

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. MOKHTAR CHERIFA

M^{elle}. TITAOUI FATIMA EL ZOHRA

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie physiques des matériaux

Sujet :

*Elaboration de matériaux zéolithiques
à partir d'une argile locale*

Soutenu le : 18/06/2017

Devant le jury:

Mme DRISSI Mokhtaria	Président	UNIV .Tiaret
Melle BOUMETHRED Torkia	Examinateur	UNIV .Tiaret
Mr BENHEBAL Hadj	Encadreur	UNIV .Tiaret

Année Universitaire : 2016/2017



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail:

A ma grande mère « Saadia »

A mon père « Ahmed »

**A ma mère qui ne cesse de me soutenir dans tous
les domaines de la vie particulièrement mes études.**

A mes sœurs et mes frères.

A tous mes amis.

MOKHTAR Cherifa



Dédicace

Je dédie ce travail

*À la mémoire de mon père **Abdelkader**, qui n'a pas eu la chance de voir*

Sa fille soutenir son mémoire de Master

*À ma mère **kheira** pour sa patience, son amour, son soutien*

et ses encouragements.

À mes frères

À mes amies et mes camarades.

À tous les professeurs qui m'ont enseigné depuis

L'école primaire jusqu'à l'université.

TITAOUI Fatima El Zohra

Remerciements

Nous remercions en premier lieu notre dieu qui nous a éclairé le chemin du savoir et qui nous a donné la volonté et la patience d'achever ce modeste travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre encadreur **Dr.BENHEBAL Hadj** de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui a été un grand soutien moral et qui nous a conduit à réaliser ce travail.

Nous adressons nos remerciements à **Mme Drissi Mokhtaria** enseignante à l'université d'IBN Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté de présider le jury. Nous adressons aussi nos sincères remerciements à **Melle. Boumethred Torkia** enseignante à l'université d'IBN Khaldoun de Tiaret, d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos remerciements également toute l'équipe du laboratoire de chimie ainsi que tous les membres des laboratoires de recherche; Genie physique , synthèse et catalyse et au Laboratoire Agro-biotechnologie pour toutes les caractéristiques que nous avons réalisées.

Enfin, nous adressons nos remerciements à tous les enseignants et toutes les personnes qui nous ont aidés dans ce modeste travail.

Sommaire

Introduction générale.....	01
Référence bibliographique.....	02

1^{ère} Partie: Etude bibliographique

Chapitre I

Généralité sur les zéolites

1. Introduction.....	03
2. Structure et composition.....	05
3. Nomenclature.....	06
4. La taille des pores des zéolites.....	06
5. Classification des zéolites.....	07
5.1. Zéolites naturelles.....	08
5.2. Zéolites synthétiques.....	08
5.2.1. Faujasite.....	08
5.2.2. Zéolithe X et Y.....	09
5.2.3. Zéolites A.....	10
5.2.4. Mordénite.....	11
5.2.5. Zéolithe ZSM-5.....	12
6. Synthèses des zéolites.....	13
6.1. Synthèse hydrothermale des zéolites.....	13
6.2. Synthèse par micro-onde.....	14
6.3. Synthèse des zéolites développée par ABB.....	15
7. Propriétés physiques et chimiques des zéolites.....	17
7.1. Propriétés physiques.....	17
7.2. Propriétés chimiques des zéolites.....	17
7.2.1. Teneur en aluminium.....	17
7.2.2. Nature du cation compensateur.....	18
7.2.3 Fonctions à la surface des zéolites.....	18
8. Domaines d'utilisation.....	22
8.1. Applications industriels.....	22
8.1.1. L'adsorption.....	22
8.1.2. Conductivité ionique.....	23
8.1.3. Activité catalytique.....	23

Sommaire

8.1. 4. Absorption.....	24
Référence bibliographique.....	25

Chapitre II

Généralité sur les argiles

1. Introduction.....	29
2. Définition de l'argile.....	30
2.1. Modification des argiles.....	30
2.2. Activation des argiles.....	30
2.3. Description de l'adsorption de surface d'argile.....	31
3. Structure cristalline des phyllo silicates.....	31
4. Classification des argiles.....	32
4.1. Classification selon la structure chimique.....	32
4.2. Classification selon la couleur.....	34
5. Propriétés des minéraux argileux.....	34
5.1. Surface spécifique.....	35
5.2. Hydratation.....	36
5.3. Propriétés colloïdales -charge de surface.....	37
5.4. Capacité d'échange cationique CEC.....	38
5.4.1. La présence de substitutions iso morphiques (CEC interne).....	38
5.4.2. Les phénomènes de bordure (CEC externe).....	38
5.5. Comportement thermique des argiles.....	39
6. Kaolin.....	39
6.1. Structure de la kaolinite.....	39
6.2. Composition chimique de la kaolinite.....	40
6.3. Propriétés cristallines.....	40
6.4. Propriétés physico-chimiques.....	40
6.5. Domaines d'application des kaolins.....	41
Références bibliographique.....	42

2^{ème}Partie: Etude expérimental

Chapitre III

Procédé expérimentale et techniques de caractérisation

1. Matériels et méthodes.....	45
1.1. Produits et réactifs utilisés.....	45
1.1.1. Matières premières.....	45
1.1. 2. Réactifs.....	46
1.2. Les techniques de caractérisation.....	46
1.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	47
1.2.2. La calorimétrie différentielle à balayage DSC.....	47
1.2.3. Diffraction des rayons X.....	47
1.2.4. Spectroscopie d'infrarouge (IR).....	49
1.2.5. Spectrométrie Raman.....	50
1.3. Préparation de l'échantillon argileux.....	52
1.3.1. Broyage et tamisage.....	52
1.3.2. Extraction de la fraction argileuse.....	52
1.3.2.1. Mise en suspension.....	52
1.3.2. 2. Séparation de la fraction argileuse par sédimentation.....	53
1.3.2.3 Extraction de la fraction <2 µm.....	54
2. Traitement par HCl.....	55
3. Traitement thermique.....	55
4. Synthèse des zéolites.....	56
5. Résultats et discussions.....	58
5.1. Analyse thermique de L'argile traitée.....	58
5.1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	58
5.1. 2. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	59
5.2. Diffraction des rayons X.....	60
5.3. Spectroscopie Infra-rouge.....	63
5.4. Spectroscopie Raman.....	68
5. 5. Evaluation de la capacité d'adsorption des matériaux.....	70
Référence bibliographique.....	73
Conclusion générale.....	75

Liste des figures

Chapitre I

Figure (01): Structure zéolithique.....	05
Figure (02) : Schéma d'une zéolithe à porosité hiérarchique.....	07
Figure(03) : Deux zéolithes naturelles: (a) Mazzitea partir de Mont Semiolprès de Montbrison, Loire , France.(b) Analcyme à partir de Punta Aguila, Lanzarote, Canary Island.....	08
Figure (04): La charpente de la faujasite.....	09
Figure (05) : Unités secondaires des zéolithes de type faujasite (X ou Y).....	10
Figure (06) : Structure schématique de zéolithe type NaA.....	11
Figure (07): Structure Mordénite.....	11
Figure (08) : La structure microporeuse ZSM-5.....	12
Figure(09) : Assemblage des chaînes en couches.....	12
Figure (10) : Schéma de la synthèse des zéolithes.....	14
Figure(11) : Étapes de la production de particules de catalyseur zéolithique avec la technique classique (gauche) et la nouvelle technique ABB (droite).....	16
Figure(12) : Sites acides de Bronsted a) Al-OH-Si et b) Al-OH et c) groupements Si-OH dans les zéolithes.....	18
Figure (13) : Différents sites acides de Lewis dans les zéolithes : a) aluminium tri-coordonné dans la charpente, b) oxydes d'aluminium en position extra-réseau et c) cations compensateurs de charge.....	19
Figure (14) : Transformation des sites acide de Bronsted en site acide de Lewis à 550°C de manière simplifiée.....	20

Chapitre II

Figure(15) : Structure d'une plaquette de kaolinite.....	31
Figure (16) : Feuillet de phyllosilicate 2:1.....	32
Figure (17) : Structure et texture des argiles.....	35
Figure (18) : Localisation de l'eau dans les particules argileuse , (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface de la particule d'argile ,(b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par d'hydroxylation forme des molécules d'eau.....	37
Figure (19):Structure de la kaolinite.....	40

Chapitre III

Figure (20) : Loi de Bragg.....	48
---------------------------------	----

Liste des figures

Figure (21): Spectromètre Infrarouge utilisé	50
Figure (22) : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysé.....	51
Figure (23) : Spectromètre de Raman.....	51
Figure(24) : Mortier (gauche) et tamis (droite) utilisés.....	52
Figure (25): Poudre argileuse.....	53
Figure (26): Suspension argileuse.....	53
Figure (27) : Etape de sédimentation.....	54
Figure(28) : Fraction argileuse obtenue après sédimentation.....	54
Figure (29) : Traitement chimique par HCl.....	55
Figure (30) : Four utilisé thermique pour le traitement thermique.....	56
Figure (31): Les produits du traitement (a) de l'argile locale (b) du kaolin.....	56
Figure (32) : Montage de synthèse.....	57
Figure (33): Thermo gramme d'ATG de l'argile traitée.....	59
Figure (34) : Thermo gramme DSC de l'argile traitée	60
Figure(35): Diffractogramme DRX d'argile traitée, métakaolin et des zéolithes	62
Figure (36) : Diffrecto gramme DRX de kaolin, métakaolin et des zéolithes.....	62
Figure (37): Spectre DRX référentiel de la sodalite.....	63
Figure (38): Spectre IR de l'argile brute.....	63
Figure (39): Spectre IR de l'argile traitée.....	64
Figure (40) : Spectre IR de l'argile calcinée traitée.....	64
Figure (41) : Spectre IR de l'argile traitée calcinée.....	65
Figure (42) : Spectre IR de la zéolithe 3.....	65
Figure (43) : Spectre IR de la zéolithe 4.....	66
Figure (44) : Spectre IR du kaolin traité.....	66
Figure (45) : Spectre IR du kaolin calciné.....	67
Figure (46) : Spectre IR du kaolin traité calciné.....	67
Figure (47) : Spectre IR de la zéolithe 1.....	68
Figure (48) : Spectre IR de la zéolithe 2.....	68
Figure (49) : Spectre Raman d'argile, métakaolin et des zéolithes.....	69
Figure (50) : Spectre Raman de kaolin calciné traité et des zéolithes.....	70
Figure (51) : Structure chimique et spectre visible du bleu de méthylène.....	70

Liste des figures

Figure(52) : L'adsorption dans la solution BM	71
Figure (53) : Les solutions résiduelles du BM	71
Figure (54) : Taux d'adsorption exprimés en absorba.....	72



Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau (01): Les propriétés physiques.....	17
Tableau (02) : Type de groupement OH rattaché à la structure de la zéolithe (issus de détectés par analyse FTIR des zéolithes.....	21
Tableau(03): Principales applications des zéolithes.....	24

Chapitre II

Tableau (04) : Classification des phyllo silicates 1 :1 et 2:1.....	33
Tableau (05) : Valeurs de la surface spécifique des grandes familles argileuses. Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$).....	36
Tableau (06) : Capacité d'échanges des ions des minéraux argileux.....	38
Tableau (07) : Composition chimique de kaolinite.....	40
Tableau (08) : Propriétés cristallines et variétés cristallographiques des kaolins.....	40
Tableau(09) : Propriétés physico-chimiques de kaolinite.....	41

Chapitre III

Tableau (10): Composition chimique de l'argile.....	45
Tableau(11): Composition minéralogique de l'argile locale.....	45
Tableau (12): Composition chimique de kaolin.....	46
Tableau (13): Liste des réactifs utilisés	46
Tableau (14): Les bandes les plus importantes	69

Liste des abréviations

ABB: (ASEA Brown Boveri) est une entreprise helvético-suédoise dont le siège social est basé à Zurich, en Suisse.

AFI : pour la topologie des alumino-phosphate $AlPO_4^{5-}$

A.I.P.E.A : L'Association Internationale Pour l'étude des Argiles

AIPO : aluminophosphates

ATG : Analyse thermogravimétrique

BM : Bleu de méthylène

CEC : Capacité d'échange cationique

CHA : Chabasite

CNTP : conditions normales de température et de pression

DRX : diffraction des rayons X

DSC : La calorimétrie différentielle à balayage

EFAL : Extra Framework Aluminium

ESRF : l'Européen Synchrotron Radiation facilité, en abrégé ESRF (en français "Installation européenne de rayonnement synchrotron")

FAL : Framework Aluminium

FAU : pour la topologie de la faujasite

FTIR : fourier Transform Infra Red

GFZ : Groupe Français des Zéolithes

GIS : Zéolite P

HEU : Clinoptilolite

IR : Infra Rouge

IZA : International Zéolite Association

JCPDS : Joint Commitee on Powder Diffraction Standars

LTA : pour la zéolithe A

MFI : pour les topologies de la ZSM-5

MOR : pour la topologie de la mordénite

PARR : Un système de fermeture original par deux demi-coquilles qui prennent l'ensemble tête + corps de bombe.

PCN : est un groupe de métal mexicain

PHI : Phillipsite

SAPO : Silico aluminophosphates

Ss : surface spécifique

UV : Ultra-Violet



Introduction générale



Le potentiel en ressources minérales et en particulier en minéraux argileux est énorme en Algérie. Les minéraux argileux, soit tels qu'ils sont ou après modification, sont connus comme les matériaux du vingt-et-unième siècle, car ils sont abondants, peu coûteux et respectueux de l'environnement [1]. Ils ont été largement utilisés pour élaborer de nouveaux matériaux fonctionnels tels que les zéolithes. Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins avec des structures-cadres tridimensionnelles, qui forment de pores avec des tailles uniformes des dimensions moléculaires [2,3].

Aujourd'hui, les zéolites synthétiques font l'objet d'une intense recherche, en particulier dans l'espoir de découvrir de nouvelles structures susceptibles de trouver des applications notamment dans les industries du raffinage du pétrole [4] et des procédés chimiques comme agents déshydratants, adsorbants sélectifs, échangeurs d'ions, et surtout comme catalyseurs de nombreuses réactions [5].

Cependant, la production de zéolite à partir de matières premières peu coûteuses revêt une importance économique. De nombreux auteurs ont utilisé des argiles naturelles comme matériaux de départ pour la synthèse de la zéolite. Ainsi, des minéraux argileux tels que la kaolinite, l'illite, montmorillonite et l'illite-smectite inter stratifiée ont été utilisés comme sources d'Al et de Si pour la synthèse de plusieurs types de zéolites.

La kaolinite est citée dans de nombreux brevets comme matériau de départ dans la production des zéolites A, X et Y [6-8]. Elle doit cependant être modifiée en une forme plus réactive, à savoir la métakaolinite. Le métakaolin est un matériau synthétique obtenu par l'amorphisation de certains matériaux tels l'argile kaolinique et certains minéraux naturels [09]. par chauffage à une température bien défini.

Le présent travail se place dans l'optique de valoriser un matériau argileux localement exploité pour l'utiliser comme matière première de synthèse de matériaux zéolitiques.

Ce mémoire se divise en deux parties principales :

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique détaillée sur les zéolithes et les argiles.

La deuxième partie détaillera les techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation mises en œuvre durant ce mémoire.

Références bibliographiques

- [1] F. Bergaya, et G. Lagaly. (2006). « General introduction: clays, clay minerals, and clay science». Handbook of clay science, 1, 1-18.
- [02] T. Maesen and B. Marcus, Studies in Surface Science and Catalysis. 137.
- [03] H. Eds. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs and J.C. Jensen. B.V. (2001).Elsevier Science , Amsterdam.1
- [04] E.M Flanigen, H. Eds. van Bekkum, P.A. Jacobs and J.C. Jensen. Elsevier Science B.V. (2001). Studies in Surface Science and Catalysis . Amsterdam. 137.11.
- [05] Marie Jeffroy, Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales, Thèse, paris-Sud 11. 2010
- [06]W.L. Haden . et F.J. Dzierzanovski (Minerais and Chemicals Co), 1962 USA Pat. 3, 54-65
- [07] T. eroy . et G.L. Ribaud.1964. Union Carbide Corporation. USA Pat. 3119 659
- [08] W.R. Grâce & Co.(1963). Brit. Pat. 924- 938.
- [09] P.De Silvia , K. Crenstel , V. Sirivisatnanon . (2007). Kinetics of geopolymerisation: Role of Al₂O₃ and SiO₂. Cement and Concrete Research 37 , 512-518.



Chapitre I:
Généralités sur les Zéolithes



1. Introduction :

Le mot "zéolithe" (pierre qui "bout") vient du grec : zoé bouillir et lithos pierre. En 1756, le minéralogiste suédois Cronstedt a découvert l'augmentation du volume d'un échantillon stilbite (le minéral de la famille des aluminosilicates hydratés) accompagné par le dégagement d'eau en la chauffant. Il lui donna alors le nom de zéolithe. Les zéolithes ressemblent au sable, au quartz et à l'argile car elles se composent des mêmes éléments chimiques: silicium, oxygène et, dans certains cas, aluminium [1,2].

Leur structure microporeuse leur confère, cependant, des propriétés adsorbantes uniques. Dans la nature, il existe 35 types de zéolithes, dont les plus connues s'appellent faujasite, clinoptilolite et chabasie. Les zéolithes naturelles, minéraux abondants, sont d'origine volcanique (hautes températures et fortes pressions). Depuis les années 40, des analogues synthétiques des zéolithes naturelles et quelque 60 types de structures synthétiques ont été créés en laboratoire. Chacun des atomes de silicium et d'aluminium de la structure zéolithique est relié à quatre atomes d'oxygène, qui, à leur tour, sont reliés à d'autres atomes de silicium et d'aluminium. Ensemble, ces atomes forment une structure tridimensionnelle ordonnée dont la taille des pores est de l'ordre de grandeur de celle des molécules d'hydrocarbures. On appelle cristallinité le degré d'ordre élevé de la structure. Pour connaître la structure cristalline, on utilise la technique de diffraction des rayons X. Les zéolithes peuvent adsorber de manière sélective les petites molécules qui pénètrent dans leurs pores et qui sont mélangées à des molécules d'hydrocarbures trop grosses pour pénétrer. C'est pour cette raison que l'on qualifie souvent les zéolithes de tamis moléculaires.

