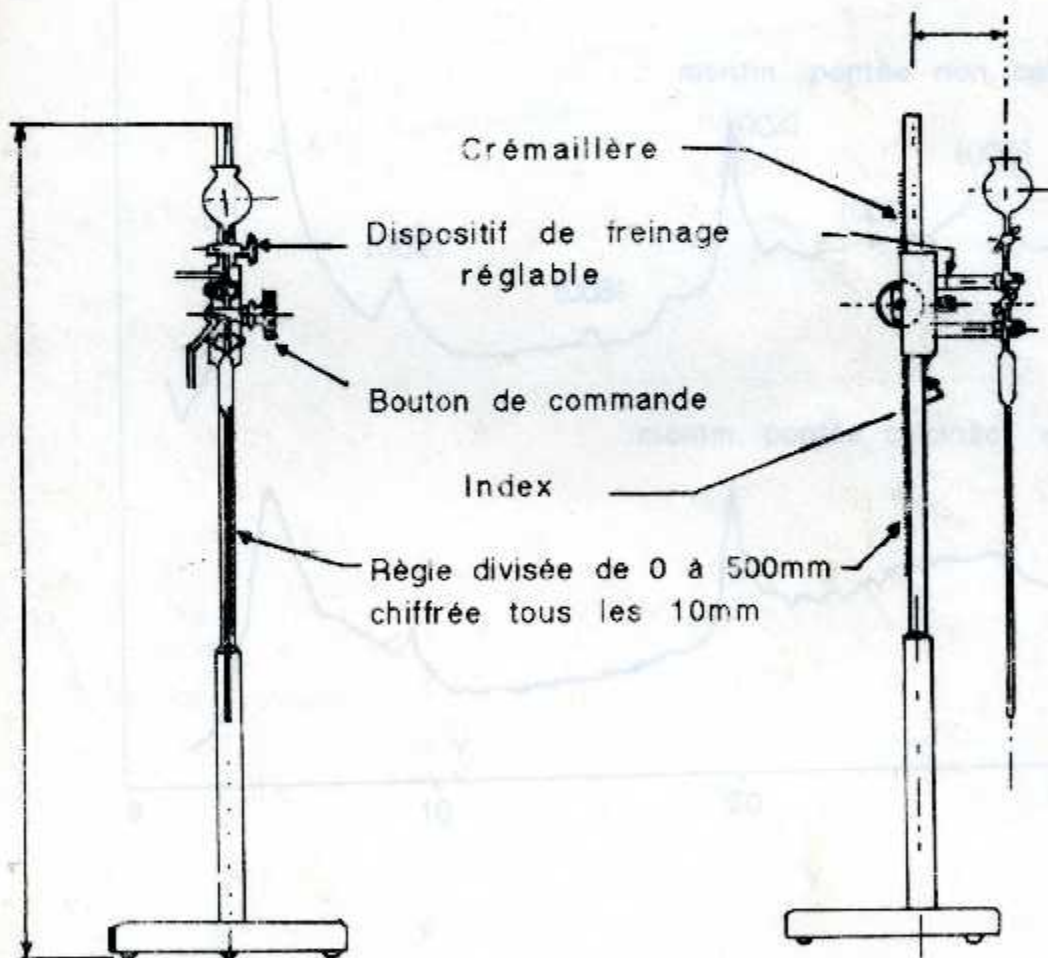


ANNEXE II

ANNEXE I

Diagrammes à l'échelle 1/10 de la monture métallique de la pipette Robinson-Kohn pour les pontes à titrer et les pontes calcimétries à 90°C

