

EFFETS DES PARAMÈTRES ET DU PROTOCOLE DE PRÉPARATION SUR LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET TEXTURALES DES ARGILES INTERCALÉES AU FER (III)

A. Baccar, N. Batis et A. Ghorbel

*Laboratoire de Chimie Des Matériaux et Catalyse
Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, 1060, Tunis, Tunisie*

(Reçu le 18 Avril 2004, accepté le 11 Janvier 2005)

RESUME : Trois méthodes de synthèse de montmorillonites intercalées ou pontées au fer III sont proposées et les effets de différents paramètres de préparation tels que le précurseur de fer III, le rapport base/Fe utilisé, la température, sur les propriétés structurales et texturales ainsi que la stabilité thermique des matériaux synthétisés sont étudiés. La méthode « insitu » semble conduire aux meilleures propriétés physico-chimiques des argiles intercalées ou pontées au fer (III). Ceci serait probablement dû à la bonne stabilisation et la meilleure dispersion de chaînes du polymère de Fer (III) de grandes tailles, dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Mots clefs : Montmorillonite KC_2 , argile pontée au fer, adsorption d'azote, porosité, stabilité thermique.

ABSTRACT: Three methods of iron III intercalated or pillared montmorillonites synthesis are proposed and the effects of the preparation parameters like Fe(III) salt precursor, base for hydrolysis, base to Fe ratio and temperature on textural and structural properties as well as thermal stability of the synthesised materials were studied. The "insitu" method seemed to conduct to better results on the physico-chemical properties of iron (III) intercalated montmorillonite. This could be explained by higher stability and probably bigger size of the iron (III) polycation better dispersed in the interlayer space of the montmorillonite.

Key words : KC_2 montmorillonite, iron pillared clay, nitrogen adsorption, porosity, thermal stability.

INTRODUCTION :

Afin d'élargir le domaine d'application des argiles, en tant que catalyseurs ou comme « pièges » de métaux polluants, il s'est avéré nécessaire de remédier au problème de la fermeture de leurs feuillets, intervenant vers 200°C. Cet inconvénient a été surmonté par le pontage : l'intercalation de complexes cationiques de grandes tailles, qui par chauffage, se transformeraient en piliers d'oxydes, a permis de maintenir leur structure ouverte et de créer une microporosité au sein de l'espace interfoliaire, améliorant ainsi leurs propriétés adsorptives.

L'intercalation est réalisée par l'échange des cations interfoliaires (Na^+ , Ca^{2+}) par des hydroxypolymères tels que le polycation Al_{13}^{7+} [1-5] qui a été particulièrement étudié, ainsi que ceux de Zr [6-9], Si [10-12], Cr [13-15], Ti [16-18], Fe [19-25] etc....

L'ultradispersion du polycation de fer dans les argiles fournirait des matériaux susceptibles de mieux retenir les cations métalliques divalents polluants tels que Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ...

En effet, les surfaces spécifiques importantes de ces matériaux développeraient des groupes superficiels agissant comme coordinats, en plus grande concentration, ce qui permettrait une chimisorption plus conséquente des cations divalents existant dans les eaux de rejets industriels.



Les premiers travaux sur l'intercalation par les polycations de fer ont été réalisés par Yamanaka et col[24] utilisant une montmorillonite japonaise dispersée dans une solution aqueuse de $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7\text{OH}]\text{NO}_3$. Les caractéristiques de cette argile sont : une distance interfoliaire de 22Å qui passe à 16Å après chauffage à 773K et une surface spécifique de l'ordre de $300\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. La même année, Murali et col[25] ont utilisé le même complexe pour intercaler une bentonite américaine. L'espacement des feuillets, après chauffage à 623K n'est plus que de 14Å et la surface spécifique est égale à $125\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Des espacements interfoliaires d'environ 25Å ont été obtenus par Tzou[26] à partir de l'intercalation d'une montmorillonite par des polymères issus de sels de fer ferriques ($\text{OH} / \text{Fe} = 2$), à température ambiante. La structure des polycations de fer n'a pas été précisée, mais d'après ces travaux, ils seraient sphériques avec un diamètre d'environ 15Å, la surface spécifique de l'argile étant de $350\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Des distances interfoliaires légèrement plus importantes comprises entre 25 et 29Å ont été obtenues par Rightor [27] en synthétisant des montmorillonites intercalées au fer, préparées par hydrolyse de 0.2M de sels ferriques de nitrate, de chlorure ou de perchlorure dont la quantité varie de 0 à $2.5 \text{ meq}.\text{g}^{-1}$ de fer.

Il ressort de ce bref tour d'horizon bibliographique que les propriétés texturales et structurales des argiles intercalées ou pontées au fer sont étroitement liées à leur méthode de préparation.

La configuration structurale exacte des polycations de fer bien qu'hypothétique, jusqu'à nos jours, résulterait de l'hydrolyse des cations ferriques, qui débiterait à $\text{pH} < 1.5$ et qui donnerait lieu à des cations polymérisés de tailles importantes, selon le processus général décrit par l'équation bilan suivante :