L'application des zéolithes naturelles à l'industrie est limitée à cause d'une petite adsorbabilité et de petites tailles des molécules des substances absorbables. Pourtant, la présence des cations rend les zéolithes capables d'échange ionique dans le milieu aqueux. C'est pourquoi les zéolithes naturelles ont été utilisées long temps seulement pour diminuer la dureté de l'eau. La situation a totalement changé, quand environ il y a 50 ans, dans les laboratoires industriels sont été élaborés les zéolithes synthétiques : A, X et Y.

Déjà les premières études sont montrées que les zéolithes synthétiques possèdent des propriétés uniques d'adsorbants et de catalyseurs. Par exemple, la zéolithe KA (la zéolithe A contenant des cations potassium) ou naturelle sodalite adsorbe seulement l'eau d'un mélange humide de gaz. Tout le volume de la zéolithe KA contient plusieurs canaux. Le diamètre des orifices d'entrée de ces canaux fait 0,26 nm, coïncide avec les tailles de la molécule d'eau [3].

Depuis, de nouveaux types de structures ont été découverts et des applications importantes pour l'industrie ont été développées, notamment l'utilisation de la zéolithe Y (FAU) comme catalyseur de craquage par la société Mobil Oil [4].

La plupart des zéolithes sont des aluminosilicates, mais il existe aussi des zéolithes avec d'autres compositions comme des titano silicates (TS^{-1}) ou (silico) alumino phosphates (SAPO/AIPO_n) qui sont obtenus par substitution partielle ou complète d'atomes de silicium et d'aluminium avec des hétéro-éléments. Elles sont appelées zéo types [5-7]. En plus des applications typiques des zéolithes, mentionnées ci-dessus, récemment de nouveaux champs d'application ont été trouvés, telles le stockage des gaz [8-10], des dispositifs pour des capteurs [11, 12], des technologies des cellules solaires [13, 14], le stockage d'énergie [15, 16], les transporteur biologiques [17, 18], des technologies médicales [19, 20], la dépollution des eaux et de l'air par adsorption de polluants [21, 22].

2. Structure et composition :

La structure cristalline donne aux zéolithes des pores de forme et de taille parfaitement homogènes, ce qui a des conséquences importantes sur les propriétés du matériau. Elles sont constituées d'un arrangement de tétraèdres TO_4 (où T désigne un atome de silicium ou d'aluminium) qui sont connectées par leurs sommets (figure 01). L'arrangement régulier de tétraèdres crée un réseau de cavités dont la forme et le diamètre varient en fonction de la structure cristalline du matériau.

La composition chimique des zéolithes est $M_{x/m}Al_xSi_{1-x}O_2$ où x peut varier. La plupart des zéolithes sont très hydrophiles, et contiennent ainsi des molécules d'eau adsorbées. Le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (appelé souvent rapport Si/Al) peut varier entre un rapport ∞ (matériau purement silice) et 1 (autant d'aluminium que de silicium). La substitution (par rapport à un matériau purement silice) d'un silicium de degré d'oxydation +IV par un aluminium de degré d'oxydation +III, conduit à l'introduction d'un défaut de charge négative qui est compensé par l'introduction d'un cation qui ne fait pas partie du réseau cristallin, dit cation extra charpente. La nature de ce cation peut être diverse: le plus courant est le cation sodium, mais on trouve aussi K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} [23].

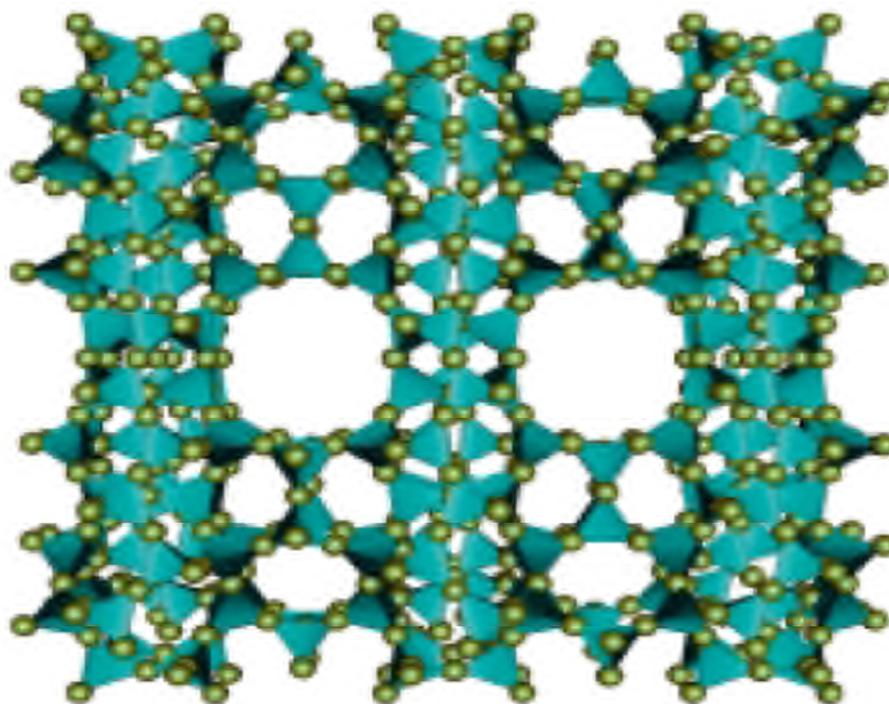


Figure (01): Structure zéolithique.

3. Nomenclature :

Il n'y a pas eu de développement de méthode de nomenclature systématique pour les zéolithes. Ainsi, les premiers matériaux synthétiques découverts par Milton, Breck et leurs collaborateurs de l'entreprise Union Carbide sont indexés par des lettres de l'alphabet latinie. Les zéolithes A, B, X, Y, L. L'utilisation de lettres grecques a été lancée avec Mobil pour les zéolithes alpha, beta, et oméga. La plupart des zéolithes synthétiques ayant la même topologie structurale que celle des zéolithes minérales naturelles portent le même nom que ces dernières, comme par exemple la mordénite, chabazite, erionite et offretite synthétiques.

L'atlas des zéolithes 18 (1^{ère} édition en 1978 ; 2^{ème} édition en 1987 ; 3^{ème} édition en 1992 ; et 4^{ème} édition en 1996) établi par l'IZA (International Zéolite Association) attribue un code de trois lettres pour désigner chaque « type de réseau » ou « topologie » connue pour ces matériaux. On définit sous le terme de « topologie » la façon avec laquelle sont connectés les atomes des tétraèdres du réseau les uns avec les autres dans la symétrie la plus élevée possible indépendamment de la composition chimique. En d'autres termes, ce terme définit la taille et la forme des pores, la dimension des canaux dans le système, le volume et l'arrangement des cages et le type de sites cationiques disponibles. Les codes attribués les plus connus sont : FAU pour les matériaux ayant la topologie de la faujasite, e.g., les zéolithes X et Y, MOR pour la topologie de la mordénite, MFI pour les topologies de la ZSM-5 et les silicates, LTA pour la zéolithe A, et AFI pour la topologie des alumino-phosphate $AlPO_4^{5-}$. L'ajout de nouvelles structures dans l'Atlas des zéolithes doit être examiné et accepté par l'IZA. La variété des topologies de zéolithes et de leur composition chimique confère à ces dernières une large variété de propriétés pour des applications dans l'échange ionique, l'adsorption sélective et la séparation des mélanges gazeux ainsi qu'en catalyse. Tout cela contribue à faire des zéolithes des matériaux très répandus dans le monde industriel [24].

4. La taille des pores des zéolithes :

La taille des pores des zéolithes est limitée par la construction de leur structure où les tétraèdres partagent des angles ou des bords. De part cette limitation, les zéolithes sont des catalyseurs très sélectifs pour des molécules qui ont des dimensions comparables avec celles des ouvertures de leurs pores qui se trouvent dans le domaine nanométrique (< 2 nm). La majorité des sites actifs se trouvent donc dans des micropores (le plus souvent < 7 Å) et pour cette raison seules des molécules qui sont suffisamment petites peuvent accéder au système poreux pour être converties en produits dans des quantités significatives. Les molécules trop grandes pour accéder au système poreux, ne sont pas converties. Pour la même raison, seuls

des produits de petites tailles pour ront être délivrés par ce système. De ce fait, résultent les inconvénients des zéolithes pour certaines applications. Par exemple, dans la réaction d'hydrocraquage, des produits secondaires sont formés, dont le coke. Le coke est un ensemble de larges molécules qui bloquent les cages des zéolithes et conduisent ainsi à une désactivation du catalyseur. Ceci explique la forte demande pour le développement de nouvelles stratégies pour introduire des pores diffusifs (mésopores > 2 nm) et des pores favorisant le transfert de matière (macropores > 1 µm) dans les structures des zéolithes (figure 02) [25, 26]

Pour augmenter la diffusion dans les zéolithes et faciliter le transport des molécules, des systèmes à porosité hiérarchique sont préconisés [27]. L'idéal serait que les micro pores des zéolithes soient connectés par des pores diffusifs (mésopores) à l'intérieur d'une structure eux même connectés par des macro pores dans le matériau pour améliorer le transport de molécules.

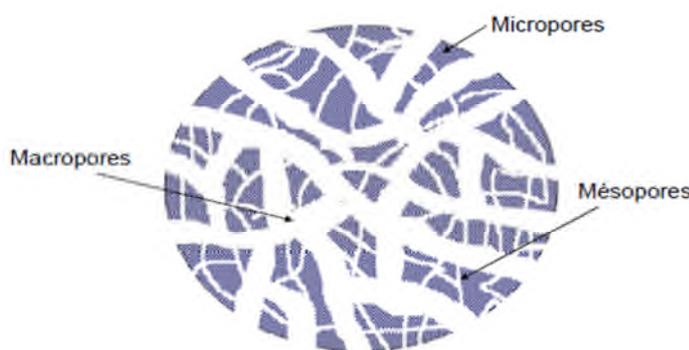


Figure (02) : Schéma d'une zéolithe à porosité hiérarchique

Dans la littérature, plusieurs méthodes pour créer des systèmes hiérarchiques dans des zéolithes sont décrites. Les premier résultats ont été obtenus par une approche « top-down ». Ces stratégies consistent à synthétiser des zéolithes d'après des protocoles classiques et dans une deuxième étape, les zéolithes sont modifiées par des traitements acides et basiques [28]. En revanche, depuis une dizaine d'années l'approche « bottom-up » est développée et consiste à créer directement des mésopores pendant la synthèse de la phase zéolithique [26].

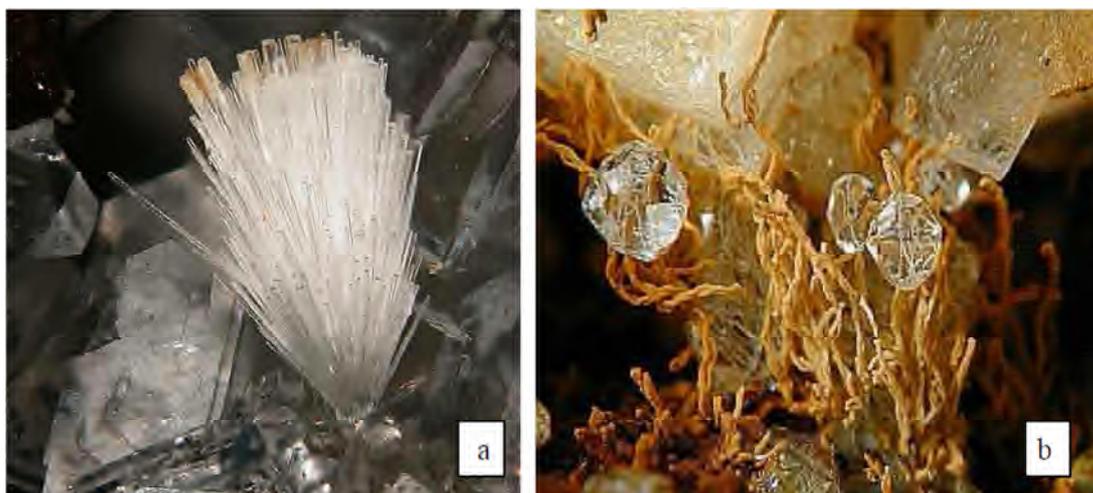
5. Classification des zéolithes :

Selon l'origine on peut distinguer deux types de zéolites :

1. Zéolithe d'origine minérale composée de mordénite, chabazite, erionite, clinopylote etc...qu'on peut trouver dans la nature.
2. Zéolithe d'origine synthétique de type X, Y, ZSM-5, MCM41 etc...[29].

5.1. Zéolithes naturelles :

La découverte d'une nouvelle zéolithe naturelle est un évènement rare pour la communauté scientifique, particulièrement célébrée dans celle des minéralogistes. La portée de l'hommage rendu à Francesco Di Renzo est d'autant plus appréciée que celui-ci a assuré pendant six ans la présidence du Groupe Français des Zéolithes (GFZ). Présents dans les cavités de roches basaltiques collectées sur le Mont Peylenc, dans le Massif Central, il y a plus de 30 ans, les cristaux de direnzoite (cristaux aciculaires de 1-5 μm d'épaisseur et 30-50 μm de longueur) n'ont révélé leur structure cristallographique que récemment, par l'utilisation du rayonnement synchrotron à l'ESRF de Grenoble [30].



Figure(03) : Deux zéolithes naturelles: (a) Mazzite a partir de Mont Semiol près de Montbrison, Loire , France.(b) Analcyme à partir de Punta Aguila, Lanzarote, Canary Island [31].

5.2. Zéolithes synthétiques :

5.2.1. Faujasite :

Cette zéolithe a été largement étudiée expérimentalement et théoriquement en raison de ses bonnes importantes applications dans les procédés de traitement du pétrole. La faujasite est une zéolithe possédant une très grande stabilité thermique. Sa formule chimique générale est : $M^{m+}_{x-m}Al_xSi_{192-x}O_{384}, yH_2O$. On observe dans la structure de la faujasite deux types de pores appelés cages : les cages sodalités et les super cages (Figure04). On peut alors définir des unités secondaires dans la structure :

Les fenêtres tétraogones, composées de 4 T-atomes au sommet du tétraèdre et de 4 oxygènes au milieu de chaque côté des arêtes. Les fenêtres hexagonales situées entre une cage sodalité et une super cage. Elles sont constituées de 6 T-atomes et de 6 oxygènes. Leur diamètre est d'environ 2,2 Å. Les molécules doivent les traverser pour pénétrer dans les cages

sodalité. Le prisme hexagonal connectant deux cages sodalités. Il est constitué de deux hexagones de T-atomes (6 T-atomes et 6 oxygènes à chaque fois) connectés entre eux par des ponts formés par un oxygène lié à un T-atome de chaque hexagone. Les super cages ou cages d'un diamètre de 12,5 Å. Chaque super cage est connectée à quatre autres super cages via une fenêtre dodécagonale (de diamètre 7,5 Å), formant un tétraèdre. Elle est aussi connectée à quatre cages sodalités par une fenêtre hexagonale. Les cages sodalités ou cage d'un diamètre d'environ 6,5 Å. Celles-ci sont connectées à quatre autres cages sodalités via un prisme hexagonal. Elles sont accessibles aux molécules à partir des super cages en traversant une fenêtre hexagonale. Cette fenêtre bloque les molécules d'hydrocarbures, mais aussi des molécules relativement petites comme le méthanol. Elles sont en revanche accessibles aux molécules d'eau [32].

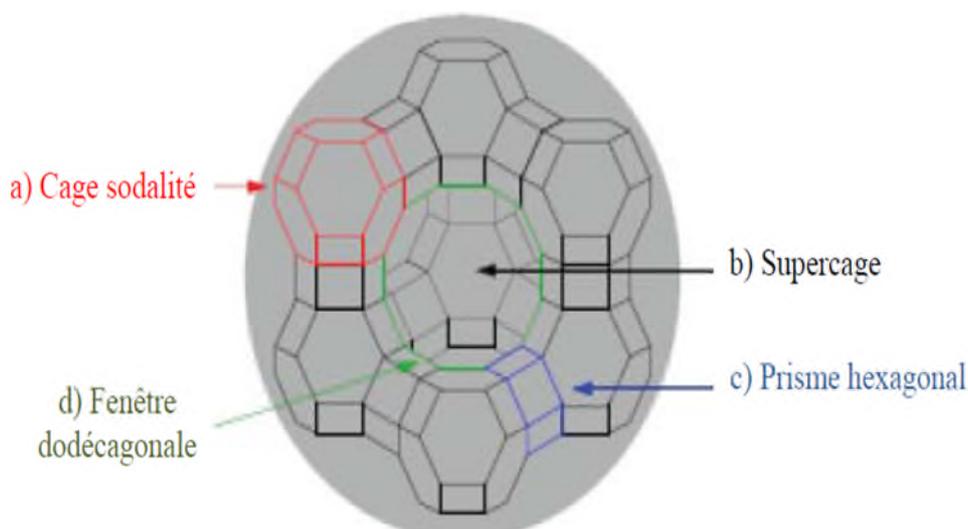


Figure (04) : Charpente de la faujasite.