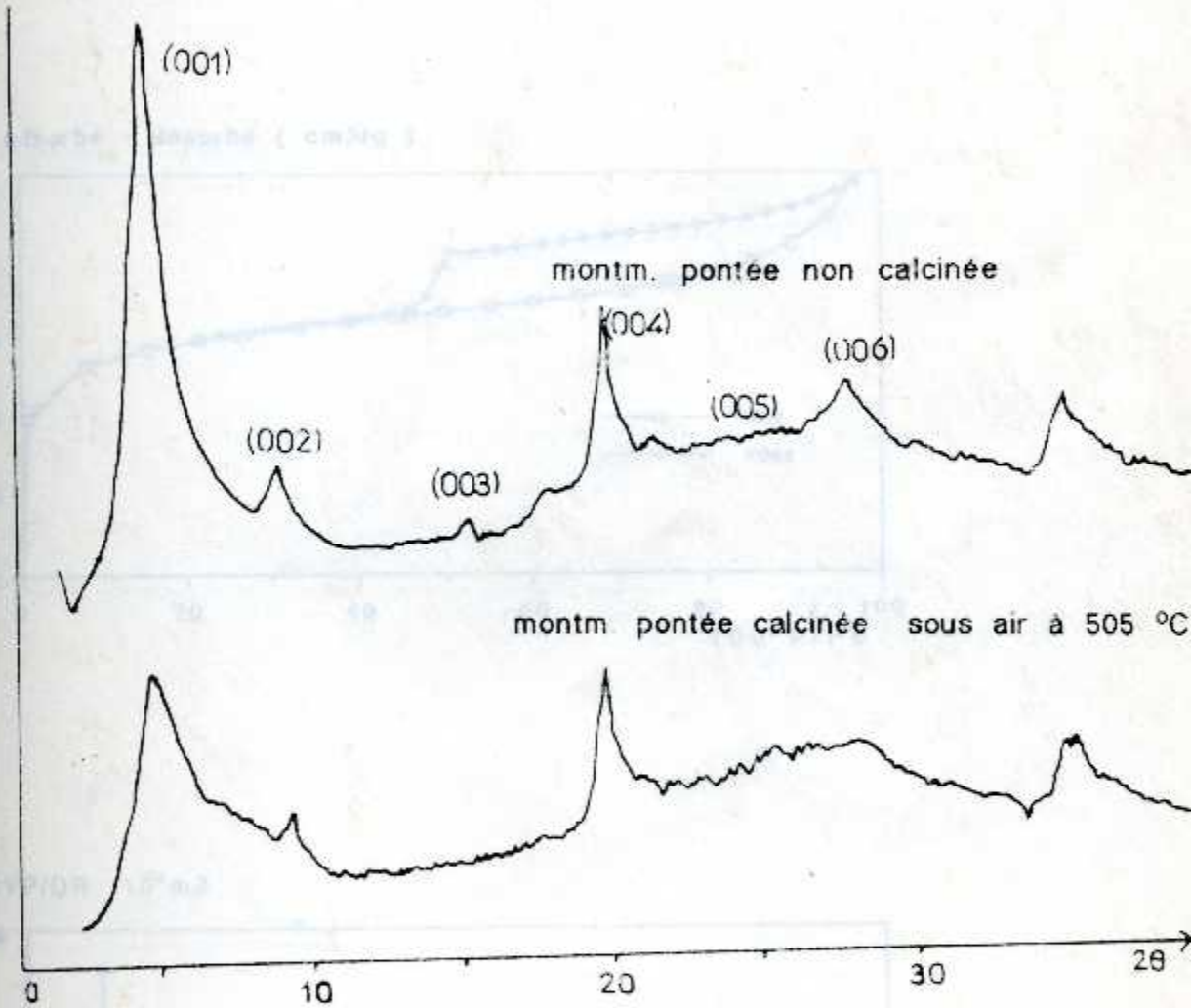
Pipette "ROBINSON-Kohn" placée sur son support métallique à crémaillère (Echelle:1/10)





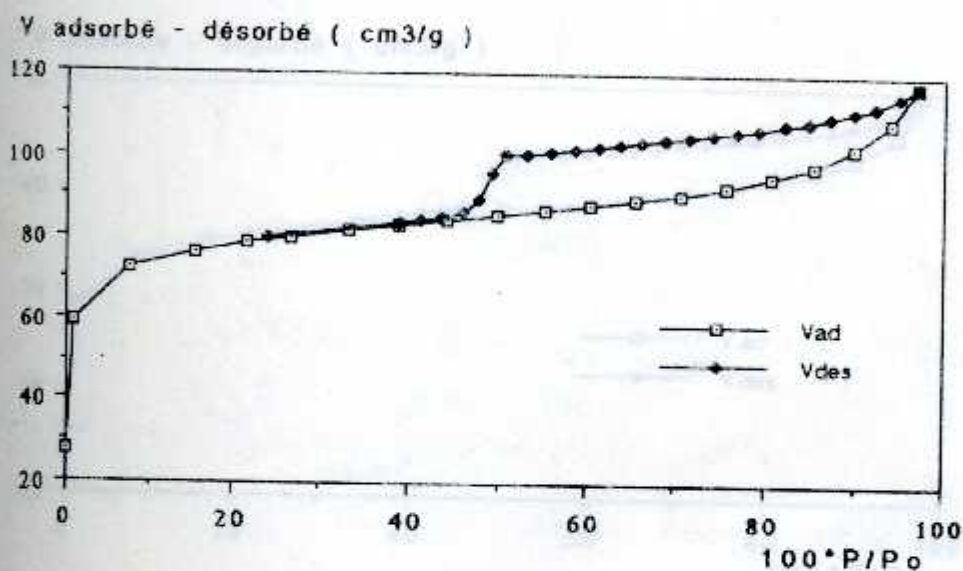
## ANNEXE II

Diffractogrammes à rayons X de la montmorillonite de ROUSSEL pontée par le complexe  $Al_3$  et pontée calcinée à 505°C.