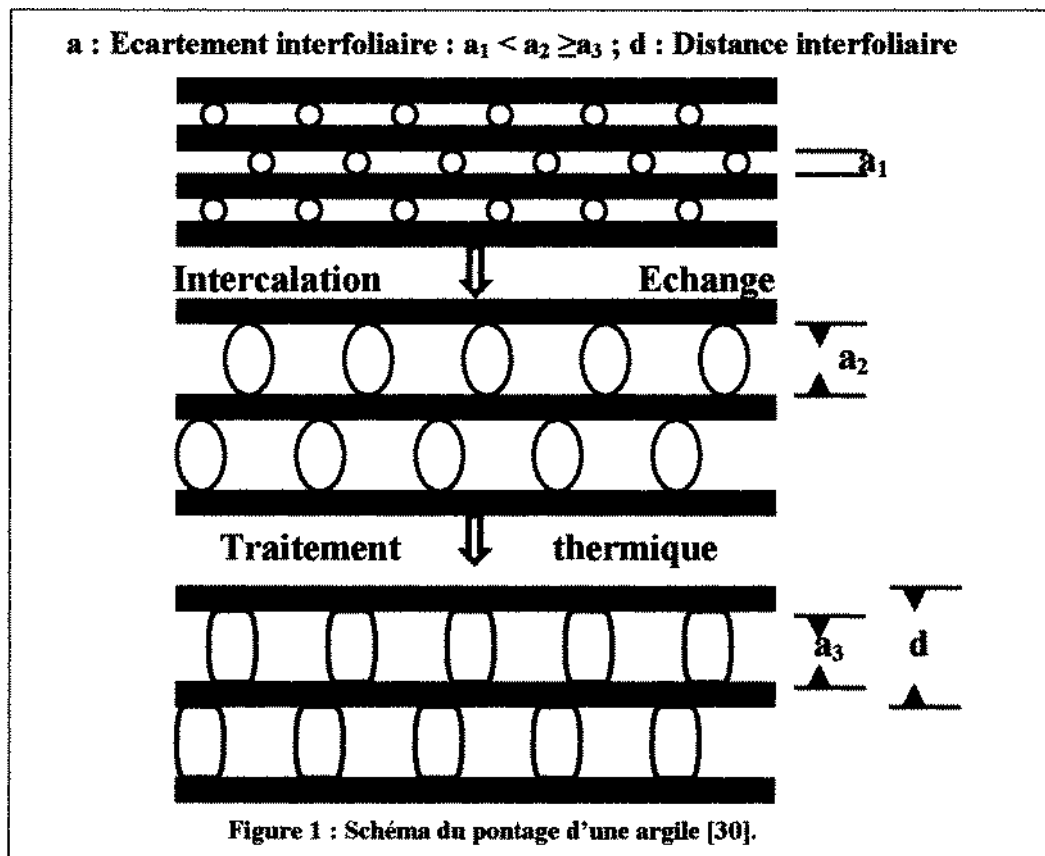
qui se ferait par étapes successives de déprotonation des molécules d'eau coordonnées (olation) et des groupements hydroxyles (oxolation) comme l'illustrent les deux équations bilan (1) et (2) indiquées ci-dessous. En effet, le pouvoir polarisant de Fe^{3+} (en d^5) petit et fortement chargé, faciliterait l'éjection du proton de l'eau.



Le traitement thermique des polycations conduirait par la suite à la cristallisation de la goéthite αFeOOH ou de l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ [29], comme l'illustre la figure 1 qui schématise le processus de synthèse de l'argile pontée[30].

La polymérisation dépendrait du rapport base/Fe utilisé, de la température, du pH de la solution et probablement d'autres facteurs qu'il serait nécessaire d'optimiser lors de la préparation des argiles intercalées.

C'est ainsi que dans le présent travail, trois méthodes de synthèse de ces matériaux sont proposées : une méthode classique : méthode (I) issue de la littérature[24, 31-32], une triple intercalation : méthode (II), et un nouveau protocole : méthode (III) mise au point dans notre laboratoire et dénommée protocole « insitu ». Certains facteurs de la préparation tels que la rapport d'hydrolyse base/métal=R, la concentration initiale en fer III, la base utilisée et la température de calcination seront étudiés et leurs effets sur les propriétés des argiles commentés.



RESULTATS ET DISCUSSION :

Une étude préliminaire, utilisant le protocole (I) à un pH d'hydrolyse égal à 1.8 et pour un rapport Fe / argile égal à 60 mmol.g^{-1} , a été menée afin d'optimiser les paramètres de préparation. Nous étudierons les effets d'un changement de la base d'hydrolyse ou du précurseur de sel ferrique utilisé et du rapport d'hydrolyse R qui est égal à OH/Fe.

1- Effet du changement du précurseur du sel de fer et de la base d'hydrolyse :

L'étude de l'effet du changement de précurseur et de la base d'hydrolyse utilisée a été suivie dans un premier temps, pour un rapport d'hydrolyse $R = 2$ et utilisant du carbonate de sodium comme base. Les résultats structuraux et texturaux obtenus avec un chlorure et un nitrate ferriques sont résumés dans le tableau I. A en juger par les valeurs des espacements interfoliaires très proches (tableau I, colonnes 3 et 4) l'hydrolyse de la solution de sel de nitrate conduirait à des propriétés d'intercalation de la montmorillonite analogues à celles observées par le sel de chlorure ferrique. Cependant la raie (001) observée sur les diffractogrammes des deux sels (figure 1) est mieux définie et relativement plus intense, dans le cas du chlorure ferrique. Ceci laisse supposer que des polycations ferriques de tailles plus élevées sont obtenus avec ce sel et que en revanche, la polymérisation du fer (III) est plus chaotique dans le cas du sel nitrate, entraînant une distribution de tailles des polycations ou encore leur mauvaise dispersion dans l'espace interfoliaire. Ceci pourrait être confirmé par le rapport égal à 1.33 en faveur du chlorure ferrique, des valeurs apparentes des domaines de cohérences (DADC) obtenues par la formule de Scherrer, [33], à partir de la réflexion de second ordre relative à d_{001} , observée sur la figure 2, pour les deux sels :

* Formule de Scherrer ($L = \chi \lambda / \Delta \cos \theta$) avec : θ : angle de Bragg en rad (2θ)

χ : constante due au diffractomètre

λ : longueur d'onde en Å

Δ : largeur à mis hauteur de la raie (001)



$$\frac{L1(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{L2(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{\Delta 2}{\Delta 1}$$

où : L est la valeur des DADC (Å) et Δ : la largeur à mi-hauteur exprimée en radians (2θ).

Tableau I : Effet du changement de précurseur et de la base utilisée pour un rapport Fer / argile = 60mmol/g

	KC2	Nitrate	Chlorure	NaOH	Na ₂ CO ₃
S_{BET} (m².g⁻¹)	15	129	156	135	156
d₀₀₁(Å)	12.76	21.10	22.60	19.84	22.60
[Fer] (g/g d'argile)	0.027	0.253	0.293	0.273	0.293