5.2.2. Zéolithe X et Y :

Les zéolites X et Y sont des faujasites de formule chimique générale $M_{p/n} Si_{192-p} Al_p O_{384} rH_2O$ avec n la charge portée par le cation compensateur, p le nombre d'atomes d'aluminium et r le nombre de molécules d'eau d'hydratation, dont les charpentes ont la même topologie mais qui diffèrent par leur rapport Si/Al. Pour la zéolithe X, il est compris entre 1 et 1,5 et pour la zéolithe Y, il est supérieur à 1,5 [33]. Les différentes unités secondaires de construction de ces zéolites sont les suivantes (figure 05) [34] :

- La cage sodalité qui est constituée par six fenêtres carrées et huit fenêtres hexagonales. Son diamètre interne est de 0,65 nm et celui d'accès de 0,22 nm (fenêtre à 8 polyèdres). Dans les zéolites X et Y, chaque cage sodalité est liée par quatre prismes hexagonaux, sur quatre de ces huit faces hexagonales, à quatre autres cages sodalités.

- Le prisme hexagonal qui fait la liaison entre les cages sodalites : il possède deux fenêtres hexagonales parallèles et six fenêtres carrées.
- La super cage qui sont une cavité délimitée par l'enchaînement particulier des cages sodalites et des prismes hexagonaux. Ce polyèdre compte vingt-six faces hexagonales et quarante-huit sommets. Il a un diamètre interne de 1,18 nm et un diamètre d'accès de 0,74 nm (fenêtre à 12 polyèdres). Chaque super cage sont liées à quatre autres supers cages par des fenêtres dodécagonales.

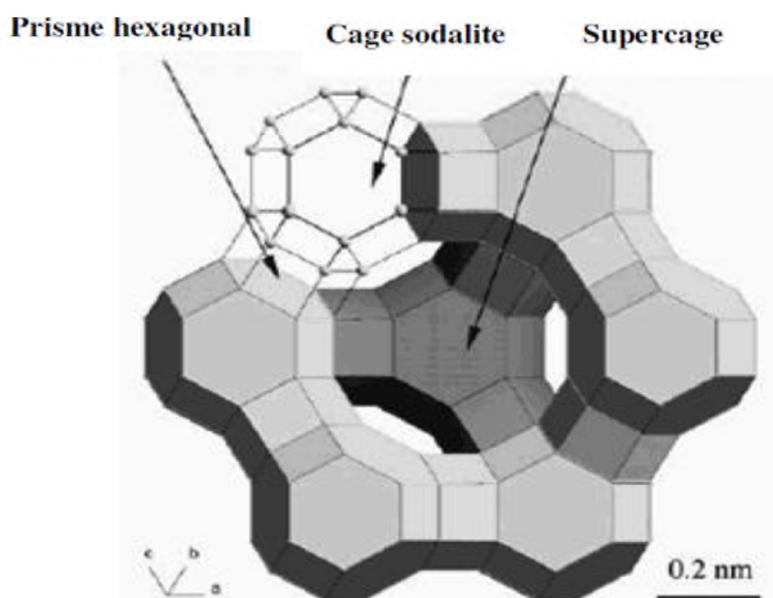


Figure (05) : Unités secondaires des zéolithes de type faujasite (X ou Y).

5.2.3. Zéolithes A :

Les zéolithes de type A sont formées par l'empilement par le biais des faces carrées, de deux type de polyèdres, à savoir les prismes carrés et les cuba octaèdres. Ces polyèdres sont liés dans une structure cubique. La formule structurale de la zéolithe A est la suivants : $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ Cette zéolithe possède une cavité interne de diamètre 11 Angströms. Dans le cristal, ces cavités sont alignées et altèrent avec des canaux de 4,2 Angströms, qui sont la dimension de ce tamis moléculaire. Une telle zéolithe est donc perméable à toute molécule étrangère de diamètre critique inférieure à cette dimension [35].

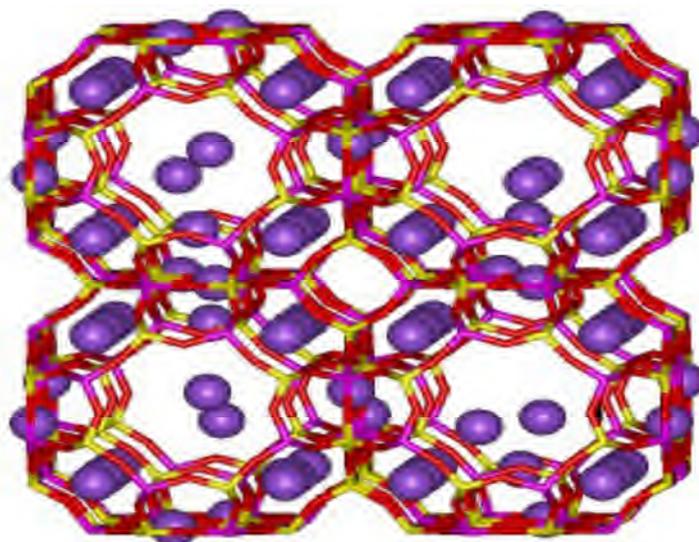


Figure (06) : Structure schématique de zéolithe type NaA

5.2.4. Mordénite :

Si la synthèse de la mordénite a été décrite dès 1948 par Barrer, les travaux relatifs à sa structure et à ses propriétés adsorbants et catalytiques sont plus récentes [36]. La formule chimique de l'unité cellulaire de la mordénite est $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La mordénite peut présenter deux tailles de pores suivant la méthode de synthèse utilisée. Ils ont utilisé la mordénite sodique large pores dont les dimensions des ouvertures sont de l'ordre de 7 Å et dans laquelle les molécules aromatiques simples (comme le benzène et le toluène) peuvent entrer. Le rapport Si/Al étant élevé, il entraîne une forte acidité mordénite présente une forte activité catalytique. De plus, la mordénite sous forme protonique est très acide au sens de Bronsted ; elle est donc utilisable comme catalyseur dans les réactions d'isomérisation, d'alkylation, de polymérisation et de disproportionnassions de toluène [37].

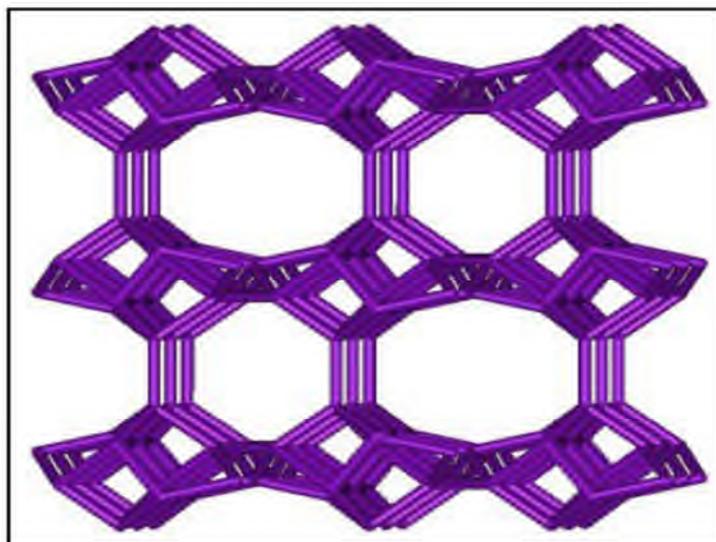


Figure (07): Structure Mordénite

5.2.5. Zéolithe ZSM-5 :

La zéolithe ZSM-5 et la silicaté sont structurellement identiques. Elles sont décrites par la formule empirique suivante [38] : $M_nAl_nSi_{96-n}O_{192}, mH_2O$

Où $n < 27$ dans le cas de la zéolithe ZSM-5 et $n = 0$ dans le cas de la silicaté [39]. L'ensemble des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 crée une structure poreuse dans la zéolithe avec des ouvertures régulières, des canaux et des cavités, où des molécules de dimensions variées peuvent être piégées (figure 08).

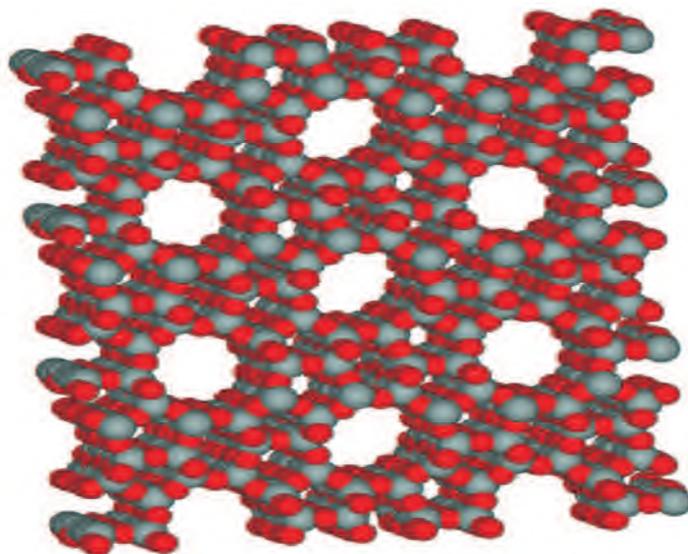
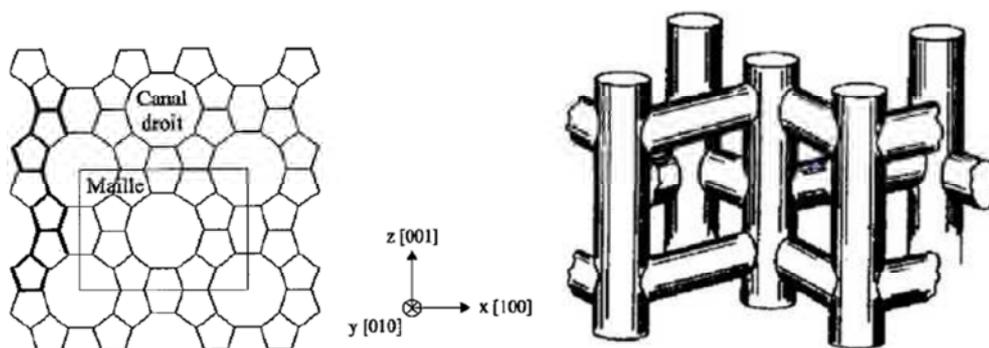


Figure (08) : La structure microporeuse ZSM-5

Cette microporosité est constituée de canaux droits (deux par maille) parallèles à l'axe [010] inter connectés à des canaux sinusoïdaux (quatre par maille) orientés suivant les axes [101].



Figure(09) : Assemblage des chaînes en couches.

La forme des canaux et leur diamètre d'ouverture dépendent du rapport Si/Al de la zéolithe. Ainsi, dans le cas de la zéolithe ZSM-5, les canaux droits et sinusoïdaux sont elliptiques. Pour un rapport Si/Al proche de l'infini (supérieur à 1 000), cas de la silicaté (de formule $Si_{96}O_{192}$), les canaux sinusoïdaux deviennent quasi-cylindriques alors que les canaux droits restent elliptiques.

6. Synthèses des zéolithes :

6.1. Synthèse hydrothermale des zéolithes :

Le choix de conditions beaucoup plus sévères de température et d'alcalinité des solutions minérales lui a permis d'obtenir une durée de cristallisation acceptable (du l'ordre du jour). Mais seul l'ajout de composés organiques (structurants) à la solution de synthèse permet l'obtention de zéolithes de rapport Si/Al très élevé ($\approx 10-100$). Le processus de synthèse des zéolithes appelé encore zéolithisation correspond à la transformation d'un mélange de composés aluminiques et siliciques, de cations de métaux alcalins, éventuellement de molécules organiques et d'eau en un aluminosilicate cristallin microporeux (zéolithe) via une solution alcaline super saturée. Les composés siliciques (a) et aluminiques (b) utilisés sont très divers :

- a) Silice colloïdale, silice pyrogénique, tétraméthyl, ou tétra éthylsilicate ;
- b) Gibbsite, pseudo boehmite, sels d'aluminium, etc.

Après mélange, les réactifs sont rapidement transformés en un hydrogel aluminosilicate. Le vieillissement de ce gel à température ambiante (ou légèrement supérieure) permet la dissolution lente de ce solide et la formation dans la solution de monomères et oligomères silicates et aluminates qui se condensent en précurseurs aluminosilicates spécifiques de la structure souhaitée (unités de construction secondaires) ; ceux-ci s'organisent en structures plus étendues conduisant finalement à la phase cristalline.

Les diverses étapes sont indiquées dans la figure (10). La cristallisation est réalisée entre 60 et 200°C, un autoclave devant être utilisé pour les températures supérieures à 100°C. Comme toute cristallisation, la zéolithisation peut être divisée en trois étapes : super saturation, de la solution, nucléation, croissance des cristaux. La zéolithisation est fonction de nombreux paramètres : la composition de l'hydrogel, l'alcalinité de la solution (pH), la température et le temps, les agents structurants ou/et les cristaux (ensemencement) ajoutés dans la solution. Chaque zéolithe a un domaine de composition bien défini, parfois très large, parfois très étroit ; la composition de l'hydrogel est donc un paramètre essentiel pour la synthèse de la zéolithe souhaitée. L'alcalinité de la solution affecte également la composition de la zéolithe (diminution du rapport Si/Al avec l'augmentation du pH) et la morphologie des cristaux. Augmenter la température permet d'obtenir des temps plus courts de cristallisation. La température détermine aussi le type de zéolithe formé, son augmentation conduisant à des phases plus denses. Il existe cependant une température limite pour la formation de chaque zéolithe. Les agents structurants ont pour rôle d'orienter cinétiquement et

thermodynamiquement la synthèse vers la zéolithe souhaitée. Les interactions entre ces agents structurants et les micropores qui les contiennent provoquent une augmentation de la stabilité du système zéolithique obtenu. La majorité des agents structurants utilisés sont des molécules chargées positivement : cation alcalins, cations organiques tels que le tétra propyl-ammonium, etc. ; des molécules neutres et en particulier l'eau qui stabilise la zéolithe par remplissage des micropores sont également des agents structurants [40-42].

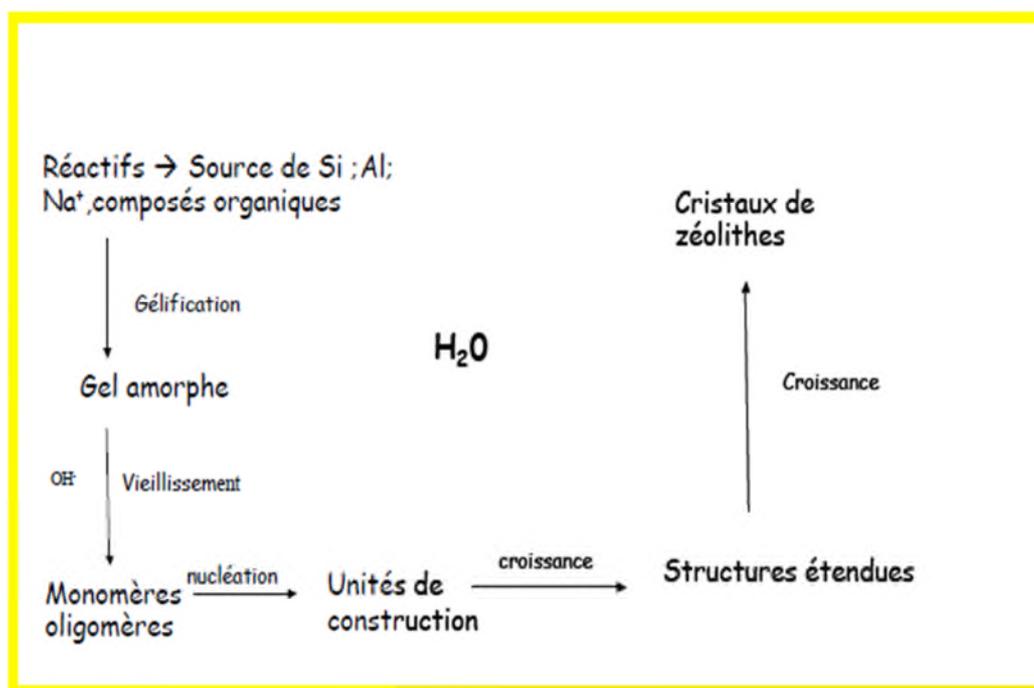


Figure (10) : Schéma de la synthèse des zéolithes.