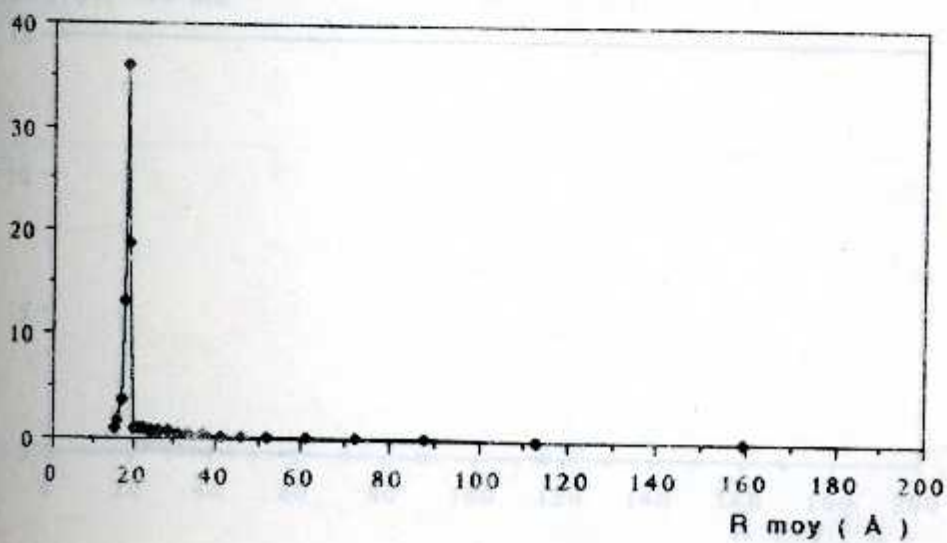


### ANNEXE III

Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de la taille des pores en fonction des pores de la montm. de ROUSSEL pontée et dégazée sous vide à 310°C pendant 5 heures.