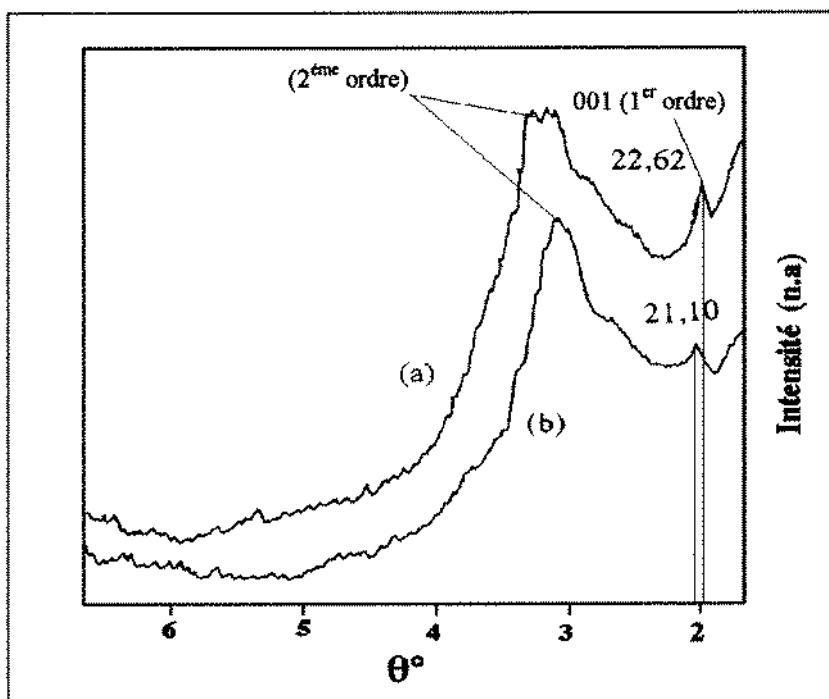
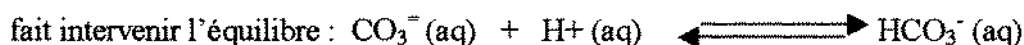
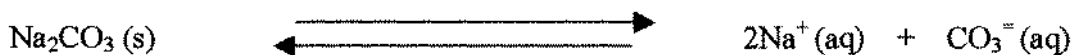


Figure .2 : Diffractogrammes de l'argile intercalée en utilisant : un sel chlorure (a) et un sel nitrate (b).

De plus, l'analyse volumétrique donne des surfaces spécifiques plus importantes dans le cas d'un précurseur chlorure, la quantité de fer retenue par l'argile est aussi plus importante dans ce cas. Il semblerait donc que l'anion du sel utilisé aurait une influence sur la polymérisation des complexes ferriques. La substitution de l'anion par les molécules d'eau pour former $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ serait plus difficile dans le cas de l'anion nitrate plus volumineux que l'ion chlorure, causant ainsi un encombrement stérique qui gênerait l'hydrolyse du fer (III).

La soude a été ensuite utilisée, comme base d'hydrolyse en remplacement du carbonate de sodium. Les résultats texturaux et structuraux dans les deux cas sont présentés dans les colonnes 5 et 6 du

tableau I. Ils révèlent une meilleure insertion du polycation de fer et donc une meilleure dispersion, dans le cas de l'utilisation du carbonate de sodium comme base d'hydrolyse. Ces résultats ont été rapportés par Mohelbi et coll [34] qui l'imputent à la formation d'une solution colloïdale qui indiquerait un processus de polymérisation du fer et donc la formation de polycations plus aisée qu'avec la soude qui accélérerait plutôt la précipitation de l'hydroxyde de fer : $\text{Fe}(\text{OH})_3$. De plus la dissolution de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ dans l'eau, qui a lieu suivant l'équation suivante :



Les espèces qui y sont présentes (CO_3^{2-} et sa forme acide conjuguée HCO_3^-) tamponneraient la solution et maintiendrait le pH à 1.8 ce qui éviterait la précipitation du $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2- Effet d'une variation du rapport d'hydrolyse R :

L'effet d'une variation du rapport d'hydrolyse $R = \text{OH}/\text{Fe}$ en fixant le rapport Fer / argile à 60mmol/g et en utilisant du carbonate de sodium comme base d'hydrolyse et des solutions de chlorure de fer (III) pour la préparation de la solution de polycations, a été ensuite étudié. Les résultats de l'analyse volumétrique par adsorption d'azote et l'analyse chimique ainsi que les distances réticulaires déterminées à partir des diffractogrammes X, sont donnés dans le tableau II.

Tableau II : Influence de la variation du rapport d'hydrolyse (Na_2CO_3 ; Fer / argile = 60 mmol/g ; chlorure)

R	1.5	2	2.5
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	96	156	124
$d_{001} (\text{Å})$	19.8	22.6	18.6
[Fer] (g/g d'argile)	0.16	0.22	0.23

Le rapport d'hydrolyse $R = 2$ serait donc adéquat pour optimiser les propriétés structurales de l'argile intercalée au fer. Ce résultat a, aussi, été préconisé par Rightore et coll [42] pour l'hydrolyse du fer (III). Ils attribuent à cette valeur de rapport d'hydrolyse la possibilité d'obtenir un produit final, le plus ordonné possible. Pour un rapport d'hydrolyse plus élevé, égal à 2.5, ils obtiennent des solides caractérisés par une distribution des tailles des polycations.

Pour notre part, lorsque le pH de la solution est maintenu à 1.8, nous avons le complexe aquo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ qui se forme et son hydroxylation par neutralisation ménagée ($R=2$) peut être considérée comme une réaction d'échange de ligand par substitution, d'équation :



L'alcalinisation, permet ainsi la condensation de ces espèces et la formation de dimères $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$ ou encore de tétramères $[\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}(\text{OH}_2)_4]^{0}$ [35].

L'addition de base à 303K, correspondant à une alcalinisation plus poussée et un rapport d'hydrolyse $R \geq 2.5$, forme rapidement l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui n'est pas stable et qui se déshydrate plus ou moins spontanément pour conduire à l'oxyhydroxyde FeOOH , entraînant ainsi une baisse de la surface spécifique et de la distance interfoliaire (tableau II, colonne 4).



3- Influence de la variation de la quantité de fer :

Nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de la variation de la quantité de fer utilisée pour l'intercalation. Pour cela, nous avons fait varier le rapport Fe / argile qui sera égal à 15, 30, 40, 60 et 70 mmol / g d'argile, en gardant toujours le même protocole expérimental et les conditions retenues dans les deux études précédentes. L'observation des diffractogrammes de rayon X des différents échantillons relatifs à des concentrations différentes en fer (figure 3), montre une raie (001) mal définie pouvant s'interpréter par une hétérogénéité qui serait expliquée par la formation d'espèces intercalées de dimensions non homogènes. Il s'agirait de monomères, de dimères ou de polymères ferriques.

Il est toutefois intéressant de noter que la distance réticulaire ainsi que la surface spécifique atteignent un maximum pour l'échantillon intercalé, en utilisant une concentration en fer de 60mmol/g d'argile observée sur la (figure 4). Parallèlement, une diminution de la largeur à mi-hauteur de la raie de second ordre qui traduirait un affinement lié à une meilleure cristallisation, est aussi observée.