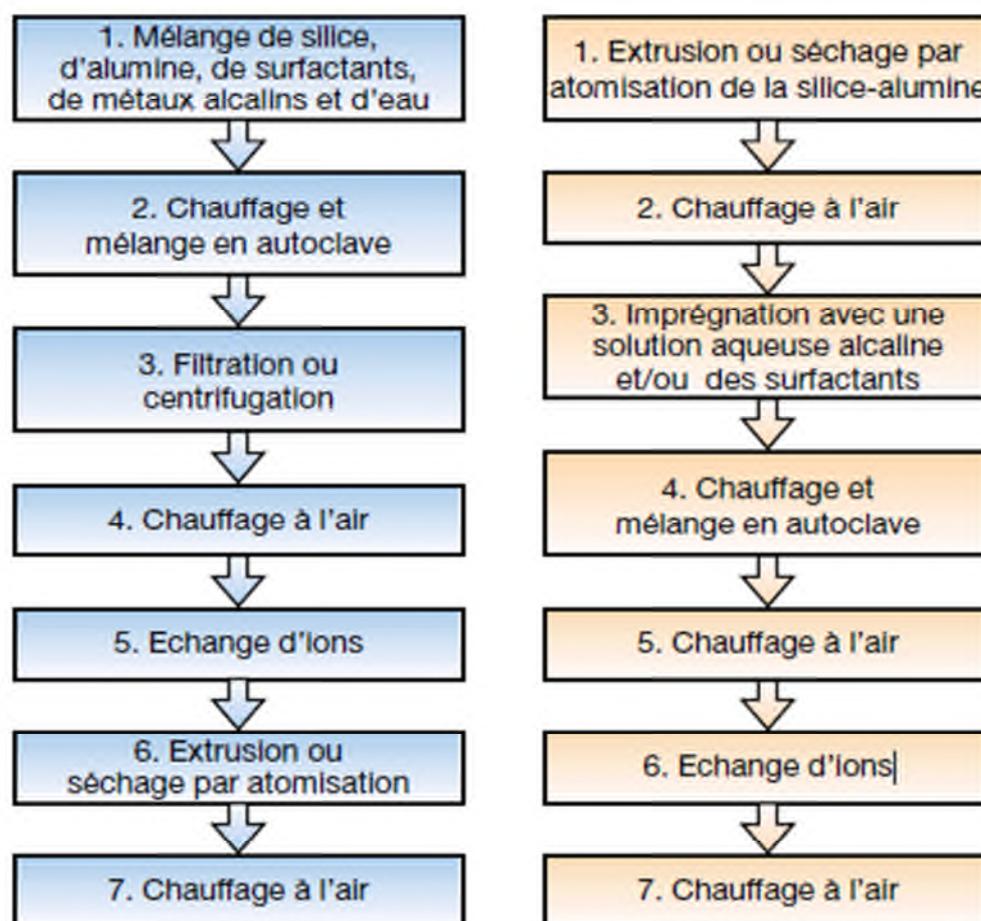
6.2. Synthèse par micro-onde :

A partir du début des années 1990, certains chercheurs ont eu l'idée d'adapter la synthèse hydrothermale classique des zéolithes (réalisées dans des bombes de type PARR et placées dans une étuve) en remplaçant le four traditionnel par un four micro-ondes. Très rapidement, cette nouvelle technique fut appréciée par le gain de temps apporté : alors qu'il faut entre un jour et deux semaines pour réaliser une synthèse par la technique de chauffage classique, il ne faut plus que quelques minutes à quelques heures pour obtenir un résultat comparable par chauffage en four micro-ondes. L'autre aspect intéressant de cette technique, est de pouvoir synthétiser de nouveaux composés jusqu'ici irréalisables par les voies classiques, ainsi que d'augmenter les proportions de produits synthétisés [43].

6.3. Synthèse des zéolithes développée par ABB :

La méthode de synthèse développée par ABB est plus rapide, utilise plus efficacement les matières premières, réduit la taille des cristaux et permet de contrôler la taille des pores. Contrairement aux techniques classiques, la nouvelle méthode ABB s'effectue en l'absence d'un liquide externe. Cette méthode emploie des particules de précurseur méso poreuses qui se transforment en particules de catalyseurs de morphologie identique. Tous les liquides utilisés lors de cette synthèse sont confinés dans les pores du solide. Ainsi, à la fois le mélange de synthèse et les produits semblent s'écouler, et s'écoulent effectivement, comme des solides secs. Le mélange de synthèse se compose de particules méso poreuses de silice-alumine remplies (imprégnées) de liquide. Au cours du processus de transformation, les cristaux de zéolithes se forment dans les particules. Dans l'idéal, les produits de la nouvelle synthèse de zéolithes ont la morphologie du matériau d'origine. Au terme de la synthèse, le liquide d'imprégnation n'est plus présent qu'à l'intérieur des pores des particules, le produit pouvant ainsi être recueilli sous forme de poudre. La figure (11) présente les différentes étapes de la technique de synthèse actuelle des zéolithes et celles de la nouvelle technique ABB. La première étape du procédé de synthèse est cruciale car c'est là que sont mises en place les fondations de la structure zéolithique finale. Le silicium et l'aluminium doivent être répartis de manière parfaitement homogène, faute de quoi il y aurait formation de phases zéolithiques indésirables ou de parties de produit non-cristallines. La taille des pores de la particule d'origine doit être adéquate car c'est elle qui détermine la taille des pores donnant accès aux cristaux de zéolithes. De plus, le volume poreux de la particule d'origine doit pouvoir contenir suffisamment de liquide pour permettre la synthèse des zéolithes. Pour la plupart des premiers essais, il a utilisé des particules séchées par atomisation, de 50 μm , avec des méso pores de 20 nm. A une phase ultérieure, des particules commerciales de la taille d'un millimètre, en forme de cylindres et de sphères, furent utilisées avec succès. Les particules mises en forme sont chauffées à l'air pour éliminer l'eau et les additifs des pores, et pour préparer le matériau à l'étape suivante d'imprégnation. Au cours de la troisième étape, on procède à l'imprégnation au gabarit aqueux ou à la solution de NaOH, par ajout progressif sous agitation constante. Pour prévenir la rupture des particules à l'étape suivante, cette imprégnation n'a jamais dépassé le point d'humidité naissante des particules d'aluminosilicate, point où les pores sont totalement remplis de liquide. C'est lors de la quatrième étape du procédé, phase critique de la synthèse, que la transformation finale des ingrédients en zéolithes intervient. Un chauffage non homogène du mélange peut entraîner une transformation incomplète, la dégradation partielle des particules et la formation de plus

d'une phase zéolithique. Le transfert de chaleur de la paroi du réacteur au mélange est inférieur à celui se produisant lors d'une synthèse de zéolithes normale en phase liquide. En effet, le mélange contient un grand volume de solides dont la conductibilité thermique est très inférieure à celle des liquides. L'agitation constante de la poudre est impérative à l'obtention d'une température uniforme dans l'autoclave complet. Contrairement aux méthodes de synthèse traditionnelles, le produit zéolithique est recueilli à la sortie du réacteur sans filtration. Les caractéristiques géométriques du matériau d'origine (particules séchées par atomisation et extrudés) sont conservées et l'extrusion du produit n'est pas nécessaire. On évite ainsi les pertes et les éventuelles modifications chimiques des zéolithes résultant de l'extrusion du produit n'est pas nécessaire.



Figure(11) :Étapes de la production de particules de catalyseur zéolithique avec la technique classique (gauche) et la nouvelle technique ABB (droite)

L'extrusion de la silice-alumine, par exemple, étant plus facile que celle des zéolithes, la nouvelle technologie permet de fabriquer des particules de catalyseur zéolithique de tailles et de formes impossibles à obtenir au par avant. Les étapes de traitement du produit

zéolithique en vue d'obtenir la forme acide (étapes 5 à 7) sont identiques à celles du procédé traditionnel [44].

7. Propriétés physiques et chimiques des zéolithes :

7.1. Propriétés physiques :

Tableau (01): Les propriétés physiques [45].

Taille	0.5 à 1 mm (média fin)
CEC	120 (particules roses) à 160 (particules vertes)
Densité apparente	1,10 à 1,15 kg/m ³
Conditionnement	Sacs de 25 kg min. à 1,25 tonne max.
Filtration effective	<5 micron
Coefficient d'uniformité	0,64
Taille réelle	0,55 mm
Arrondi produit	produit entièrement arrondi

7.2. Propriétés chimiques des zéolithes:

La synthèse de la zéolithe a une influence sur les propriétés de ces dernières. Les caractéristiques présentées telles que la structure et la teneur en aluminium, sont contrôlés lors de la synthèse des zéolithes[46].

7.2.1. Teneur en aluminium :

Les propriétés catalytiques des zéolithes dépendent en partie de la teneur en aluminium, de sa distribution et de sa structure dans la zéolithe [46]. La quantité d'aluminium dans la structure influence le caractère hydrophobe. Ainsi, si la zéolithe contient une grande quantité d'aluminium, elle aura une grande affinité à l'eau et d'autres composés polaires [47]. Le ratio molaire Si/Al₂ donne une indication sur ce caractère. Un ratio de 8 à 10 est le seuil à partir duquel on peut considérer un comportement hydrophobe à la zéolithe. Naturellement, le ratio de nombreuses zéolithes est compris entre 1 et 5 selon la structure [48]. Pour obtenir des ratios Si/Al₂ plus élevés et donc des propriétés hydrophobes, un traitement de dés alumination

est nécessaire [49]. Il peut être fait directement lors de la synthèse de la zéolithe ou lors d'un post-traitement.

7.2.2. Nature du cation compensateur:

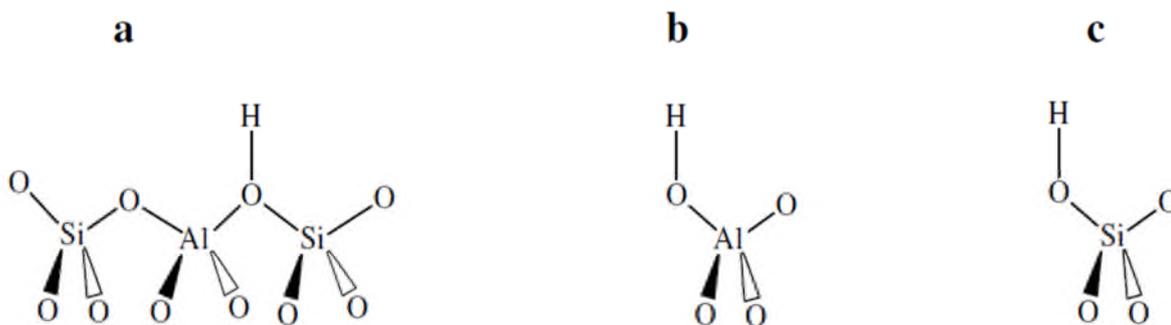
Le cation compensateur a un impact avéré sur le caractère hydrophile de la zéolithe [50]. De plus, la taille et la valence du cation influent sur les capacités d'adsorption en diminuant notamment la taille d'ouverture des pores. Par exemple sur la zéolithe A, le potassium (K^+), plus gros que le sodium (Na^+) réduit la taille d'ouverture de la zéolithe de 4 à 3 Å. De même l'utilisation du calcium (Ca^{2+}), bivalent permet de passer l'ouverture de 4 à 5 Å par rapport au sodium, monovalent [51]. Le cation compensateur donne également un caractère acide ou basique à la zéolithe. Le Césium donne un caractère plus basique à la zéolithe que le Lithium [46], tandis que l'oxonium lui confère un caractère irréversiblement acide [52].

7.2.3 Fonctions à la surface des zéolithes:

La présence d'aluminium confère aux zéolithes des propriétés acides et donc des propriétés catalytiques. Les sites acides sont du type de Bronsted (site protonné) et de Lewis (capable d'accepter un doublet d'électrons) [53 ,49].

a. Acidité de Bronsted :

Les sites de Bronsted sont générés à la surface des zéolithes lorsque le silicate est remplacé par un atome d'aluminium trivalent. Une charge négative est induite qui est compensée par un proton. Les sites acides de Bronsted sont les groupements hydroxyles (OH) pontant entre un atome de silicium et un atome d'aluminium ou terminaux sur un atome d'aluminium. Les groupements silanol (Si-OH) sont aussi des groupements OH mais pas assez acides et ne sont donc pas considérés comme des sites de Bronsted [54].



Figure(12) : Sites acides de Bronsted a) Al-OH-Si et b) Al-OH et c) groupements Si-OH dans les zéolithes

La concentration et la force des sites acides dépendent de la concentration et de la position de l'aluminium dans la structure [55]. La force des sites acides de Bronsted dépend également de leur environnement, c'est-à-dire de la structure et de la composition chimique de la zéolithe [56]. La structure est définie par la coordination des tétraèdres TO_4 , l'angle T-O-T ou encore la longueur de la liaison T-O [46].

La formation des sites de Bronsted peut découler de:

- l'échange ionique de cations par des ions NH_4^+ suivi d'une calcination pour éliminer NH_3 ,
- la réduction des cations compensateurs en métal (diminution de leur valence), la rupture d'une liaison dans la charpente de la zéolithe d'où la création d'un Al-OH et d'un Si-OH, l'hydrolyse de cations compensateurs multivalents, M^{n+} (par exemple $M=Ca^{2+}$ ou La^{3+}), qui créerait des protons H^+ selon $[M(H_2O)]^{n+} [M(OH)]^{(n-1)} + H^+$. En se recombinaient avec des atomes d'oxygène de la charpente, ces protons entraînent la formation d'un site de Bronsted (Al-OH-Si) [57, 58]. Les zéolites cationiques, comme les faujasites NaX et NaY, ne possèdent pas, en théorie, de protons, donc pas de sites de Bronsted. Cependant, dans la littérature, il est suggéré que quelques cations puissent être substitués par des H^+ lors des différentes étapes de préparation de la zéolithe. Ainsi, ces zéolites pourraient présenter une acidité de Bronsted résiduelle très faible mais éventuellement suffisante pour catalyser certaines réactions chimiques et ainsi participer à la désactivation de la zéolithe [59].

b. Acidité de Lewis :

Les sites de Lewis apparaissent suite à un défaut électronique de l'aluminium :

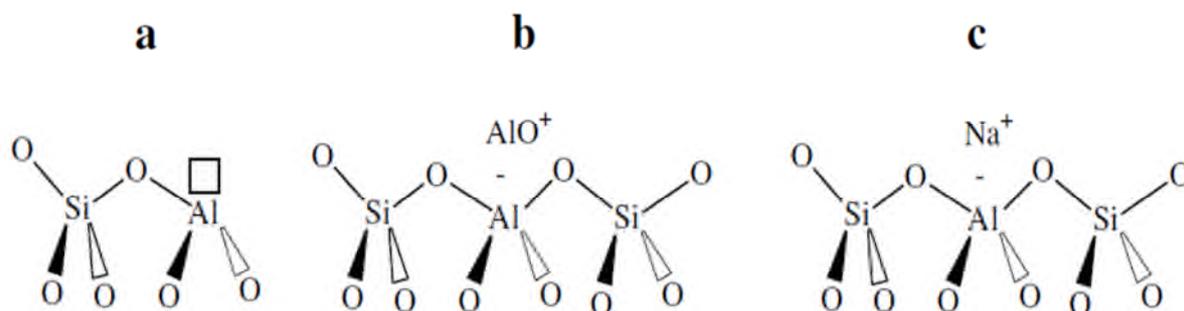


Figure (13) : Différents sites acides de Lewis dans les zéolites : a) aluminium tri-coordonné dans la charpente, b) oxydes d'aluminium en position extra-réseau et c) cations compensateurs de charge

- les atomes d'aluminium tri-coordonnés de la charpente issus de la déshydratation de certains sites de Bronsted lors d'étapes de calcination ou d'échange ionique des zéolites,

- les oxydes d'aluminium (AlO^+ ou $Al_xO_y^{n+}$) en position extra-réseau qui peuvent être engendrés par désalumination et/ou désilication et qui sont accepteurs d'électrons [60, 61],
- les cations de compensation échangeables. Deux types de sites acides de Lewis sont présents dans les zéolithes : ceux présents dans la structure (Framework Aluminium – FAL) et ceux induits par la présence d'aluminium à l'extérieur de la structure (Extra Framework Aluminium - EFAL) [62]. Les premiers sites ont une force plus élevée que les seconds. Les sites acides de Lewis peuvent être également créés suite à un traitement de déhydroxylation : au-dessus de $550^\circ C$, l'eau liée est désorbée, passant d'un acide de Bronsted en acide de Lewis [63].

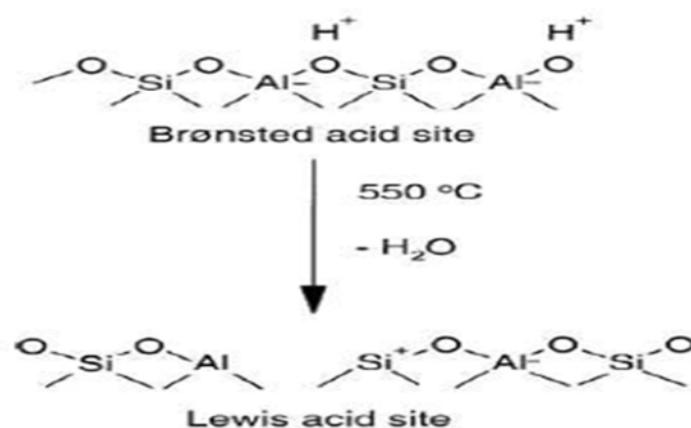


Figure (14) : Transformation des sites acide de Bronsted en site acide de Lewis à $550^\circ C$ de manière simplifiée [63]

Les acides de Lewis ont une influence directe sur les propriétés catalytiques des zéolithes. Ils peuvent agir avec une base de Lewis et peuvent polariser des liaisons de molécules réactives.

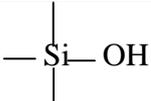
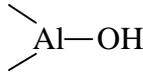
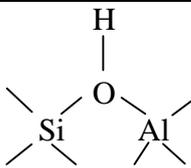
Les sites acides de Lewis peuvent également jouer le rôle d'accepteurs d'anions dans de nombreuses réactions [56].

c. Mise en évidence des fonctions acides par l'étude des groupements hydroxyle :

L'étude des groupements hydroxyle dans les zéolithes par Infra Rouge (IR) peut fournir des informations sur l'acidité. L'acidité de Bronsted des zéolithes provient pour l'essentiel des groupes hydroxyle pontés: $Al(OH) Si$. D'autres groupes hydroxyle sont toutefois présents, généralement créés par la désalumination des zéolithes au cours de leur pré traitement : groupes silanol, espèces aluminiques à l'extérieur de la structure, etc. Ces groupes hydroxyle présentent par fois une force acide suffisante pour catalyser certaines réactions

[53]. La force acide de Bronsted des groupements hydroxyle varie dans le sens suivant : $\text{Si} < \text{AlOH(II)} \ll \text{Al(OH) Si}$ [56].

Tableau (02) : Type de groupement OH rattaché à la structure de la zéolithe (issus de détectés par analyse FTIR des zéolithes [46 ,62])

Groupes assignés	Fréquence de vibration OH (cm ⁻¹)	Représentation schématique
Silanol terminal de la structure interne [Si]	3710-3740	
EFAL. Groupement OH [AlOH(II)]	3660-3680	
Groupes hydroxyle pontés [Al(OH) Si]	3610	
Liaison hydrogène des groupements OH	3300-3500	

Le pic à 3710-3740 cm⁻¹ est relié soit aux groupes silanol associés à des impuretés de silicates ou des groupes hydroxyle à l'extrémité de la structure zéolithique à la surface externe [64]. Le pic à 3660 cm⁻¹ est relatif à une liaison hydroxyle sur les EFAL [64,62].