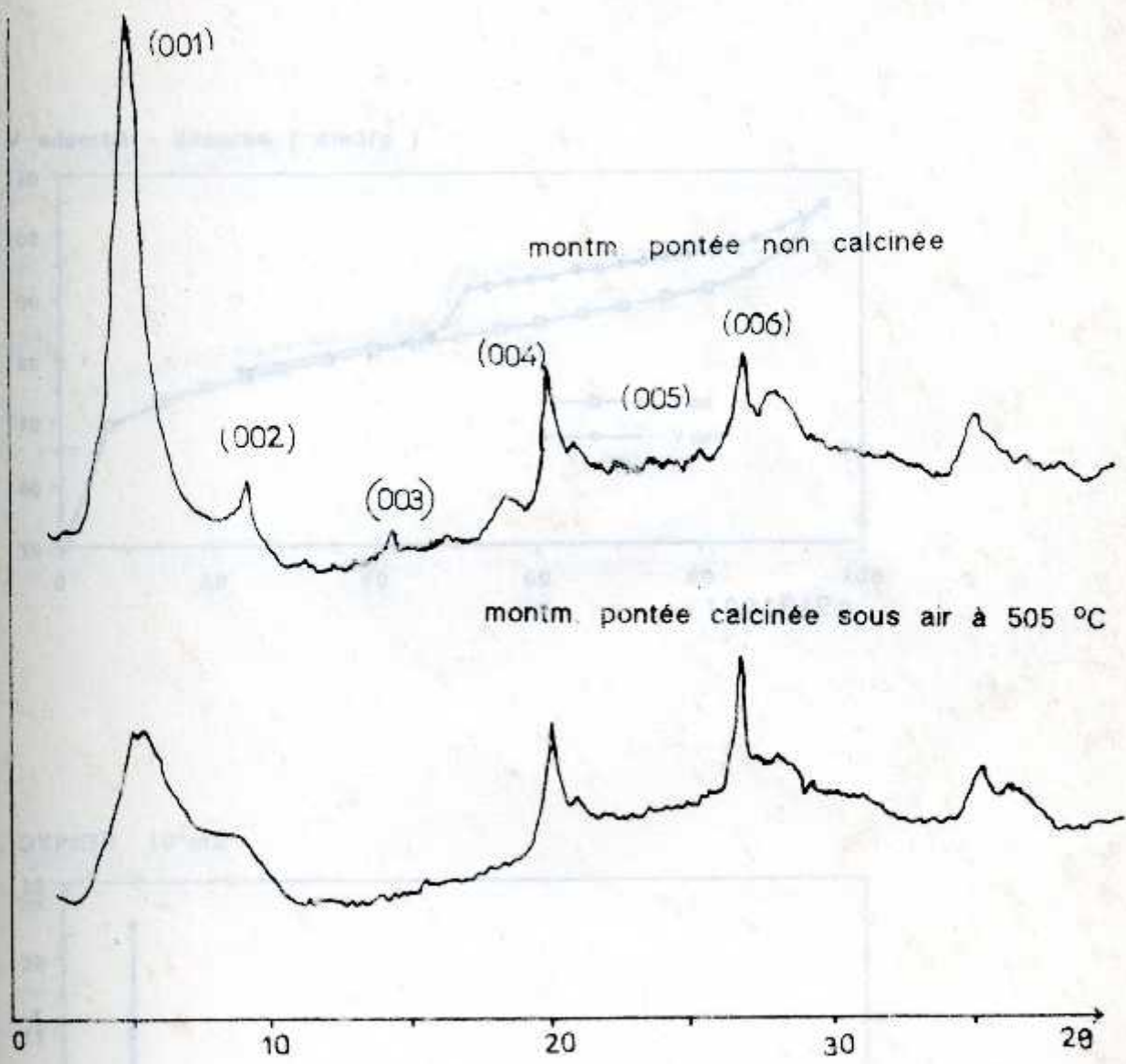
DVP/DR 10 \* m<sup>2</sup>





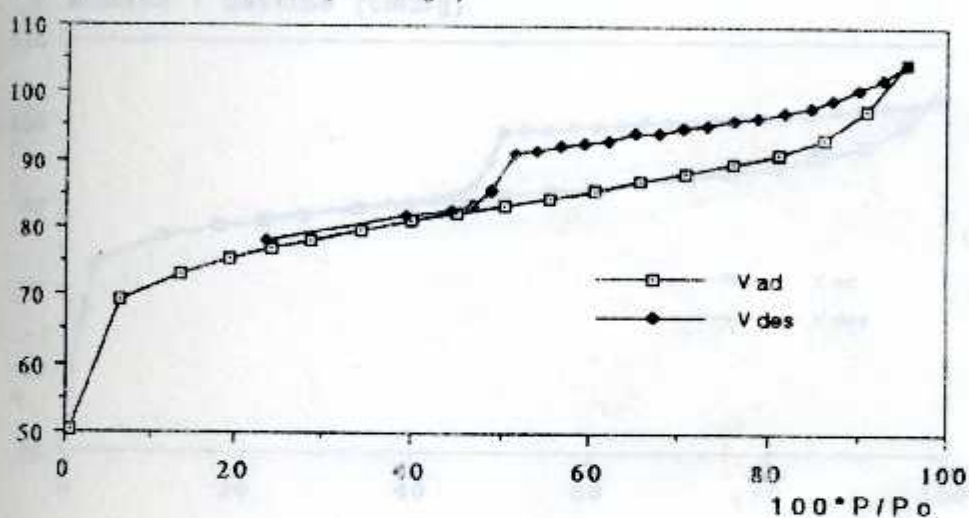
influence de l'adsorption-désorption et distribution de la taille des pores en

Diffractogrammes à rayons X de la montmorillonite de M'ZILA pontée par le complexe  $Al_{13}$  et pontée calcinée à 505°C.