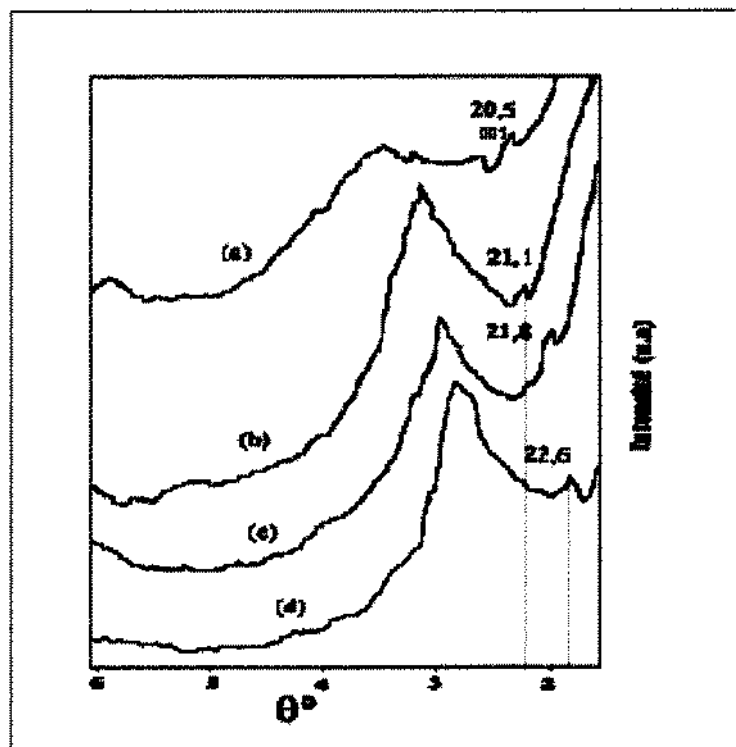


Figure 3 :Diffractogrammes des rayon X obtenus pour un rapport Fer / argile égal à 15 mmol /g (a), 30mmol /g (b) 40mmol /g (c), et 60mmol /g (d).

Il est à noter que l'argile KC_2 est caractérisée par une macro-porosité avec un diamètre de pore moyen de 142Å. Alors qu'une mésoporosité (d_{moy} de l'ordre de 39 Å) serait typique de l'argile intercalée.

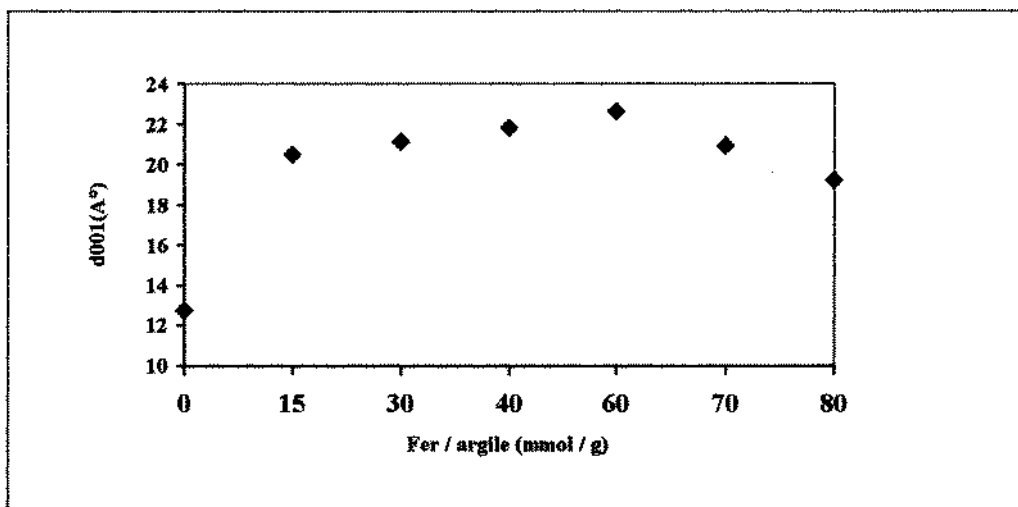


Figure 4 : Variation de la distance réticulaire en fonction de la concentration en Fer

Ces résultats préliminaires confirment l'importance des paramètres de préparation des argiles intercalées, sur leurs propriétés texturales et structurales.

Nous retenons donc, dans le présent travail les paramètres de préparation optimisés, suivants :

- Sel de fer : Chlorure,
- Rapport d'hydrolyse : $R = 2$,
- Base : Carbonate de sodium
- Rapport Fer / argile : $60 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ d'argile.

4- Effet d'un changement de protocole de synthèse :

D'une manière générale, les surfaces spécifiques importantes obtenues dans la première partie de ce travail ne sont pas corroborées par des distances réticulaires conséquentes. Celles-ci relativement faibles peuvent résulter d'un empilement irrégulier entre les feuillets, dû en particulier à des tailles de polycations de fer différentes. Dans le but d'améliorer l'ordre entre les feuillets et d'obtenir par conséquent une densité régulière des polycations insérés, nous avons mis en œuvre le second protocole d'intercalation qui consiste en un triple échange cationique. Au cours de cette procédure, nous avons constaté qu'au bout d'un troisième échange, la couleur du filtrat était foncée. Cela est vraisemblablement dû à une sursaturation et à la formation d'un précipité d'oxyde de fer (III) hydraté $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de couleur rouge-brun.

Les résultats obtenus répertoriés dans le tableau III, montrent que la surface spécifique augmente avec le nombre d'échanges, ce qui laisserait supposer une meilleure intercalation des polycations de fer. Ceci pourrait être corroborée par les résultats de DRX qui montrent clairement une augmentation de la distance réticulaire avec le nombre d'échange. L'analyse du fer par absorption atomique révèle aussi une augmentation de la quantité de fer intercalée.

Cependant, une baisse de la surface spécifique est observée, au troisième échange, avec une augmentation de la taille des particules. Cette baisse peut résulter d'un désordre entre les feuillets, engendré par des polycations de fer de taille importante qui développent une porosité large ce qui réduit par conséquent la surface.

La méthode utilisant un triple échange, semble toutefois intéressante pour une bonne intercalation du polycation ferrique dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.



Tableau III: Résultats BET, DRX et analyse chimique du fer pour un échantillon issu d'un triple échange (protocole II)

Nombre d'échanges	0	1	2	3
$S_{BET} (m^2.g^{-1})$	15	149	194	90.7
$d_{001}(\text{Å})$	12.76	17.10	20.90	23.30
[Fer] (g/g d'argile)	0.06	0.18	0.21	0.22
Dm pores (Å)	142	40.35	20.12	37

Le protocole III dit « insitu », modifie le mode d'intercalation du fer. Pour les échantillons, ainsi préparés, le rapport Fe / argile a été fixé à 60 mmol.g⁻¹. Le sel utilisé est du chlorure de fer (III) et le rapport d'hydrolyse est maintenu égal à 2.