Les bandes entre 3300 et 3500 cm⁻¹ correspondent à des liaisons hydrogènes liées aux groupes silanol. Elles sont présentes si la structure cristalline est défectueuse [46]. D'autres auteurs mentionnent qu'elles sont relatives à l'adsorption d'eau dans la structure.

d. Influence du traitement de désalumination sur l'acidité

Le traitement de dés alumination effectué sur les zéolithes pour les rendre hydrophobe, a un fort impact sur l'acidité de la zéolithe [46]. Plus il est poussé, plus la force acide de la zéolithe augmente, alors que le nombre de site acide diminue puisque la quantité d'aluminium décroît. De plus, le traitement de dés alumination peut modifier la coordination de l'aluminium, ce qui a une influence sur le nombre et la force des sites acides [52], et peut amener à la création d'EFAL. Lors d'un traitement de dés alumination, la concentration en site acide de Lewis chute à cause de la diminution des EFAL, puis par la disparition de l'aluminium dans la structure [62].

8. Domaines d'utilisation:

Les applications des zéolithes sont diverses et variées. Ainsi on peut citer des utilisations dans les domaines :

- de la pétrochimie : à des fins de craquage de molécules pour obtenir une bonne qualité de carburants ; de l'agriculture (bétail et culture) ;
- du médical : complément alimentaire contre la fièvre vitulaire des bovidés, ou encore accélérateur de cicatrisation de plaies ouvertes (blessures par armes) le produit commercialisé sous le nom de Quikclot est utilisé par les forces armées américaines et par les services de police ;
- de la voirie : l'apport de zéolithe dans la préparation de l'asphalte permet de garder un bon taux d'humidité et ainsi d'abaisser la température de chauffe de 30°C réduisant de ce fait l'énergie nécessaire. Nom commercial A sphaMin ;
- du bâtiment : utilisation pour la fabrication des ciments, largement utilisée en Chine ;
- des produits d'entretiens : les lessives contiennent des zéolithes pour leur pouvoir séquestrant, c'est ainsi environ 20% à 30% du marché mondial des zéolithes. On trouve aussi des zéolithes dans les litières pour animaux afin de retenir les odeurs [65].

8.1. Applications industriels selon leurs propriétés :

8.1.1. L'adsorption :

Les zéolithes en tant que solides poreux possèdent des propriétés d'adsorption spécifiques. La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux présentant des propriétés d'adsorption très sélective vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra être utilisé pour l'extraction et le stockage de ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes. Ainsi la zéolithe A, échangée au sodium, est utilisée pour éliminer CO₂ du gaz naturel. Son homologue contenant du potassium étant très hydrophile, est utilisée comme déshydratant. Enfin la zéolithe CaA, sélective pour l'adsorption des n-alcanes par rapport aux isomères branchés, est utilisée dans l'extraction des alcanes linéaires. Cela donne un exemple de la variété de propriétés que l'on peut obtenir à partir d'une seule structure. Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du pétrole. Par exemple, les procédés Parex, développé par Universal Oil Product, [66] et Eluxyl, développé par l'Institut Français du Pétrole [67], permettent tous deux d'extraire d'un mélange d'hydrocarbure de composition C₈,

le paraxylène. Enfin, des zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie de CO₂ libéré lors de la production de ciment.

8.1.2. Conductivité ionique :

Du a l'importance du gap des bandes d'énergie des zéolithes (de plusieurs eV), il n'y a que peu de conduction électrique en général. Par contre on peut rencontrer des conductions d'ions passant d'un site à un autre. La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence dans la charpente minérale d'espèce substituent partiellement les atomes de silicium. Les cations extra charpentes de la structure peuvent être échangés partiellement ou totalement ces divalentes ou trivalentes qui par d'autres cations par un processus réversible.

La principale application de ce phénomène est l'utilisation des matériaux zéolithiques en tant qu'adouçissant des eaux. Par exemple, la zéolithe A (ou LTA) est utilisée pour extraire des eaux usées de lessives, les ions calcium et magnésium. Les propriétés d'échangeurs ioniques sont aussi utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets comme le césium et le strontium, ou dans le traitement des eaux usées (NH₄⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ et Cu²⁺).

L'échange ionique est aussi utilisé pour modifier les propriétés du matériau. Cela permet l'introduction de sites acides via des protons utilisés dans les zéolithes cationiques en catalyse acide, ou de métaux de transition pour des utilisations en catalyse hétérogène.

Les interactions avec le fluide environnant peuvent alors causer des changements dans la conductivité ionique. Les capteurs utilisant cet effet pour une détection directe favorise soit les interactions dans le volume entier soit aux interfaces [68].

8.1.3. Activité catalytique :

Leur grande surface interne permet de remplacer un catalyseur synthétisé sous forme de poudre. L'adsorption de molécules sur la surface interne de la zéolithe modifie les propriétés de cette molécule, la rendant par fois plus réactive. Les zéolithes échangées avec des protons sont des catalyseurs acides particulièrement efficaces. Les catalyseurs zéolithiques présentent, en plus d'une activité catalytique importante, une forte sélectivité en raison de l'existence d'une sélectivité d'adsorption. Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique. La zéolithe Y est utilisée dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange. La Pt-mordénite et la Pt-ZSM-5 sont utilisées dans l'isomérisation des alcanes

linéaires en alcanes branchés et enfin la ZSM-5 est utilisée comme support des nano particules.

8.1. 4. Absorption :

Associées à des résonateurs à quartz (QCM), des micro-poutres ou des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) l'absorption de composés induit une modification de la masse des capteurs et donc de ses propriétés mécaniques [69].

Tableau(03):Principales applications des zéolites

Application	Type de zéolithe	Rôle
Détergence	Zéolithe A (LTA) et zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Régulateurs de pH

Références bibliographiques

- [1] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, (2001) .Elsevier Science.
- [2] C. Bearlocher, W.M. Meier, D. H. Olson , Atlas of zéolite Framework types, 5th revised Edition, Elsevier, 2001.
- [3] W. M. Meier and D. H. Olson. (1992). Atlas of zeolite structure types, Butterworth-Heinemann, Third revised edition. London.
- [4] E. M. Flanigen, Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam,
- [5] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc. (1982), 104, 1146.
- [6] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc. (1984) , 106, 6092.
- [7] A. I. Bortun, S. A. Khainakov, L. N. Bortun, D. M. Poojary, J. Rodriguez, J. R. Garcia, A. Clearfield, Chem. Mater. (1997), 9, 1805.
- [8] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong. (2001). Applied Physics A: Materials Science & Processing , 72, 619.
- [9] V. B. Kazansky, V. Y. Borovkov, A. Serich, H. G. Karge, Micropor. Mesopor. Mater. (1998), 22, 251.
- [10] T. Dueren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, (2004). Langmuir , 20, 2683.
- [11] S. Mintova, S. Mo, T. Bein, (2001). Chem. Mater, 13, 901.
- [12] A. R. Pradhan, S. Uppili, J. Shailaja, J. Sivaguru, V. Ramamurthy, Chem. Commun. (2002), 596.
- [13] A. Z. Ruiz, H. Li, G. Calzaferri, Angew. Chem. Int. Ed. (2006), 45, 5282.
- [14] M. Alvaro, E. Carbonell, P. Atienzar, H. Garcia, ChemPhysChem 2006, 7, 1996.
- [15] M. Tather, A. Erdem-Senatalar. (1999) Applied Thermal Engineering , 19, 1157.
- [16] J. Jaenchen, D. Ackermann, H. Stach, W. Broesicke. (2004) Solar Energy, 76, 339.
- [17] H. Chiku, M. Matsui, S. Murakami, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Sakaguchi. (2003) Analytical Biochemistry , 318, 80.
- [18] G. Cerri, M. de' Gennaro, M. C. Bonferoni, C. Caramella. (2004). Applied Clay Science , 27, 141.
- [19] C. Platas-Iglesias, L. Vander Elst, W. Zhou, R. N. Muller, C. F. G. C. Geraldes, T. Maschmeyer, J. A. Peters. (2002). Chemistry - A European Journal, 8, 5121.
- [20] K. Kubo, M. Ichikawa, K. Yoshikawa, Y. Koyama, T. Niidome, T. Yamaoka, S.-I. M. Nomura. (2003). Applied Physics Letters , 83, 2468.

- [21] S. Kesraoui-Ouki, C. R. Cheeseman, R. Perry. (1994). Chem. Tech. Biotech , 59, 121
- [22] W. Balmer, C. Bore, R. C. Régis. (2004) European Journal of Water Quality , 9, 29.
- [23] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson. (2001). Elsevier Science.
- [24] N. Zalfa. Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques. (2011).
- [25] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. Van Donk. (2011). Chem Cat Chem, 3, 67.
- [26] J. Pérez-Ramirez, C. H. Christensen, K. Egebal, C. H. Christensen, J. C. Groen, Chem. Soc. Rev. (2008). 37, 2530.
- [27] H. W. Kouwenhoven, B. de Koes. (2001). Stud. Surf.Sci. Catal, 137, 673.
- [28] K. Egebal, C. H. Christensen, M. Kustova, C. H. Christensen, (2008). Chem. Mater, 20, 946.
- [29] C. Baerlocher , W.M Meier , D. H Olson, Atlas of zéolite Framework types, 5th revised Edition, Elsevier, 2001.
- [30] F. direnzo. (2008). Direnzite; $[\text{NaK}_6\text{MgCa}_2(\text{Al}_{13}\text{Si}_{47}\text{O}_{120})36\text{H}_2\text{O}]$, a new zéolite from Massif Central (France): Description and Crystal structure, American mineralogist. 93, 95-102
- [31] members. aol.com /vebtz/zeolites .html
- [32] K. Djebli. Etude des caractéristiques structurales et optiques des nanoparticules de Zn Sencagees dans la zéolithe Y. 2011
- [33] D. M. Ruthven, (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley & Sons, New York
- [34] Ph. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin, (2005). Applications of Molecular Simulation in the Oil Gas Industry. Editions Technip, Paris
- [35] N. Gourine. Synthèse de catalyseurs et application dans l'isomérisation des xylènes
- [36] P. Hilaireau et al. (1982). Zeolites, 2, 69
- [37] C. Mirodatos, D. Marthomeuf, J. C. S. Chem. Comm. (1981). 39.
- [38] E. L. Wu et al. (1979). ZSM-5-type materials. Factors affecting crystal symmetry, J. Chem. Phys. 83, 2777 .
- [39] E. M. Flanigen et al, (1978). Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve, Nature 271, 512
- [40] M. Scott , Auerbach et al, Handbook of zeolithe science and technology, New York Basel Marcel Dekker, 1st and 2nd Ed 2001, 2003.

- [41] V. Bekkum, H. Flanigen, E. Jansen. (1991). *Introduction to zeolite science and practice, studies in surface science and catalysis*, Elsevier, 58.
- [42] C.S. Cundy, P.A. Cox, (2005) *The hydrothermal synthesis of zeolites, precursors, intermediates and mesoporous materials*, Elsevier, 82, 1-78.
- [43] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson. (2001). *Atlas of zeolite framework types*, 5th revised edition, Elsevier.
- [44] L. L. Murrell, R. A. Overbeek, Y. F. Chang, N. van der Puil, C. Yeh. (1999). *Method for Making Molecular Sieves and Novel Molecular Sieve Compositions*. US Patent no 6, 4-527.
- [45] *Présentation Zéolithe Le meilleur média filtrant*. 2010
- [46] J. Cejka, A. Corma, and S. Zones, 2010: *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reaction and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH and Company KGaA.
- [47] D.M. Ruthven. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*.
- [48] D.W. Breck (1974): *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*.
- [49] D.P.G. Serrano, J.A. Calleja, Botas, and F. J. Gutierrez (2004). *Adsorption and Hydrophobic Properties of Mesoporous MCM-41 and SBA-15 Materials for Volatile Organic Compound Removal*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7010–7018.
- [50] C.K.W. Meininghaus, and R. Prins. (2000). *Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35-36, 349–365.
- [51] A. Zoulalian. (2006). *Particules poreuses interactives - Interactions physiques d'adsorption*. *Techniques de l'ingénieur*, Techniques de l'ingénieur ed.
- [52] E. Garrone, and F. Fajula, (2008). *Acidity and Basicity of Ordered Silica-based Mesoporous Materials*. Springer Berlin / Heidelberg, 213-267.
- [53] M. Guisnet, and F. Ribeiro. (2006) *Les zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse*.
- [54] V. Santos, *Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques*. 2008.
- [55] A. Corma. (2003). *State of the art and future challenges of zeolites as catalysts*. *Journal of Catalysis*, 216, 298-312.
- [56] A. Auroux, and J. Weitkamp. (2008). *Acidity and Basicity*. Springer.
- [57] A. S. Araujo, V. J. Fernandes Jr, G. J. T. Fernandes, *J. Thermal Anal.* (1997). 49, 567
- [58] R. Carvajal, P.J. Chu, J. H. Lunsford, *J. Catal.* (1990). 125, 131
- [59] V. J. Rao, D. L. Perlstein, R. J. Robbins, P. H. Lakshminarasimhan, H. M. Kao, C. P. Grey, V. Ramamurthy, *Chem. Commun.* (1998), 2, 269
- [60] R. Szostak, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1991), 58, 153
- [61] M. H. W. Sonnemans, C. D. Heijer, M. Crocker, *J. Phys. Chem.* (1993), 97, 440

- [62] J.P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, and M. Guisnet. (2005) Dealumination of HBEA zeolite by steaming and acid leaching: distribution of the various aluminic species and identification of the hydroxyl groups. *Comptes Rendus Chimie*, 8, 399-410.
- [63] M. Stocker. (2005). Gas phase catalysis by zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 257- 292.
- [64] X.Z. Jiang. (1997). In situ ftir studies of extra framework aluminum bound methoxy species in HZSM- 5 zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 121, 63-68.
- [65] S. Tetin. (2009). Microcapteurs chimiques à base de micropoutres en silicium modifiées à l'aide de matériaux inorganiques microporeux. 58, 59
- [66] K.R. Reddy , V. Ramaswamy , R. Kumar , A.V. Ramaswamy. (1994). *Zeolites*, 14, 326.
- [67] R. Kumar , K.R. Reddy. (1994). *Microporous Materials*, 3, 195.
- [68] S.L. Rock. (1993). *Zeolite market* , 9 ème G.F.Z.
- [69] A. Dyer .(1988). *An introduction to zeolite molecular sieves*, John Wiley and Sons Ltd, Bath Press, Bath.



Chapitre II:
Généralités sur les argiles



1. Introduction :

Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires. Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux, auxquels viennent s'associer des minéraux allogènes (Quartz, feldspaths, micas, minéraux lourds) ou authigènes (anatase, sulfates, etc...). Les minéraux argileux commencent seulement à être bien connus ; c'est les résultats des progrès techniques, en particulier des méthodes : analyses thermiques différentielles et surtout les rayons X, permettant de déterminer la structure des minéraux. La disposition des atomes dans les feuillets élémentaires des minéraux argileux est la seule base possible d'une classification [1]. Dans les ouvrages de référence, différentes définitions d'argile sont proposées. Par exemple, Eslinger&Peaver définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Par contre, Weaver regroupe tous les minéraux phyllo silicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils " pour éviter les confusions [2]. Les propriétés minéralogiques et physico-chimiques des argiles suscitent un intérêt particulier dans beaucoup d'applications dont le traitement des eaux, peinture, barrière pour les polluants, adsorbant, catalyseur, etc. (Grim ; Moore et Reynolds ; Bergaya et Lagaly). L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, leur bas coût, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter foliaires. Le comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant (Brigatti et al; Bereket et al; Auboiroux) explique les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau [3]. Les argiles jouent alors divers rôles par leurs propriétés physico-chimiques particulières; par leurs charges négatives, elles fixent les cations sous la forme échangeable; avec la matière organique elles contribuent à une organisation structurale favorable à la circulation de l'eau et de l'air; par leur capacité d'absorber de l'eau entre les feuillets (Argiles gonflantes). Toutes ces propriétés font de l'argile un matériau d'une qualité exceptionnelle [4]. Plusieurs travaux antérieurs à travers le monde ont montré que des minéraux argileux de smectite, de montmorillonite, de bentonite, d'Illite, de vermiculite, de Kaolinite ou encore de sépiolite ont des capacités d'adsorption des métaux lourds dans les effluents et les eaux contaminées. Récemment, des études conduites sur des mélanges d'argiles naturelles ont montré leur efficacité pour l'élimination de certains ions dans des solutions aqueuses synthétiques. Le paramètre le plus important, contrôlant l'adsorption des métaux lourds relevé dans la littérature est le pH [5].

2. Définition de l'argile :

Il n'existe pas de définition unique du terme "argile". Le mot "argile" en globe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue ou le pédologue considèrent comme " argile " tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quel que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage.... Ainsi, dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais clays and clay minerals) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [6] La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [7]. Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [8].

L'Association Internationale Pour l'étude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [9]. En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllo silicates. Toute fois une définition plus minéralogique et consistante à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllo silicates existe également : dans cette définition-là, certains composés que nous considérons comme des argiles (comme le talc par exemple) ne sont pas forcément considérées par tous les minéralogistes comme des argiles.