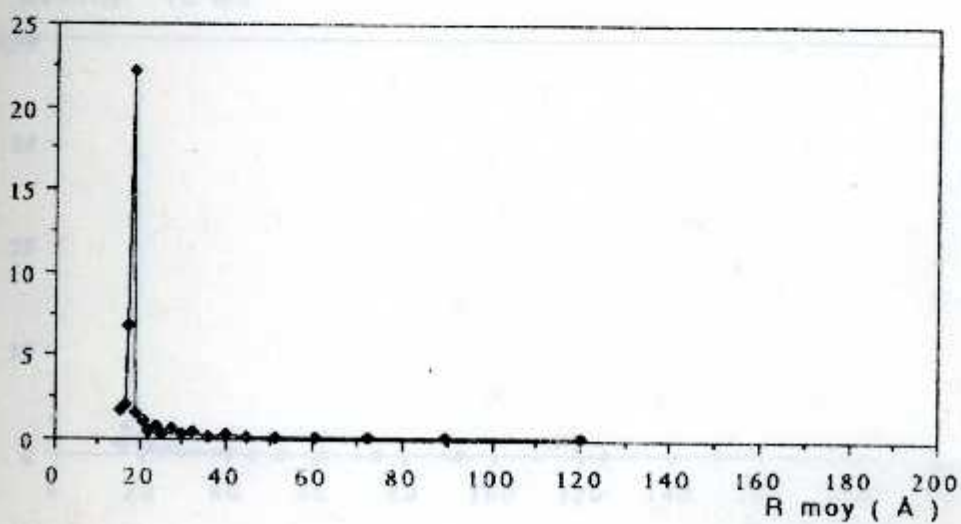


Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de la taille des pores en fonction des pores de la montm. de M'ZILA pontée, calcinée à 310°C sous air et dégazée sous vide à 210°C pendant 5 heures.

V adsorbé - désorbé ( cm<sup>3</sup>/g )

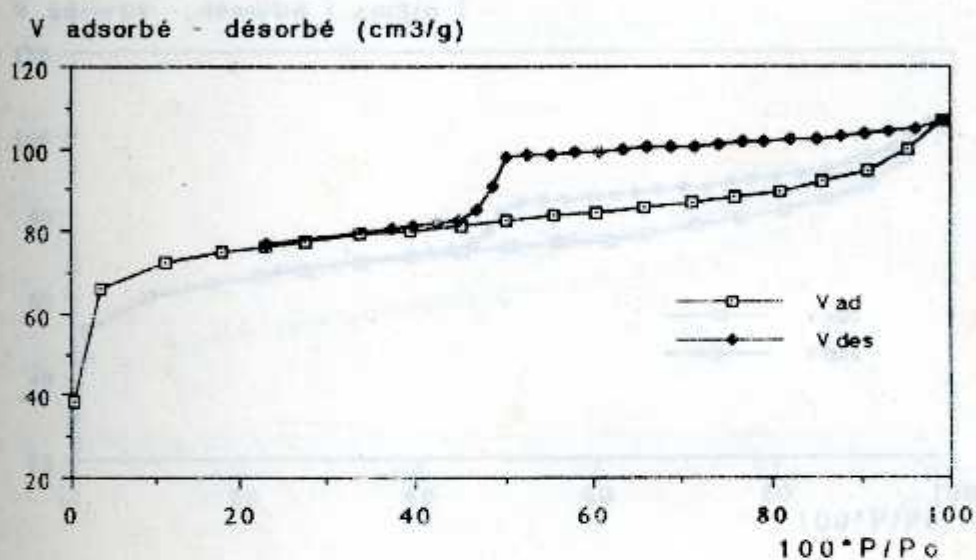


DVP/DR 10 \* m<sup>2</sup>

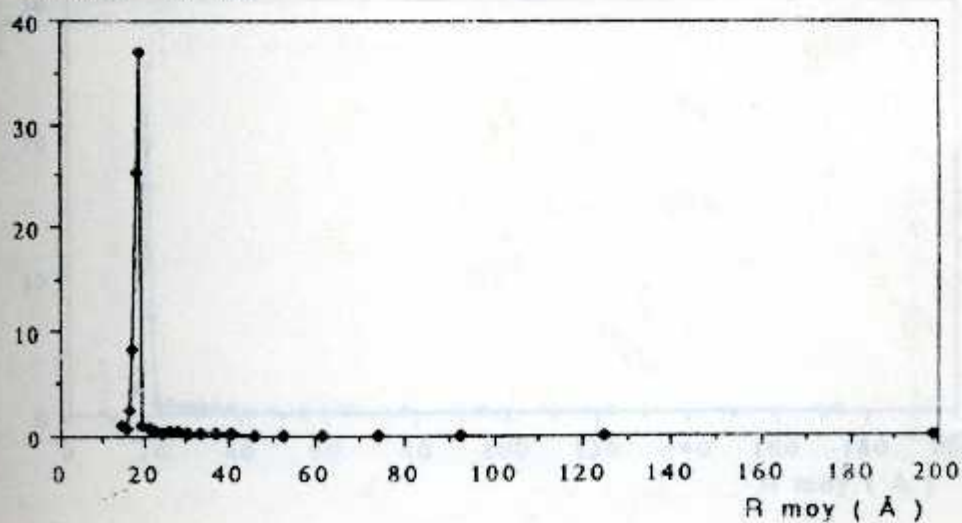




Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de la taille des pores en fonction des pores de la montm. de ROUSSEL pontée calcinée à 310°C sous air et dégazée sous vide à 210°C pendant 5 heures.