Le tableau IV, résume les résultats obtenus par diffraction des rayons X et mesure de la surface B.E.T. En comparant, les distances réticulaires obtenues en présence des échantillons préparés selon les trois protocoles, il s'avère que l'échantillon synthétisé selon le protocole (III) : (III₆₀) développe le plus grand espacement interfoliaire. Nous pouvons aussi noter qu'avant hydrolyse, l'écartement interfoliaire initial qui est égal à 12,76 Å passe à 16,03 Å pour l'argile échangée au fer. Cette augmentation serait due à la taille des cations hexaquo fer (3+) [Fe(H₂O)₆]³⁺, de structure octaédrique, plus volumineux.

Tableau IV : Résultats BET, DRX et analyse chimique du fer pour un échantillon des trois Protocoles

Échantillon	KC ₂	I ₆₀	II ₆₀	III ₆₀
$S_{BET} (m^2.g^{-1})$	15	149	90.7	196
$d_{001}(\text{Å})$	12.76	22.6	23.3	24.9
[Fer] (g/g d'argile)	0.06	0.22	0.22	0.23
Dm pores (Å)	142	39	37	42

Ces cations pris déjà, en « sandwich » entre les feuillets de l'argile chargés négativement se polymérisent par hydrolyse par le carbonate de sodium. Les chaînes polymériques, de même charge positive, se repoussent et s'orienteraient perpendiculairement aux feuillets de la montmorillonite, entraînant ainsi un accroissement de l'écartement interfoliaire qui passe à 24.9Å (raie d_{001}).

L'étude par DRX peut être complétée par une investigation par spectroscopie infrarouge qui apporte des renseignements sur l'ordre à courte distance et qui est de plus sensible aux énergies de vibration des liaisons des molécules d'eau adsorbées et des hydroxyles structuraux présents dans l'argile [34,36]. Cette méthode serait donc utile pour déceler d'éventuelles modifications structurales de l'argile, dues à l'existence d'espèces intercalées dans l'espace interfoliaire, ou à des traitements thermiques favorisant la déshydroxylation des feuillets argileux.

La (figure 5) présente les spectres IR des échantillons I₆₀, II₆₀ et III₆₀ et celui de l'argile brute KC₂. Les principales bandes d'absorption relevées sur ces spectres sont répertoriées dans le tableau V.

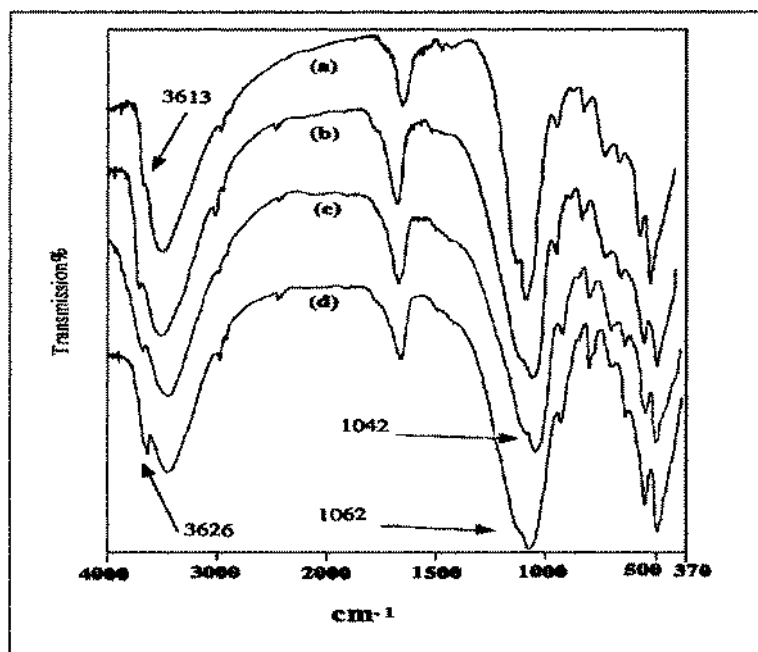


Figure 5 : Spectres IR des échantillons, III₆₀(a), II₆₀(b), I₆₀(c) et l'argile brute (d).

Tableau V : Principales bandes d'absorption relevées sur ces spectres IR des échantillons : I₆₀, II₆₀ et III₆₀ et l'argile brute KC₂.

Echantillon	Positions des bandes (cm ⁻¹)					
KC ₂	3626	3430	1636	1062	875	800
I ₆₀	3613	3430	1636	1042	875	800
II ₆₀	3613	3430	1636	1042	875	800
III ₆₀	3613	3430	1636	1042	875	800

Ce tableau montre que, parmi les bandes IR observées, deux semblent affectées par l'intercalation. Celle située à 3626 cm⁻¹ et celle située à 1062 cm⁻¹ dans le spectre de la montmorillonite KC₂. Toutes deux subissent un déplacement vers les faibles nombres d'onde respectivement vers 3613 cm⁻¹ et vers 1042 cm⁻¹ pour les trois échantillons intercalés. Le déplacement de la première bande caractéristique du mode de vibration des groupements 2AlOH [37] indiquerait la présence d'un mode de vibration des groupements Al...OH...Fe³⁺(OH) [38] résultant de la substitution d'un atome d'aluminium par un atome de fer dans la couche octaédrique et/ou probablement l'interaction d'un groupement OH entre l'aluminium de la couche octaédrique et le fer du polycation ferrique inséré entre les feuillets de l'argile. La bande de vibration des groupements 2Fe³⁺...OH située aux environs de 3550 cm⁻¹ [39] apparaît masquée par une bande large, retrouvée dans les spectres des différents échantillons, située à 3430 cm⁻¹. La deuxième bande localisée à 1062 cm⁻¹ pour l'argile brute et 1042 cm⁻¹ pour les échantillons intercalés, correspond aux elongations Si-O-Al pour les silicates lamellaires. Son déplacement pourrait être attribué [33] d'une part à la présence d'ions trivalents en sites tétraédriques, en quantité notable et d'autre part à la présence d'ions ferriques en sites octaédriques, perturbant ainsi les vibrations Si-O.

La bande à 1636 cm⁻¹ correspond à la déformation des OH de l'eau. Tandis que celles à 875 et 800 cm⁻¹ seraient respectivement attribuées à la déformation des OH liés à un atome de fer et un atome de magnésium (FeMgOH) et ceux liés à un atome de fer et un atome d'aluminium [40].

Cette investigation par IR milite en faveur de la présence de polycations ferriques qui s'orienteraient perpendiculairement aux feuillets de la montmorillonite, en établissant des liaisons de type ... Si-O-Fe.