2.1. Modification des argiles :

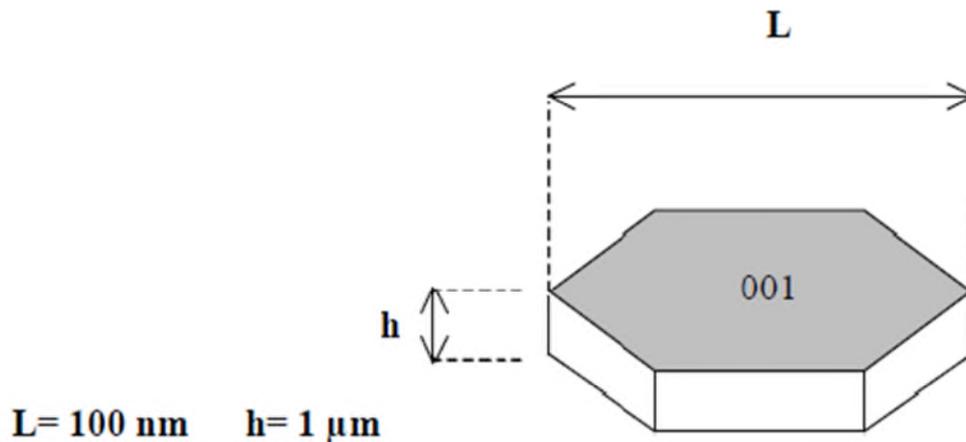
Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés (surfaces spécifiques capacité d'absorption d'échange, gonflement. etc.). Afin d'améliorer ces propriétés, plusieurs méthodes ont été proposées.

2.2. Activation des argiles :

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

2.3. Description de l'adsorption de surface d'argile :

D'une façon générale, les cristaux d'argile peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces (figure 15) : les faces basales (plans (001)) et les faces latérales (plans (hk0)). Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales.



Figure(15) : Structure d'une plaquette de kaolinite[10]

La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau dans la mesure où les surfaces peuvent réagir avec les ions présents : c'est ce qui est appelé l'adsorption [11], en l'absence, bien entendu, d'accumulation de matière (ou formation de précipité) à l'interface liquide-solide. De manière classique, on admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile [12].

3. Structure cristalline des phyllo silicates :

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [13]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques (figure 16)

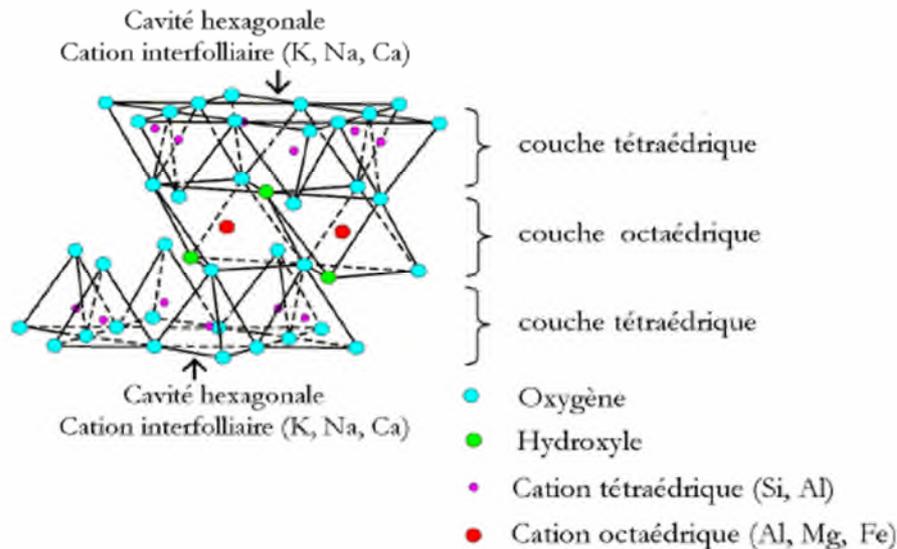


Figure (16) : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [14]

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O_2^- et OH^- [15]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O_2^- et OH^-) et tétraédriques O_2^- . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires (tétraédrique et octaédrique) peuvent venir se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Ces éléments s'organisent de façon plane pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée di- octaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure est dite tri octaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} , ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [16].

4. Classification des argiles:

4.1. Classification selon la structure chimique:

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [17].

- **Minéraux à 7 Å** : Appelés également série 1.1 ou famille du kaolin .ils sont formés d'un empilement de couches tétraédriques SiO_4 et de couches octaédriques ($Al(OH)_6$).
- **Minéraux à 10 Å** : constitués d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques. Ils appartiennent à la famille des smectites et des micas.

- **Minéraux à 14 Å** : En plus de la composition du minéraux de type 10 Å, il comporte une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace inter foliaire, cette dernière peut être de type brucite ou gibbsite. Les valeurs 7, 10, 14 Å sont les épaisseurs qui comprennent les feuillets élémentaires et les espaces inter foliaires, cette classification est couramment utilisée [18, 19].
- **Minéraux inter stratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllo silicates [20].

Tableau (04) : Classification des phyllo silicates 1 :1 et 2:1 [21]

Feuillet	Charge par maille	Diocétaédriques	Ttioctétaédriques
1 :1	0	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$	Antigorite $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$
	#0		Berthierines $(Si_{14x})(Mg^{+2}_{6x}M^{3+}_x)O_{10}(OH)_8$
	#0	Pyrophyllite $(Si_8)(Al_4)O_{20}(OH)_4$	Tac $(Si_{14})(Mg_6)O_{20}(OH)_4$
2 :1		SMECTITES	
	0.4 à 1.2	Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4M_y^+$	Hectorite $(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4M_y^+$
		Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4O_{20}(OH)_4M_x^+$	Saponite $(Si_{8-x}Al)(Mg_6)O_{20}(OH)_4M_x^+$
	1.2 à 1.8	Illites $(Si_{8-x}Al_x)(Al_4)_yM^{2+}_yO_{20}(OH)_4K^{x-y}$	Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^3_y)O_{20}(OH)_4K^{x-y}$
	2	MICAS	
		Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2K^+_2$	Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2K^+_2$
4	Margarite $(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$	Clintonite $(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$	

4.2. Classification selon la couleur:

Les argiles ne sont pas identifiées par leur couleur. Une couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argiles, la couleur verte par exemple est retrouvée chez la montmorillonite, l'illite ou encore la chlorite,... La variation de couleur constatée est fonction de la concentration en oxyde de fer [22].

a) Verte: Les argiles vertes présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les montmorillonites, les illites et les smectites.

b) Blanche: Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. Leur formation n'a donc pas été perturbée, elle a été uniforme. On retrouve le plus souvent des kaolinites mais également des smectites [23].

c) Rose: Ces roches argileuses ne sont pas retrouvées au naturel, telles quelles. Il s'agit d'un mélange d'argile rouge et d'argile blanche. Ce mélange a pour but d'augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile blanche tout en diminuant la concentration en fer de l'argile rouge [24].

d) Rouge: Généralement des illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer [25]. Très reminéralisantes, elles sont idéales en usage externe pour les peaux irritées, fatiguées ou ternes qu'elles adoucissent et purifient.

e) Jaune: Ces illites riches en oxyde de fer et magnésie [25] vont apaiser de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et tonifier la peau. Appliquées en masques, la peau et les cheveux normaux l'apprécient tout particulièrement.

5. Propriétés des minéraux argileux:

Les argiles présentent des propriétés très importantes aux applications industrielles multiples. On peut citer : une grande surface spécifique, la capacité d'hydratation, des charges de surface, un comportement colloïdal, une capacité d'échange cationiques CEC.

Les propriétés de surface des argiles dépendent largement de leurs structure et texture. Les cristaux individuels (minéraux des argiles) sont généralement associés en formant suivant Le nombre d'association et leurs organisation, des quasi-cristaux particules, ou agrégats (figure 17), l'organisation ordonné ou désordonné des cristaux d'argile, des particules, et des agrégats, va contraindre l'accessibilité aux sites réactifs de surface [26] .

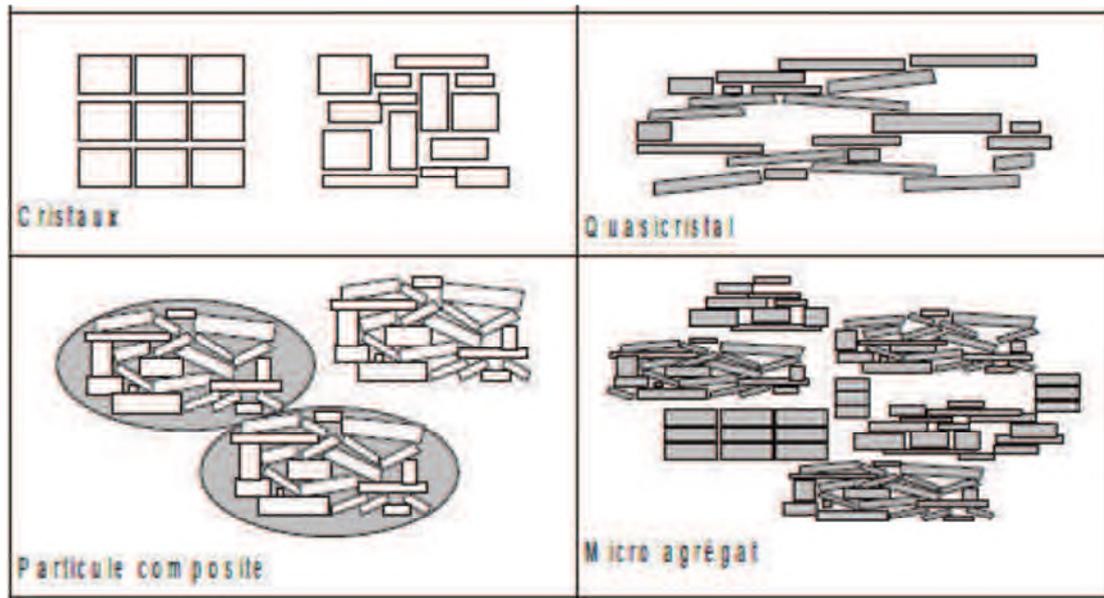


Figure (17) : Structure et texture des argiles [26].

5.1. Surface spécifique :

La surface spécifique (S_s) appelée aussi « aire massique » représente la surface totale par unité de masse et on l'exprime généralement en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Les argiles sont définies depuis le XIX siècle comme des minéraux de petite taille. Ces minéraux ne sont donc pas identifiables au microscope optique. En fait, la majorité des argiles ont des caractéristiques communes, ce qui justifie à posteriori la définition. La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [27].

La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire [28].

Le tableau (05) donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. Les smectites ont les surfaces totales maximales. L'ordre décroissant des surfaces totales par type d'argile est : smectites > vermiculites >>> illites > kaolinites=chlorites [29].

Tableau (05) : Valeurs de la surface spécifique des grandes familles argileuses. Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	Inférieur à 1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

5.2. Hydratation :

Le degré d'hydratation varie en famille de minéraux argileux à une autre [27]. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (figure 18). Cette eau modifie la dimension de feuillets en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes (« swelling clays »). Les smectites, vermiculites les minéraux inters stratifiés composées de feuillets de type smectite ou vermiculite, présentent des capacités d'expansion de vapeur. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de molécule d'eau.

Selon l'hydratation, une couche d'eau 0,25 ou 05,2 nm d'épaisseur se développe au sien des minéraux gonflants. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95 %. Notons que les argiles fibreuses contiennent de l'eau adsorbée mais n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement. Dans un climat à saisons contrastées, la présence de smectites conduit à une déstructuration du sol (e.g, vertisols) : en été les smectites gonflent, en hiver les smectites se déshydratent et entraînent la formation de larges fissures.

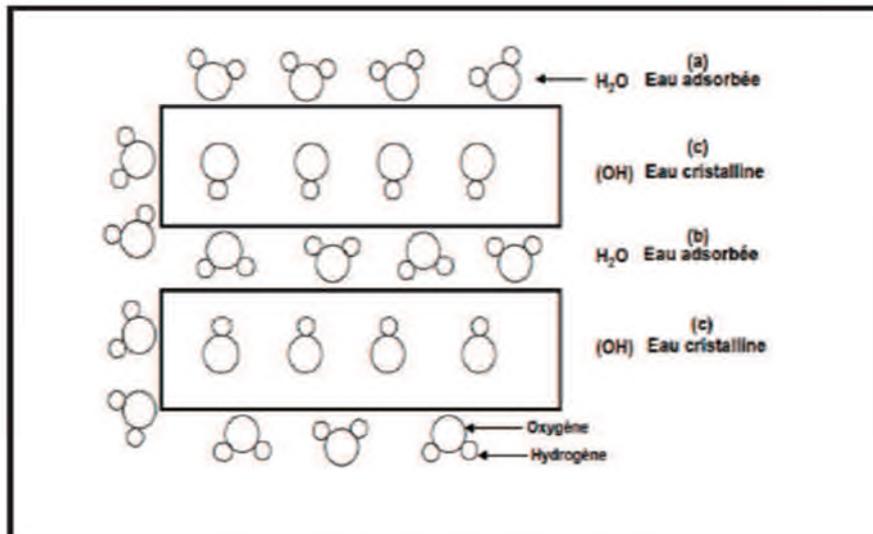


Figure (18) : Localisation de l'eau dans les particules argileuse [29], (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface de la particule d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace inter foliaire, (c) eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par d'hydroxylation forme des molécules d'eau.

5.3. Propriétés colloïdales -charge de surface :

Le terme colloïde s'applique aux systèmes contenant au moins deux composants, dans lequel l'un dispersé dans l'autre, et celui qui est dispersé est constitué des particules plus au moins grandes. Ces systèmes possèdent certaines propriétés caractéristiques qui sont liées à la taille de la particule dispersée. Les colloïdes sont des particules dont la taille est comprise entre 1 μ m. Ces particules peuvent être dispersées dans différentes phases (phase solide, liquide ou gaz) pour former une suspension colloïdale. Dans le cas présent, les argiles peuvent être considérées comme des semi-colloïdes car leurs cristaux ou particules ont des épaisseurs de l'ordre du nm, et de l'ordre du μ m selon les autres dimensions. Les argiles peuvent former des suspensions plus ou moins stables lorsqu'elles sont plongées dans un milieu liquide à savoir l'eau. Les particules argileuses développent deux types de charges de surface, pour rappel :

(1) une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'ocaèdre), de signe négatif.

(2) une charge de surface liée à l'hydrolyse de liens compus Si-O et Al-OH en bordure de feuillet. A faible pH, l'argile se caractérisé par une capacité d'échange anionique : H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A pH élevé, une capacité d'échange cationique (CEC) se développé : Les OH^- se lient d'avantage que H^+ et une charge

négative se développe. A l'équilibre ou « au point de charge zero »(PCN), il n'existe pas de capacité d'échange.

5.4. Capacité d'échange cationique CEC:

La capacité d'échange ionique dans les argiles est due à deux phénomènes principaux [30].

5.4.1. La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) :

La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite.

Pour cette argile [31], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

5.4.2. Les phénomènes de bordure (CEC externe) :

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées.

Pour compenser ces valences, des molécules à l'apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces dernières peuvent être échangées avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite.

Tableau (06) : Capacité d'échanges des ions des minéraux argileux

Type d'argiles	Capacité d'échange en méq /100g	
	Cations	Anions
Kaolinite	3-10	7-13
Halloysite 2H ₂ O	5-10	
Halloysite 4H ₂ O	10-40	
Montmorillonite	80-50	21-31
Illite	10-40	
Vermiculite	100-150	4
Chlorite	10-40	
Sépiolite-Attapuligite	20-30	

5.5. Comportement thermique des argiles:

Les argiles durcissent après cuisson, au contact de la chaleur qui induit un départ de l'eau qu'elles contiennent. Cependant, on distingue plusieurs types d'eau dans les argiles :

- l'eau de surface : c'est adsorbée à la surface externe a la particule ; deux couches d'eau, par fois trois, pour pressions partielles de vapeur de l'eau élevées, sont ainsi physisorbées [32]. Cette eau s'évapore à des températures inferieurs à 200C°.
- l'eau inter foliaire : c'est l'eau qui se trouve dans l'espace inter foliaire, entre les feuillets des argiles ; elle est plus ou moins liée suivant qu'elle solvate ou non les cations compensateurs de charge ; le départ de cette eau s'effectue entre 200C° et 500C°.
- l'eau de structure : cette eau est obtenu par dés hydroxylation des feuillets. Ces dés hydroxylation s'effectuent à une température caractéristique de l'argile considérée. En effet, la kaolinite se dés hydrxyle entre 450C° et 500C° (à la pression atmosphérique), alors que le talc se dés hydroxyle à 850 C°[33].

6. Kaolin :

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques comme dans le cas du kaolin, sous l'influence de processus physique et chimique impliquant les eaux de la surface de l'écorce terrestre. Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silico- alumineux phylliteux, la phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ou l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ (avec $n = 4$).

6.1. Structure de la kaolinite:

La kaolinite est constituée d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre SiO_4 dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres, et leurs sommets pointent dans la même direction. La couche octaédrique est formée par des octaèdres d' $AlO_2(O_4)_4$, L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite [34, 35].

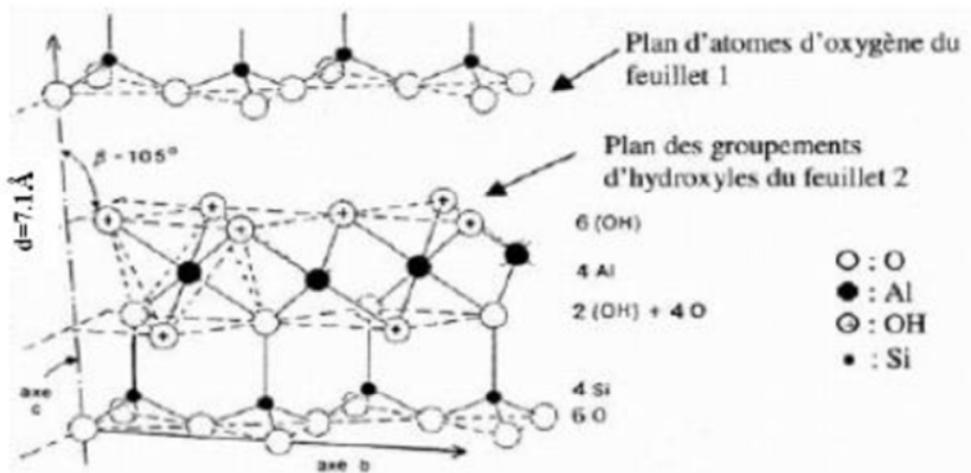


Figure (19): Structure de la kaolinite.