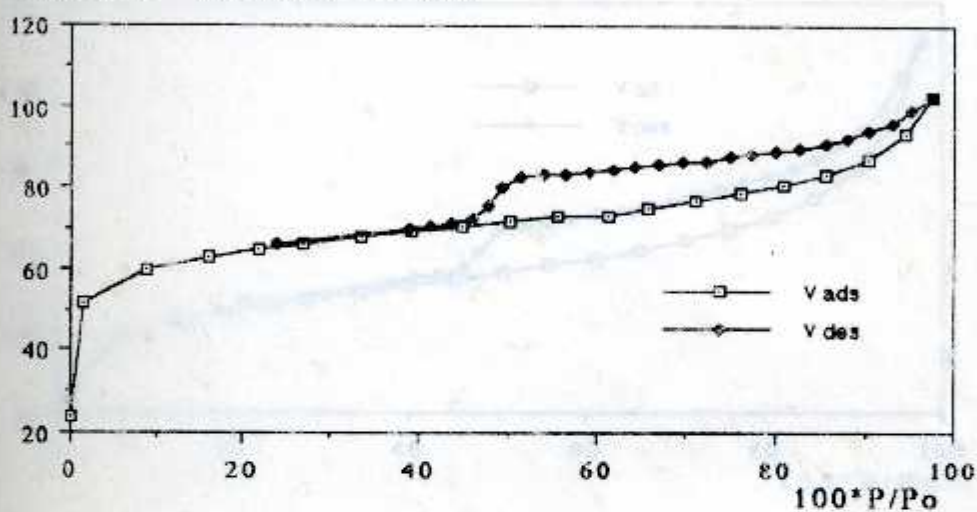


DVP/DR 10<sup>4</sup>m<sup>2</sup>

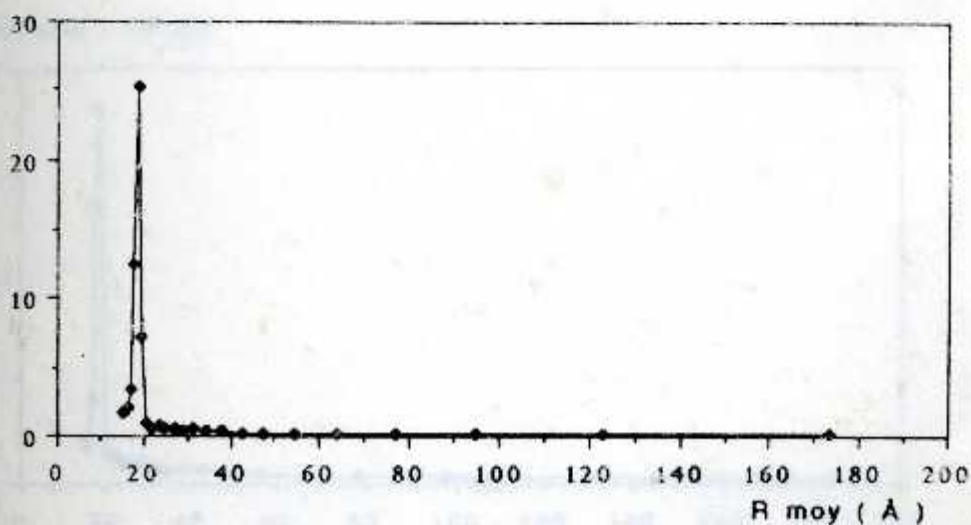


isotherme d'adsorption-désorption et distribution de la taille des pores en fonction des pores de la montm. de ROUSSEL pontée calcinée à 310°C sous ARGON et dégazée sous vide à 210°C pendant 5 heures.

V adsorbé - désorbé ( cm<sup>3</sup>/g )



DVP/DR 10\*m<sup>2</sup>





Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de la taille des pores en fonction des pores de la montm. de M'ZILA pontée calcinée à 310°C sous ARGON et dégazée sous vide à 210°C pendant 5 heures.