D'autre part, les résultats obtenus par analyse chimique du fer (ligne 3, tableau IV) montrent que les trois méthodes conduisent à la rétention de fer par les argiles et à une augmentation notable de leur surface spécifique (ligne 1, tableau IV), avec cependant une nette amélioration de la surface de l'échantillon issu du protocole III. Ceci serait probablement dû aux tailles plus importantes des polycations de fer III ainsi qu'à leur meilleure dispersion au sein des feuillets d'argile, dans le cas du protocole III.

5- Etude de la stabilité thermique des échantillons:

Les conditions d'utilisation des argiles intercalées en catalyse ou pour d'éventuelles adsorptions de molécules organiques ou de métaux polluants, ont fait l'objet de nombreux travaux antérieurs [41, 42] qui ont montré que la température a une influence sur la structure et les propriétés de l'argile. Il s'avère donc intéressant d'étudier la stabilité thermique de nos argiles.

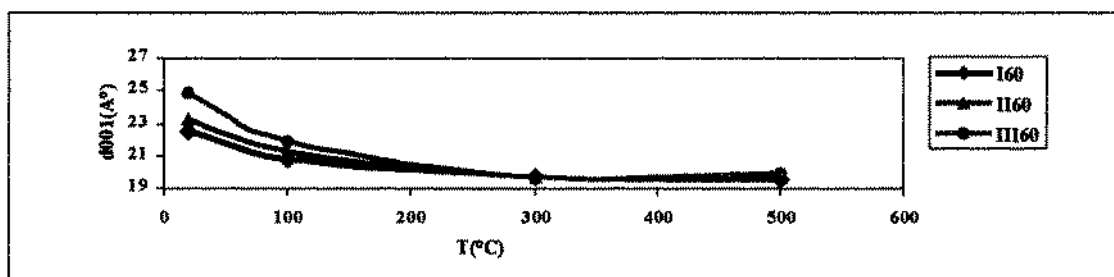


Fig 6 : Variation de d_{001} en fonction de la température de calcination

L'étude de l'effet de la calcination sur les propriétés structurales et texturales des argiles intercalées au fer sera réalisée pour les échantillons : III₆₀, II₆₀ et I₆₀ avec des températures de calcinations, de 100, 300 et 500°C.

Du fait de la structure bidimensionnelle des argiles, la raie (001) caractéristique de la périodicité selon l'axe c est la plus exploitée. L'étude de l'évolution de cette raie en fonction de la température de calcination nous renseigne sur les transformations des espèces intercalées et sur la stabilité thermique des échantillons.

La figure 6 montre l'évolution de la distance réticulaire, déterminée à partir des diffractogrammes de rayon X, relatifs aux échantillons calcinés à des températures de 100, 300 et 500°C.

On constate une diminution de la distance réticulaire qui se stabilise à 19.7Å. Les intercalaires se transformeraient en des espèces de dimensions plus faibles, constitués probablement de particules d'oxyde de fer $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) et/ou d'oxohydroxyde de fer FeO(OH) (lépidocrocite), au cours du traitement thermique.

Tableau VI : Résultats BET relatifs aux échantillons I₆₀, II₆₀ et III₆₀

	100°C			300°C			500°C		
	I ₆₀	II ₆₀	III ₆₀	I ₆₀	II ₆₀	III ₆₀	I ₆₀	II ₆₀	III ₆₀
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	178	136	206	163	204	187	92	106	110
Dm pores (Å)	36	41	32	29	37	23.4	66	56	61

L'évolution des surfaces spécifiques et de la porosité a été aussi suivie en fonction de la température de calcination des solides. Les résultats du tableau VI montrent que les surfaces spécifiques des échantillons sont maintenues élevées jusqu'à une température de 300°C et que les diamètres des pores pour les trois échantillons varient très peu et denotent d'une mésoporosité. Pour des températures plus élevées, nous constatons un effondrement de la surface spécifique et une modification dans la distribution poreuse. En effet l'observation des graphes donnant la distribution poreuse montrent que la porosité passe d'une monodistribution, pour les échantillons calcinés à des températures ne dépassant pas 300°C, à une bidistribution homogène avec création d'une porosité plus large pour ceux calcinés à 500°C (figure 7). Ces solides semblent donc thermiquement stables jusqu'à 300°C. Par ailleurs, les valeurs des surfaces spécifiques et des diamètres de pores relatifs aux deux échantillons II₆₀ et III₆₀ sont assez proches, en particulier lorsque les deux échantillons sont calcinés à 500°C. Cette observation confirmerait l'importance du vieillissement qu'a subi II₆₀, lors de sa synthèse et dont les effets semblent se répercuter sur le type et la stabilité des espèces intercalaires dans cet échantillon qui développerait ainsi des propriétés structurales et texturales analogues à celles du matériau III₆₀.