6.2. Composition chimique de la kaolinite:

La composition chimique de la kaolinite est regroupée dans le tableau (07) :

Tableau (07) : Composition chimique de kaolinite [36].

Groupe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	MnO	Perte au feu
Kaolinite	45.48- 40.46	37.3- 40.46	0.06- 0.77	Trace 0.17	Trace 0.42	Trace 0.05	13-14.16

6.3. Propriétés cristallines :

Le tableau (08) rassemble les propriétés cristallines et les variétés cristallographiques de la famille du kaolin :

Tableau (08) : Propriétés cristallines et variétés cristallographiques des kaolins [37].

Variété cristallographiques des kaolinites	a(A°)	b(A°)	c(A°)	α(°)	β(°)	γ(°)
Kaolinite triclinique	5.16	8.94	7.38	91.8°	104.5°	90°
Dickite monoclinique	5.15	8.96	14.45	96°		
Nacrite monoclinique	5.15	8.96	43	90.20°		

6.4. Propriétés physico-chimiques:

La kaolinite se caractérise par plusieurs propriétés physico-chimiques qui la différencient des autres groupes des kaolins. Le tableau 9 représente quelques propriétés physico-chimiques de kaolinite :

Tableau(09) : Propriétés physico-chimiques de la kaolinite [36].

Densité	Dureté	Masse molaire (g /mol)	Surface spécifique (m ² /g)
2.4 – 2.65	2 – 2.5	258	10 – 22

6.5. Domaines d'application des kaolins:

Les applications industrielles du kaolin sont nombreuses [38- 40]. Parmi les industries qui utilisent les kaolins sont l'industrie papetière, l'industrie céramique et le domaine pharmaceutique.

Références bibliographiques

- [1] A. Vatan .(2000).Ophrys. Manuel de sédimentologie. Paris.1.
- [2] M. Erdemoglu , S. Erdemoglu , F. Sayilkan , M. Akarsud , S. Sener , H. Sayilkan .(2004).App. Clay Sci. 27 ,41.
- [3] M. Gourouza , A. Zanguina , I. Natatou , A. Boos , Rev. CAMES(2013). Sciences Struct. Mat. 1, 29.
- [4] D. Touhtouh , E.M. Elfaleh , Y. J. Moujahid .(2014). Mater. Environ. Sci. 5 (S2) .2535.
- [5] B. Sorgho , S. Paré , B. Guel , L. Zerbo , K. Traoré , I. Persson , J. Soc.(2011). Ouest-Afr. Chim.31,50.
- [6] A. Meunier. (2003).clays, ce livre est la traduction du travail original (Argiles) publié par série Geoscience.édition scientifique GB. Collaboration avec société géologique de France. France .
- [7] G .Agricola. De Natura Fossilium.
- [8] S.Guggenheim, R.T.Martin.(1995). Clays.clay.Miner, 43,255
- [9] S.W.Bailey,(1980). Clays.clay.Miner, 28,73.
- [10] Y. Deng , G.N. White . et J.B. Dixon . (2002). Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite", Journal of Colloid and Interface Science, 250, 379-393.
- [11] A. Decarreau . (1990). (Ouvrage collectif sous la direction de), "Matériaux argileux : structure, propriétés et application, société Française de minéralogie et cristallographie . Paris. 8-21.
- [12] J.M. Triat. (1994). Origine de quelque dénomination d'argiles, Laboratoires Beaufour, paris, 60.
- [13] L. Le Pluart. (2002). Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon."Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle de interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux
- [14] P.E Luckham , et S. Rossi (1999). Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Advances in Colloid and Interface Science ,82, 43-92.
- [15] S. Caillère, S. Hénin . and M. Rautureau (1982). Minéralogie des argiles."Masson, Tomes 1,2,184 - 189.

- [16] Abdellahi Ely.(2010). Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application autraitement des eaux, 10 -11
- [17]P.E. Luckham, et S. Rossi. (1999). Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92.
- [18] N. Jozja. (2003). Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'unebentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur laperméabilité "
- [19]J.M. Triat . (1994). Origine de quelque dénomination d'argiles, Laboratoires Beaufour,paris,60.
- [20]N. Kafi .(2013). Traitement des eaux usées de Touggourt par l'argile de Bildet Omar.
- [21]N. Jozja,(2003). thèse doctorat Université orleans.
- [22] F. Villieras. (2008). Argiles : histoire d'avenir, éditions Récréateurs, dépôt légal .
- [23]D. Merabet,, H. Belkacemi.2003). Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie), Annales de Chimie Science des Matériaux , No longer published by Elsevier, 28, 61-83
- [24]N. Cousin. (2013). Argile, éditions Eyrolles, dépôt légal .
- [25]P. Ségalen.(1969). Contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxydes de la zone intertropicale : sols jaunes et sols rouges. Cah. Orstom, Sér. Pédol, 7,225-236.
- [26] F. Elsass. (2005). Minéralogie des argiles de sols : structure, altération, réactivité. Mémoire, d'habilitation à diriger les recherches. Université Louis Pasteur, Strasbourg, 137
- [27] P.H. Nadeau , U.K Patent .(1985). Natural Resources Développent Corporation. London.
- [28]B. Velde .(1995) . composition and minéralogie of Clay minerals, in Velde B, ed, Origin and mineralogy of Clays : New York, Springer – Verlag, 8-42
- [29]E.V. Eslineger, D.R. Peaver .(1988). Clay minéral for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paléontologiste and mineralogists , Tulsa, USA.
- [30] R. Glaeser. (1953). Complexes organo – argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI.
- [31] S. Caillère , S. Hénin ,M. Rautureau. (1982). Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2 Paris : Masson.
- [32]G.M. Davies , N.A Seaton . (1999). développement and validation of pore structure model for adsorption in activated carbones , Langmuir, 15, 6263.

- [33] N. Abidi . Interaction argiles naturelles-effluents teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants.2005
- [34]C.Y. Chen .G.S. Lan .W.H. Tuan . Ceram. (2000). Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina Journal of the European Ceramic Society.
- [35] H. Gaboriau . (1991). Thèse de Doctorat, Université d'Orléans France. Inter stratifiés Smectite-Kaolinite. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie.
- [36]M.R. Boudchicha. (2010). Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite.Université El-HadjLakhder – Batna .3-14,
- [37]H.M.Chichouche. Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimique des ciments. 2006
- [38] H. Chambley . (1989). Clay sedimentology. Edition Springer Verlag.
- [39] A. Decarreau . (1990). Matériaux argileux. Structures, propriétés et applications.La société française de minéralogie et de cristallographie, Paris.
- [40] C. Bich . Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin ;Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique .2008



Chapitre III:
Procédé expérimental
et
techniques de caractérisation



1. Matériels et méthodes :

1.1. Produits et réactifs utilisés :

1.1.1. Matières premières :

Les matériaux retenus pour réaliser cette synthèse sont deux minéraux naturels, dont le premier est un kaolin provenant de l'est algérien alors que le deuxième est une argile locale provenant d'un gisement situé à une dizaine de Km de la ville de Tiaret, et des produits chimiques disponibles commercialement sans purification préalable, ils sont présentés dans le tableau. Nous avons utilisé de l'eau distillée comme solvant dans la préparation des échantillons.

Tableau (10): Composition chimique de l'argile.

Composants	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	SO₃	K₂O	Na₂O	PF
(%)	44,23	10,75	4,31	16,58	2,68	0,24	1,75	0,46	18,08

L'argile locale renferme outre la kaolinite une phase argileuse composée d'illite et de chlorite, une phase micacée, du quartz et des feldspaths potassique et sodique.

Tableau(11): Composition minéralogique de l'argile locale.

Minéraux	Quartz	Calcite	Dolomite	Feldspath	Sederite	Kaolinite	Illite	Chlorite
(%)	26,33	28,00	06,75	01,66	04,17	16,92	11,76	04,42

Les kaolins sont des matières premières argileuses naturelles qui sont généralement des mélanges hétérogènes de minéraux accompagnants la kaolinite autant que minéral majoritaire.

Le kaolin est une roche composée essentiellement de kaolinite, résultant de la décomposition des granites et des feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale. La kaolinite est une argile TO di octaédrique dont le cation octaédrique est l'aluminium. Elle a pour formule $Si_2Al_2O_5(OH)_4$.

Tableau (12):Composition chimique de kaolin.

Composants	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Perte au feu
(%)	43.82	36.90	0.20	0.025	0.030	0.23	18.51

Le kaolin renferme de la kaolinite de l'halloysite, de la muscovite, du quartz, du gypse, de la calcite et de la todorokite (phase contenant du manganèse de formule chimique développée

1.1. 2. Réactifs :

Afin de préparer nos échantillons, nous avons utilisé des produits chimiques disponibles comme racialement sans purification préalable, ils sont présentés dans le tableau (13) Nous avons utilisé de l'eau distillée comme solvant dans la préparation des échantillons.

Tableau (13) : Liste des réactifs utilisés.

Produits	Symbole chimique	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Nature
Acide chlorhydrique	HCl	36,46 g/mol	ORGANICS	Liquide
Hydroxyde de sodium	NaOH	40 g/mol	PA	Poudre

1.2. Les techniques de caractérisation :

Afin d'identifier et de parfaire la synthèse de tous les matériaux solides microporeux ou méso poreux, il est nécessaire de les caractériser par des méthodes et des techniques appropriées. Ces techniques d'études des matériaux permettent de maîtriser et contrôler parfaitement la structure cristalline et les propriétés texturales (taille des pores, surface, volume de microporeux et méso poreux). Dans notre travail, nous avons utilisé les techniques suivantes:

1.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Cette technique permet la détermination du taux d'hydratation et de la grandeur dite perte au feu de tels matériaux. Un autre type d'analyse thermique plus performant consiste à l'analyse thermo différentielle qui permet de mettre en évidence le comportement physique et chimique du matériau sous l'effet de la chaleur [1].

- **Principe :**

Le principe consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température [2].

1.2.2. La calorimétrie différentielle à balayage DSC :

La DSC (Differential Scanning Calorimetry en anglais) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux.

- **Principe :**

Calorimétrie différentielle par balayage de température ou DSC [3].Lorsqu'une transformation de l'échantillon intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. Une température différentielle est donc enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps. Ces variations de température peuvent être endo-énergétique lorsque l'échantillon reçoit de la chaleur ou exo-énergétiques lorsqu'il en cède [4].

1.2.3. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [5] Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [6,7]. Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

- **Principe :**

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement, et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est

importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction. L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde [8] :

$$n\lambda = 2d.\sin\theta$$

Avec:

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé;

θ : l'angle de réflexion;

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille;

n : l'ordre de réflexion.

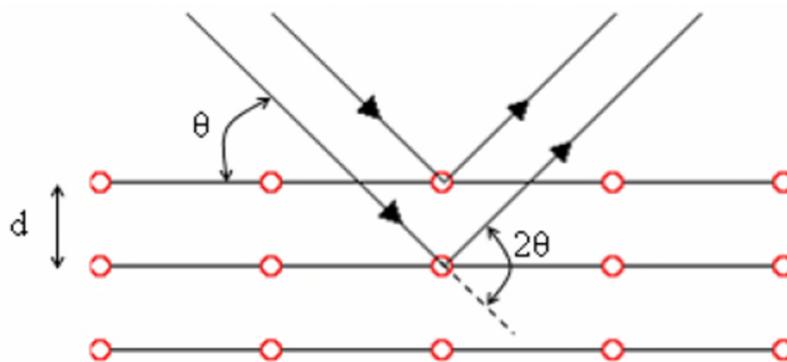


Figure (20) : Loi de Bragg

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. L'utilisation de la diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites. La détermination de la taille des cristallites repose sur l'élargissement des raies de diffraction. Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites. Mais l'élargissement des raies de diffraction dépend aussi des imperfections du réseau cristallographique (défauts, contraintes...) et de l'appareillage utilisé. La formule de Scherrer est très souvent utilisée pour déterminer la taille des cristallites

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon.\cos\theta}$$

t: taille du cristallite dans la direction [hkl] (m)

λ : longueur d'onde de l'onde incidente (m)

ε : largeur intégrale du pic de diffraction [hkl] corrigé de l'élargissement instrumental (radian)

θ : angle de diffraction (degré)

En pratique, on utilise souvent la largeur à mi-hauteur H du pic. La formule utilisée est:

$$t = \frac{k\lambda}{H \cdot \cos\theta}$$

H : largeur à mi-hauteur du pic corrigé de l'élargissement instrumental

k: rapport entre largeur à mi-hauteur et largeur intégrale pour un profil de pic «typique».

On utilise souvent la valeur arrondie $k=0,9$.

1.2.4. Spectroscopie d'infrarouge (IR) :

Dans cette étude, la spectrométrie IR est utilisée de façon complémentaire aux autres méthodes de caractérisations comme outil d'analyse minéralogique. Par exemple la diffraction des rayons X, sur un matériau argileux, permet de déterminer la nature des phases cristallisées. Les phases amorphes ou mal cristallisées ne sont pas observables par cette méthode. La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié [9].

- **Principe :**

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

- proche infrarouge: $\lambda = 0,8$ à $2,5\mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})

- moyen infrarouge: $\lambda = 2,5$ à $25\mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1})

- lointain infrarouge: $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}) [09].



Figure (21): Spectromètre Infrarouge utilisé.

1.2.5. Spectrométrie Raman :

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline [10].

- **Principe :**

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration. En Raman, l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel » (figure 22). Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [11] :

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.

- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

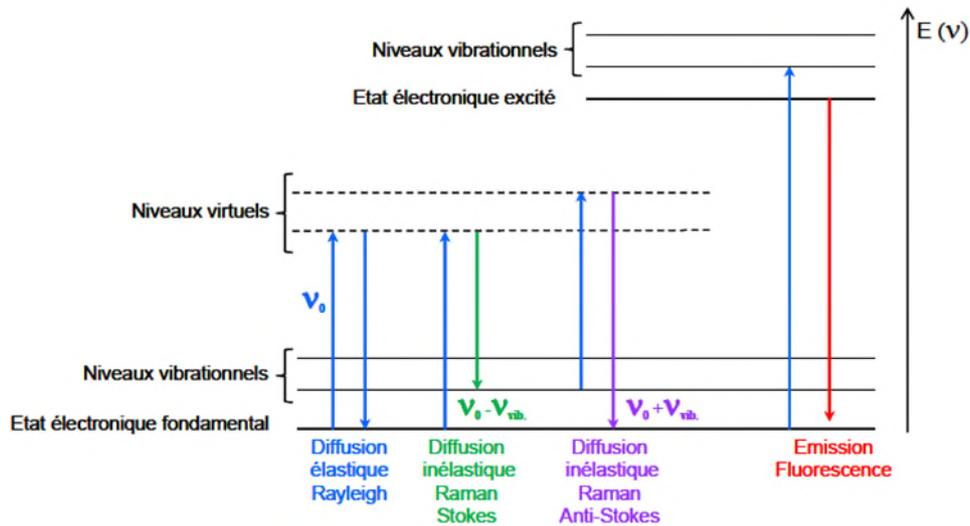


Figure (22) : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysé



Figure (23) : Spectromètre de Raman.

1.3. Préparation de l'échantillon argileux:

L'échantillon minéral brute, qui provient du gisement est composé en plus des phases argileuses principales, d'impuretés qu'il est préférable d'éliminer par ce qu'elles ont un effet très mauvais sur la qualité des produits de synthèse. Parmi elles, se trouvent de la silice libre, du quartz, de la cristobalite et une certaine quantité d'oxydes dont ceux du fer. Donc un traitement préliminaire de l'argile s'impose afin de la débarrasser de toutes ces phases secondaires. Les étapes de ce traitement sont réalisées comme suit:

1.3.1. Broyage et tamisage:

Le matériau à l'état brute a été récupéré du gisement sous forme de gros morceaux, donc il était nécessaire de procéder tout d'abord à un concassage afin de réduire la taille un petit peu. A l'issue du concassage, la poudre a été séchée dans une étuve puis finement broyée à l'aide de mortier traditionnel (figure 24). Ensuite la poudre a été tamisée à travers un tamis d'ouverture de 1 μm (figure 24).



Figure(24) : Mortier (gauche) et tamis (droite) utilisés

1.3.2. Extraction de la fraction argileuse

1.3.2.1. Mise en suspension

A la fin de l'opération du broyage-tamisage, une masse de 50 g (figure 25) de l'argile est mise en suspension dans 5 L de l'eau distillée. La suspension est rigoureusement agitée pendant 5 heures (figure 26).