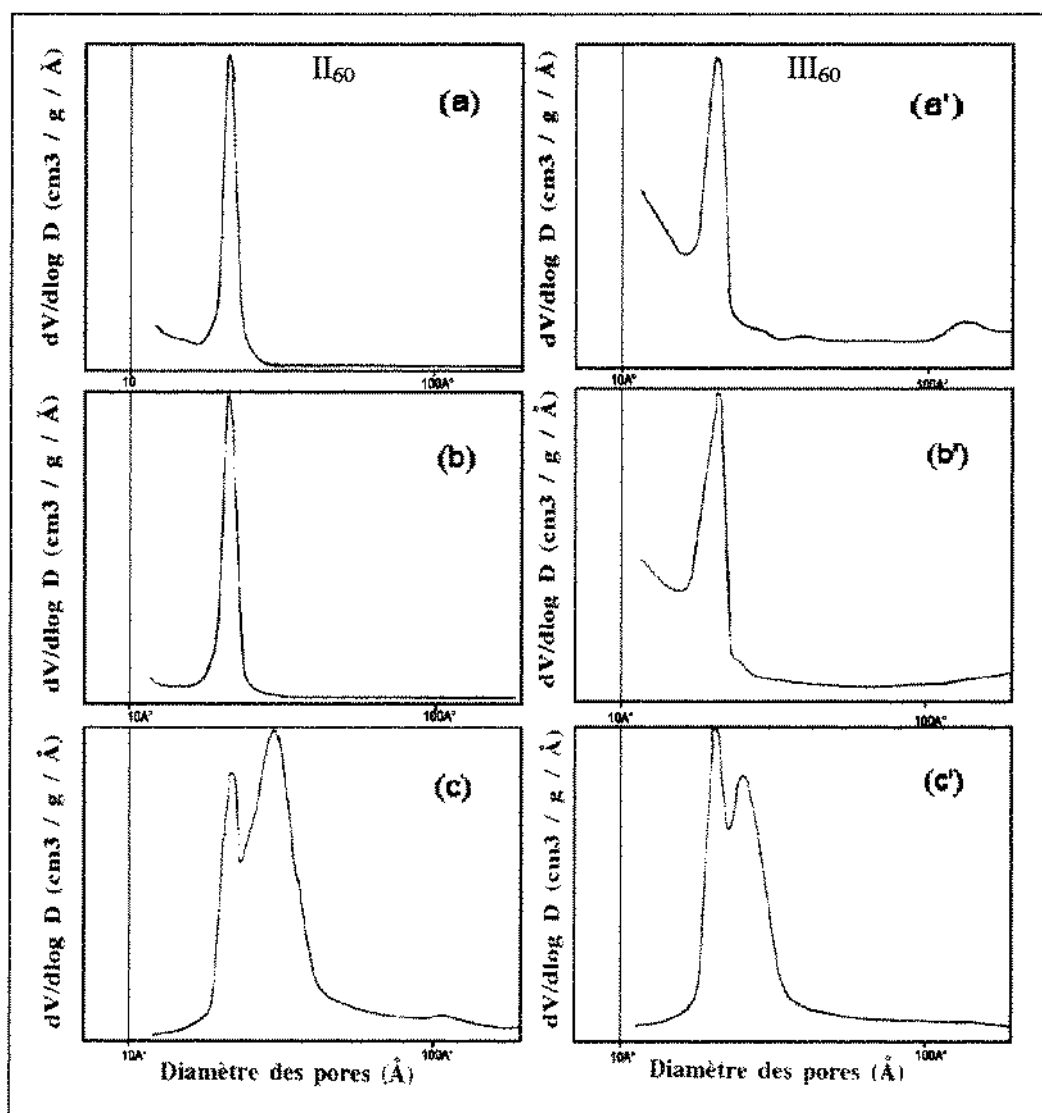


Fig 7 : distribution poreuse pour les échantillons : II₆₀ et III₆₀ après calcination à : 100°C (a) et (a') ; 300°C (b) et (b') et 500°C (c) et (c').



CONCLUSION :

Ce travail nous a permis d'optimiser certains paramètres de la préparation de l'argile intercalée au fer III. De plus le protocole III qui conduit à des distances réticulaires allant jusqu'à 25Å et des surfaces spécifiques de l'ordre de 207 m².g⁻¹, pourrait être une voix intéressante à exploiter pour la préparation de ces argiles en tenant compte des paramètres optimisés suivants :

- Base d'hydrolyse : Le carbonate de sodium (Na₂CO₃)
- Rapport d'hydrolyse : R = 2
- Précurseur : Chlorure
- Un rapport Fer / argile = 60 mmol.g⁻¹.

En effet, dans ces conditions les solides obtenus sont relativement stables thermiquement.

Le traitement thermique conduirait à des piliers d'oxyde de fer. Une étude plus approfondie de l'échantillon III60 pour mieux comprendre ses caractéristiques structurales et texturales sera prochainement publié.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Matériaux utilisés :

Au cours de ce travail, une montmorillonite sodique référenciée KC₂ et fournie par la société CECA, France, a été utilisée. C'est une argile relativement pauvre en fer comme l'indique sa composition chimique donnée, en pourcentages massiques, dans le tableau VII.

Tableau VII : composition chimique de la montmorillonite KC₂

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MgO %	Na ₂ O %	CaO %	K ₂ O %	TiO ₂ %
57,37	16,59	2,72	2,65	2,46	1,55	1,11	0,27

Sa capacité d'échange cationique CEC est de l'ordre de 86 meq / 100g d'argile.

Les sels ferriques utilisés FeCl₃.6H₂O et Fe(NO₃)₃.6H₂O ont une pureté qui avoisine 98%.

Les bases d'hydrolyse Na₂CO₃ et NaOH fournies respectivement par Merck et Fluka sont d'une pureté de 99%.

Préparation des argiles intercalées et pontées:

Solution d'intercalation : La solution de polycations ferriques a été préparée en accord avec Rightor et Tzou [24, 27, 31] La préparation consiste à ajouter à une solution de sels de fer (III) de concentration donnée, une quantité de base de façon à avoir un rapport d'hydrolyse R = base/fer fixe. Cet ajout se fait à une température de 303K et sous barbotage d'hélium pour permettre une meilleure évacuation du dioxyde de carbone. La solution est laissée sous agitation pendant 24 heures.

Réaction d'intercalation : L'intercalation selon le protocole I est réalisée en ajoutant à une suspension d'argile (10g d'argile dans un litre d'eau distillée) maintenue, sous agitation énergique, durant une heure. Des volumes variables de la solution d'intercalation, correspondant à différents rapports, Fe / argile égaux à: 15, 30, 40 et 60mmoles de polycations de fer par gramme d'argile. Le mélange, ainsi obtenu, est laissé sous agitation pendant 2heures, à une température de 303K. Le solide est ensuite séparé par centrifugation, lavé jusqu'à floculation et séché à l'air. Ces argiles seront désignés par I₁₅, I₃₀, I₄₀ et I₆₀.

Le protocole II modifie légèrement l'étape d'intercalation (rapport Fe / argile = 60mmol.g⁻¹), qui est réalisée en trois fois (20mmol.g⁻¹ à chaque fois). Pour le premier échange, la solution de polycations est laissée vieillir 24 heures, pour le second 48 heures et 72 heures pour le troisième. Chaque étape



nécessitant une redispersion de l'argile dans l'eau. Ces solides seront nommés respectivement II₁, II₂ et II₃

Le protocole III consiste à mélanger la solution de chlorure ferrique à une suspension d'argile, dans un premier temps, et à complexer le fer « in situ » par une solution basique, dans une seconde étape. Après centrifugation, l'argile intercalée est lavée jusqu'à floculation et séchée à l'air. Cet échantillon sera désigné III₆₀.

Les calcinations des argiles intercalées ont été effectuées sous air, avec une montée de température de 1°C/mn et un débit d'air de 30 cm³/mn.

Caractérisation des argiles préparées :

Analyse chimique :

L'analyse chimique permettant le dosage du fer a été réalisée en utilisant un spectromètre d'absorption atomique Perkin Elmer 3100, après dissolution des échantillons par attaque fluorhydrique - sulfurique [43], à chaud à 80°C durant 2 à 15 heures. Le résidu final est redissous dans 20ml de HCl à 20%. L'atomisation du fer a été réalisée dans une flamme oxydante (air - acétylène), l'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde de 248.2 nm et les interférences éventuelles avec la silice ont été évitées par complexation avec le calcium. Dans ces conditions l'erreur est de 2%.

Détermination de la structure :

- Diffraction des rayons X (DRX) :

Un diffractomètre Philips automatisé PW1130/00/60 nous a permis de déterminer les distances interfolaires. Le rayonnement sélectionné par le monochromateur est la raie K- α du cuivre ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$). Pour notre étude, nous utilisons la méthode des lames orientées et nous nous intéresserons essentiellement à la réflexion (001), raie principale du diffractogramme de l'argile.

- Infra-rouge (IR) :

L'appareil utilisé est un spectromètre de type Perkin Elmer Paragon 1000 PC.

Les matériaux sont étudiés selon la méthode classique des pastilles de KBr. L'échantillon préalablement séché est dilué dans du KBr, dans la proportion : 1mg dans 300mg, puis mis sous forme de pastilles de diamètre 18 mm. Les spectres sont acquis en transmission entre 4000 et 300 cm⁻¹.

Détermination de la texture :

Des mesures de surfaces spécifiques des argiles intercalées et pontées ont été effectuées par volumétrie d'adsorption d'azote grâce à un appareil automatisé ASAP 2000 de la société Micromeritics couplé à un ordinateur AST. Les échantillons sont traités sous vide pendant au moins quatre heures à 200°C, avant toute analyse, pour les échantillons calcinés et à température ambiante pour les non calcinés.

REMERCIEMENTS : Les auteurs remercient vivement docteur L.Michot, pour les analyses chimiques de l'argile brute KC₂.

REFERENCES :

- [1] G. W. Bridley et R. E. Sempels, *Clay Miner*, **1997**, 12, 229.
- [2] G. C. Gupta et W. U. Malik, *Am. Miner*, **1969**, 54, 1625.
- [3] G. W. Bridley et C. Kao, *Clays and clay Miner*, **1980**, 28, 335.
- [4] N. Lahav, U. Shani et J. Shabtai, *Clays and clay Miner*, **1978**, 26, 107.
- [5] J. Shabtai, F. E. Massoth, M. Tokarz, G. M. Tsai et Y. M. C. Cauley, *Proc. 8eme Congrès Inter de Catalyse. Berlin*, **1984**, IV, 735.



- [6] R. Burch et C. I. Warburton, *J.Catal*, **1986**, 97, 503
- [7] G. J. J. Bartley, *Catal. Today*, **1984**, 2, 233.
- [8] A. Matrod Bashi, *Thèse de Doctorat Montpellier*, **1985**.
- [9] R. Burch et C. I. Warburton, *J.Catal*, **1986**, 97, 511.
- [10] T. Endo, M. M. Mortland et T. J. Pinnavaia, *Clays and clay Miner*, **1981**, 29, 153.
- [11] T. J. Pinnavaia, *U.S.Patent N°4595*, **1983**, 365.
- [12] C. G. Manos, M. M. Mortland et T. J. Pinnavaia, *Clays and clay Miner*, **1984**, 32, 93.
- [13] P. D. Hopkins, B. L. Meyers et D. M. Van-Duch, *U.S.Patent N°4*, **1984**, 45910.
- [14] T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou et S. D. Landan, *J.Am.Chem.Soc.*, **1985**, 107, 4786.
- [15] M. S. Tzou et T. J. Pinnavaia, *Catal. Today*, **1988**, 2, 243.
- [16] S. Yamanaka, T. Nisukara, M. Hattori et Y. Suzuki, *Mater.Chem. and phy*, **1987**, 17, 87.
- [17] L. Khalfallah-Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, F. Figueras et R. Dutartre, *Microporous Mater*, **1994**, 2, 525.
- [18] F. Bergaya, *J.Porous.Mater*, **1995**, 2, 91.
- [19] S. Yamanaka et M. Hattori, *Catal.Today*, **1988**, 2, 261.
- [20] D. W. Thompson et N. M. Tahir, *Coll. And Surf*, **1991**, 60, 369.
- [21] H. Yoneyama, *Research on chemical Intermediates*, **1991**, 15, 101.
- [22] M. L. Ocelli, J. M. Stencel et S. L. Suib, *J. Molec. Catal*, **1991**, 64, 221.
- [23] H. Mori, H. Miyoshi, K. Takeda, H. Yoneyama, H. Fujita, Y. Iwata, Y. Otsuka et Y. Murata, *J.Mater Science*, **1992**, 27, 3197.
- [24] S. Yamanaka, T. Doi, S. Sako et M. Hattori, *Mater.Res.Bull*, **1984**, 19, 161.
- [25] D. G. Murali, M. Vittal et T.G.Babu Narandre, *Stud.Surf.Sci.Cat*, **1984**, 28, 45.
- [26] M.S.Tzou, *Chem.Inorg.Disser, Abstracts*, **1984**, 44, 3779B.
- [27] E. G. Rightor, M. S. Tzou et T. J. Pinnavaia, *J.Catal*, **1991**, 130, 29.
- [28] P. N. Sylva, *Rev.Pure and Appl.Chem*; **1972**, 22, 115.
- [29] J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, CNRS Ed, **1994**.
- [30] F. Figueras, *Catal. Rev.Sci. Eng.*, **1988**, 30(3), 457-499.
- [31] R. Burch et C. I. Warburton, *Applied Catalysis*, **1987**, 33, 395.
- [32] T. J. Pinnavaia et M. S. Tzou, *U.S.Patent N°4665044*, **1983**, 67.
- [33] G. W. Brindley et G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification*, *Mineralogical Society. London*, **1977**, 5.
- [34] M. Mohellbi, *Thèse de Magister*, Alger, **1983**
- [35] J. H. A. VanDer Woude et P. L. De Bruyn, *Colloids and surfaces*, **1983**, 8, 55.
- [36] S. Caillere et S. Hennin, « *Minéralogie des argiles* », Ed. Masson, **1982**, p189, Tome II.
- [37] V. C. Farmer, *Mineralogical Soc, London*, **1974**, 331-363.
- [38] O. Graudy, *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers*, **1993**.
- [39] B. A. Goodman, J. D. Russel, A. D. Frasser et F. W. D.Woodhams, *Clays and clay.Miner*, **1976**, 24, 53.
- [40] E. Montargés, *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, **1997**.
- [41] I. Mrad, *Thèse de Doctorat*, Université de Tunis, **1997**.
- [42] J. Shabtai, *U.S.Patent*, **4**, **1980**, 238, 384.
- [43] J. Y. Bottero, A. Manceau, F. Villieras et D. Tchbar, *Langmuir*, **1994**, 10, 316.