Figure (25): Poudre argileuse



Figure (26): Suspension argileuse

1.3.2. 2. Séparation de la fraction argileuse par sédimentation:

- **Principe - la loi de Stokes :**

L'extraction de la fraction argileuse à partir d'une suspension dans l'eau est basée sur la loi de Stokes. Pour une particule sphérique on a :

$$v = (2 r^2 g \Delta\rho) / (9 \eta) \quad (1)$$

v : étant la vitesse de sédimentation dans l'eau ($m s^{-1}$);

r : étant le rayon de la particule (m);

g : valant $9.81 m.s^{-2}$;

$\Delta\rho$: est la différence entre la masse volumique des minéraux et celle de l'eau ($kg m^{-3}$)

η : est la viscosité dynamique de l'eau (0,001 SI unit)

Cette loi est une approximation dans son application aux minéraux argileux car les particules argileuses ne sont pas sphériques mais de forme aplatie ce qui retarde leur chute. D'autre part, les particules argileuses chargées négativement et les cations en solution se repoussent mutuellement ce qui perturbe d'autant la loi de Stokes et retarde leur chute. De plus, les caractéristiques du milieu (densité et viscosité) sont modifiées par la présence d'argiles en suspension. En définitive, on opère plus une séparation de phase qu'une réelle séparation granulométrique. L'expérience montre qu'en prélevant la fraction de la suspension qui correspond à une granulométrie théorique $< 2 \mu m$ on élimine la plus grande partie des minéraux non argileux qui ont une morphologie plus proche de la sphère et une densité supérieure aux minéraux argileux (quartz, feldspaths, minéraux lourds, ...) La séparation est

d'autant meilleure que la suspension est plus diluée. On est cependant limité dans la dilution par la nécessité de récupérer une quantité suffisante d'argile sans opérer sur des volumes de suspension trop grands.

1.3.2.3 Extraction de la fraction <2 μm :

On laisse reposer les suspensions dans des éprouvettes de 1L sur table stable pendant 20 heures ce qui correspond à la sédimentation des particules <2 μm . Après quoi on prélève les 200 cm^3 supérieurs de la suspension (mesuré à partir de la surface du liquide) par pipetage (figure 27).



Figure (27) : Etape de sédimentation

Enfin, la fraction argileuse est récupérée (figure 28) par évaporation de l'eau et séchage à l'étuve, un broyage fin est fortement recommandé avant toute utilisation car l'argile peut former des agglomérats et sa dispersion en solution ainsi que sa caractérisation deviennent difficiles.



Figure(28) : Fraction argileuse obtenue après sédimentation

2. Traitement par HCl :

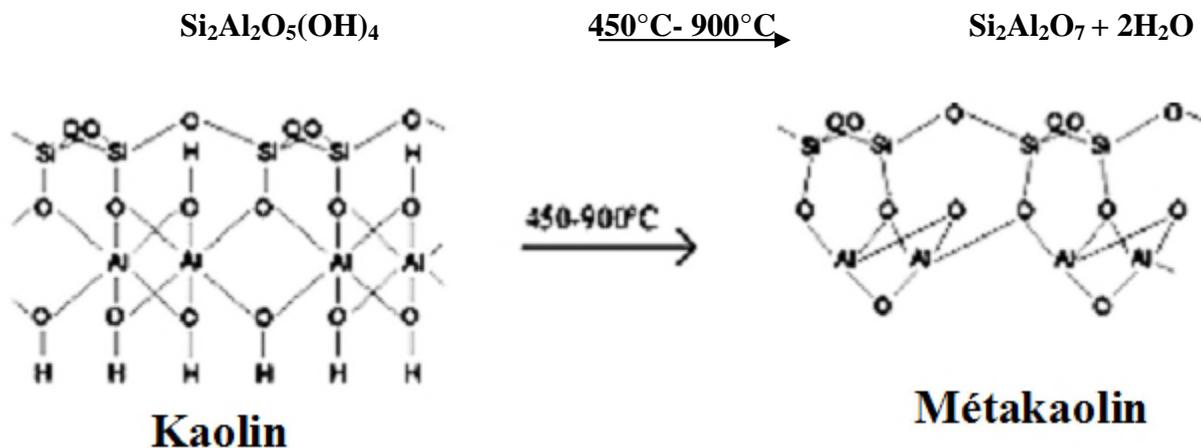
Afin d'éliminer les impuretés non argileuses qui sont encore présentes dans les matières premières comme la calcite, la fraction argileuse récupérée de la sédimentation ainsi que les produits de leur traitement thermique ont subit un traitement par une solution acide (HCl) de concentration (2N), comme présenté sur la figure (29) Après filtration les solides ont été lavés trois fois par de l'eau distillée.



Figure (29) : Traitement chimique par HCl

3. Traitement thermique :

Le traitement thermique des matériaux argileux est l'une des techniques utilisées pour leur activation. Ce traitement consiste à éliminer l'eau interfoliaire par cuisson dans un four à une température bien définie. Au cours de ce processus et à des températures dans l'intervalle de 450 ° C à environ 900 ° C, il se produit : la kaolinite perd de l'eau de la structure cristalline se produit et la perte des groupes OH pour donner une structure amorphe [12]. Le produit amorphe résultant du processus de déshydroxylation de la kaolinite $Al_2Si_2O_7$ est du métakaolin, la décomposition thermique de la kaolinite en métakaolin obéit à l'équation [13].



Dans le cadre de ce travail, nous avons réalisé le traitement thermique des deux matériaux (Kaolin (b) et argile locale (a)) dans un four à une température de 700°C figure (30) avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute. La photographie des poudres obtenues et présentée sur la figure (31)

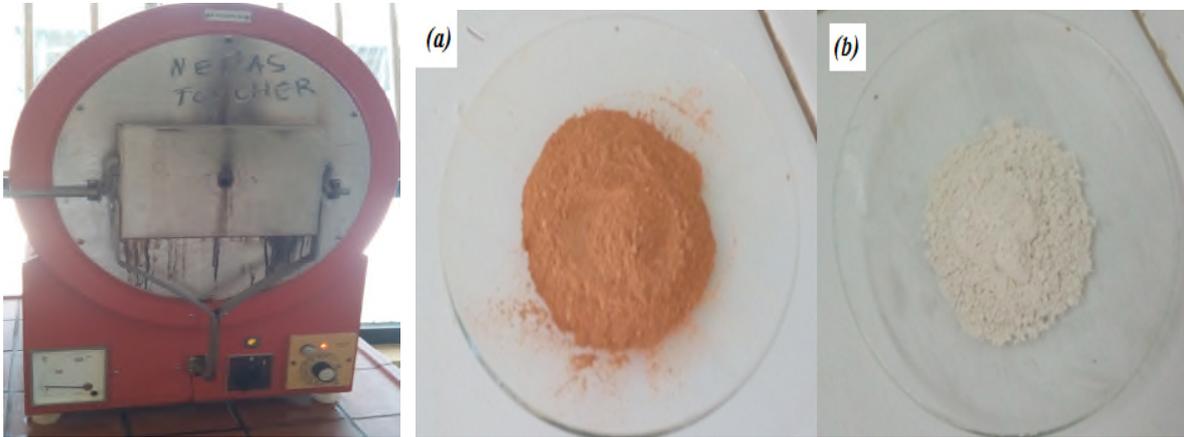


Figure (30) : Four utilisé thermique pour le traitement thermique

Figure (31): Les produits du traitement (a) de l'argile locale (b) du kaolin

4. Synthèse des zéolites :

La synthèse des zéolithes à partir d'argiles kaolinitiques a été développée par Sni art (1988) et Murat et al. (1992) par l'activation thermique et le traitement par la soude du kaolin. La première étape du procédé consiste en la déshydratation du kaolin par calcination (700 °C). Les zéolithes sont formées sans liant, dans lequel le métakaolin préformé est converti in situ par traitement avec une solution d'hydroxyde de sodium à 100°C pendant 8 heures. A titre d'exemple, les réactions de synthèse de zéolite de type à partir du kaolin sont les suivantes:



Le protocole de synthèse des zéolithes dont le montage est présenté sur la figure (33) a été réalisé selon les étapes suivantes :

1. Préparation d'une solution concentrée (2N) de soude.
2. Dans un petit ballon on mélange 2 g des matières premières préalablement préparées avec 27 ml de la solution de la soude.
3. Le ballon mené d'un réfrigérant est placé au bain-marie, dans le cristalliseur et sur l'agitateur magnétique chauffant.
4. La synthèse a été réalisée à une température de 90°C pendant 5 heures.

5. Le gel obtenu a été porté à l'étuve pendant 72 heures à une température de 100°C.
6. Enfin la poudre obtenue a été cristallisée à 110°C pendant 24 heures.
7. Les matériaux issus de la synthèse ont fait l'objet de plusieurs caractérisations afin d'identifier leur nature.



Figure (32) : Montage de synthèse

5. Résultats et discussions:

5.1. Analyse thermique de L'argile traitée :

5.1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la mesure est soumise à une programmation en température et dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de nombreux matériaux à partir de faibles quantités d'échantillon. Elle est aussi utilisée pour étudier la cinétique de processus de décomposition de plusieurs produits. La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée.

L'analyse de l'argile utilisée pour la synthèse des zéolithes par ATG montre qu'au cours de la chauffe, il se produit trois pertes de poids. On observe sur la courbe de la figure (33) une première perte de masse à basse température 80°C, correspond au départ de l'eau hydroscopique, est liée à la finesse des grains et de degré d'altération de l'échantillon, cette étape de déshydratation ne constitue pas une transformation majeure. Il s'agit d'eau physio sorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile. La perte de masse attribuée à la dégradation des composés organiques intervient entre 110° et 200°C selon les échantillons. Au-delà de 450°C, une perte importante est enregistrée, cette perte est due à la dés hydroxylation des hydroxyles de structure. Selon plusieurs recherches [14,15] à cette température la structure cristalline est abîmée et forme une nouvelle phase qu'on appelle métakaolinite.

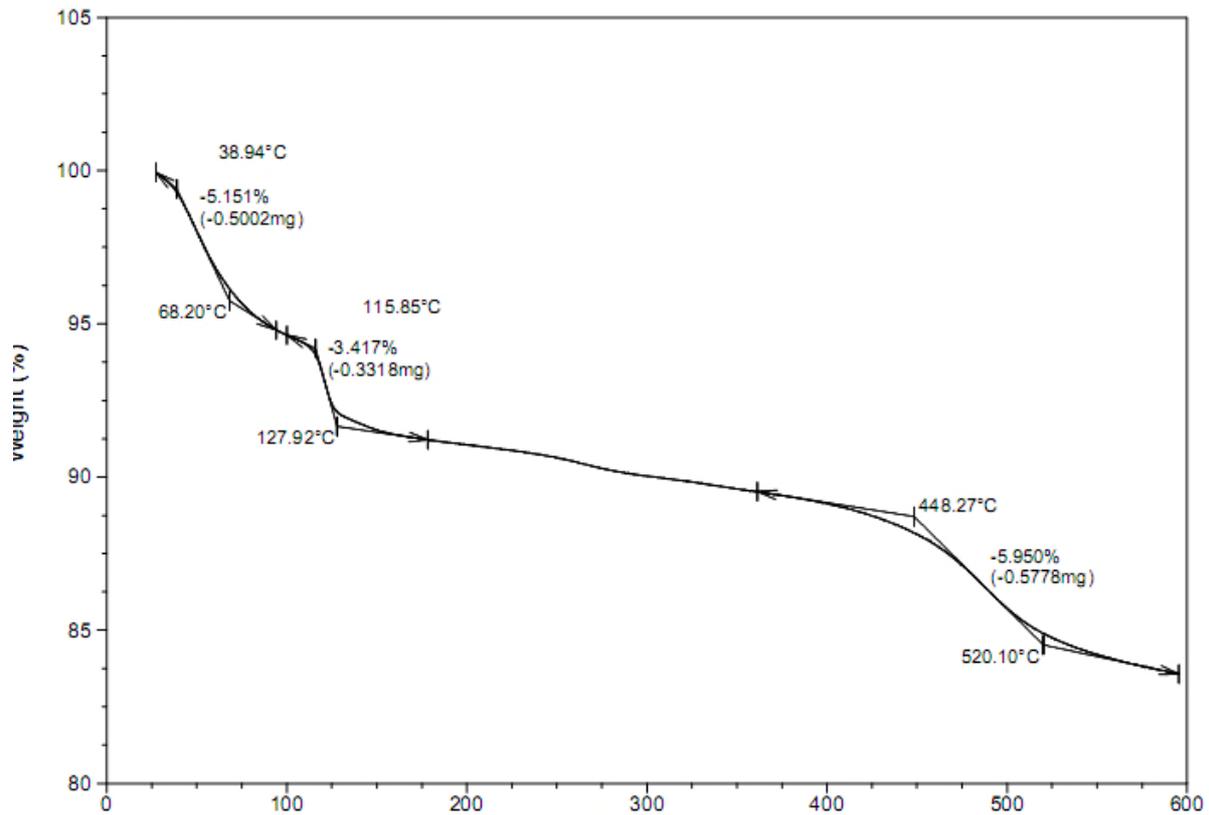


Figure (33): Thermo gramme d'ATG de l'argile traitée.

5.1. 2. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

L'analyse DSC (Différentiel Scanning Calorimetry) est une technique calorimétrique différentielle, dont le principe repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin [16]. La courbe DSC met en évidence deux phénomènes endothermiques dont le deuxième est de grande amplitude, correspondant à l'élimination de l'eau de structure des minéraux argileux.

La figure (34) représente le thermo gramme DSC du matériau argileux utilisé dans ce travail. Le thermo gramme montre la présence de deux pics endothermiques. Le premier pic à 80°C est dû à l'élimination de l'eau liée physiquement. Le deuxième pic intense à 140,5°C est associé au départ de l'eau intercalaire [17].

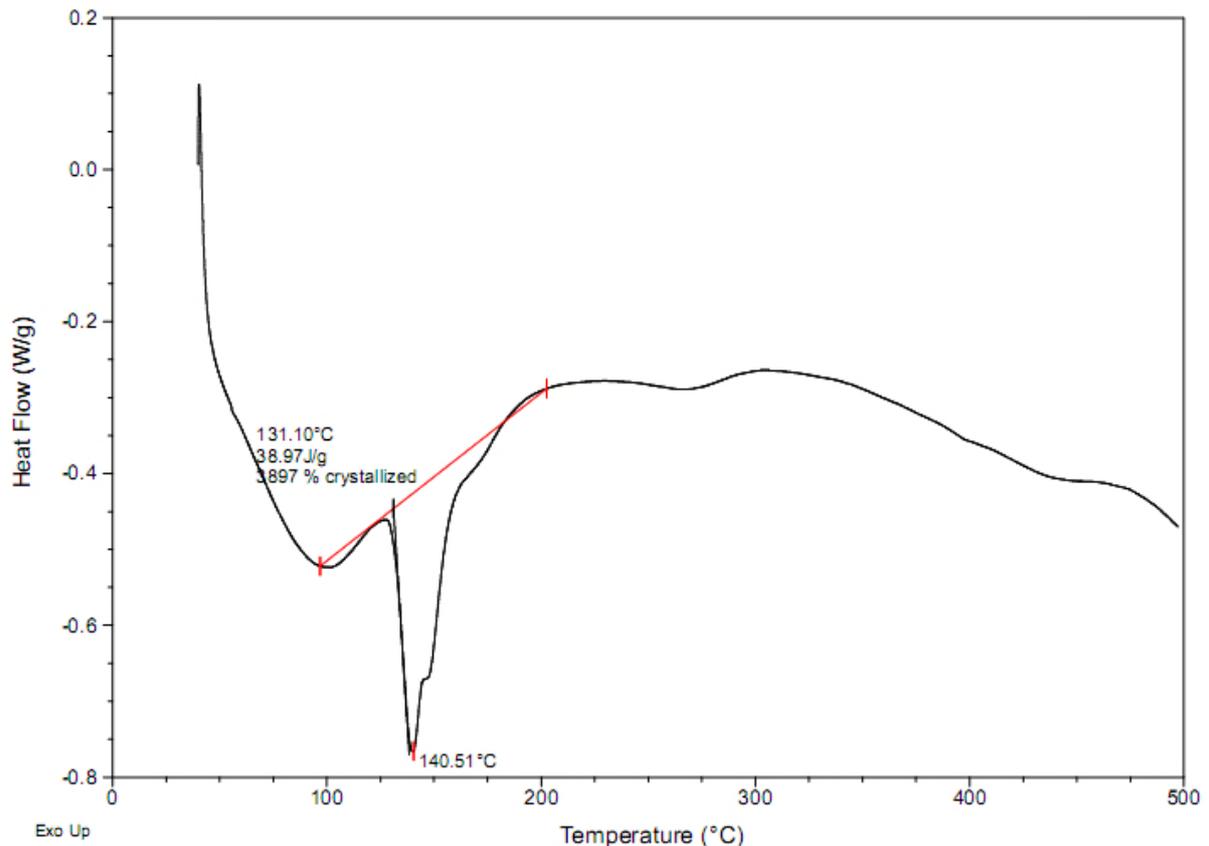


Figure (34) : Thermo gramme DSC de l'argile traitée.

5.2. Diffraction des rayons X :

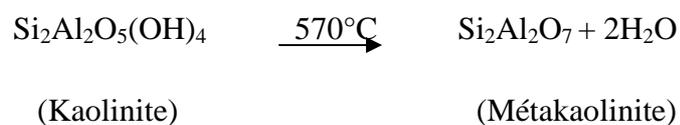
La diffraction des rayons X est la première technique que nous avons employée pour la caractérisation des deux matériaux que nous avons synthétisé à partir de l'argile traitée puis calcinée et aussi de l'argile calcinée puis traitée chimiquement par HCl, car elle met en évidence soit la présence d'une structure zéolithique plus ou moins cristallisée, soit la présence de la phase amorphe silicique provenant du gel de synthèse de la zéolithe.

Les phases cristallines ont été identifiées par diffraction au rayons X au niveau du laboratoire synthèse et catalyse (Faculté des Sciences de la Matière) de l'université Ibn-khaldoun par des poudres avec un diffractomètre RIGAKU à monochromateur.

Le diffractogramme des rayons X de l'argile traitée est illustré par la figure (35) L'analyse spectrale indique qu'elle est composée de Quartz (SiO_2), Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, Kaolinite $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$, Illite $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2]$ et chlorite $[\text{Mg},\text{Fe}]_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_6$. Sur la même figure, le diagramme RX de l'argile traitée thermiquement (métakaolin) montre uniquement la présence de pics caractéristiques du quartz, alors que le reste se sont des phases amorphes, ce qui explique

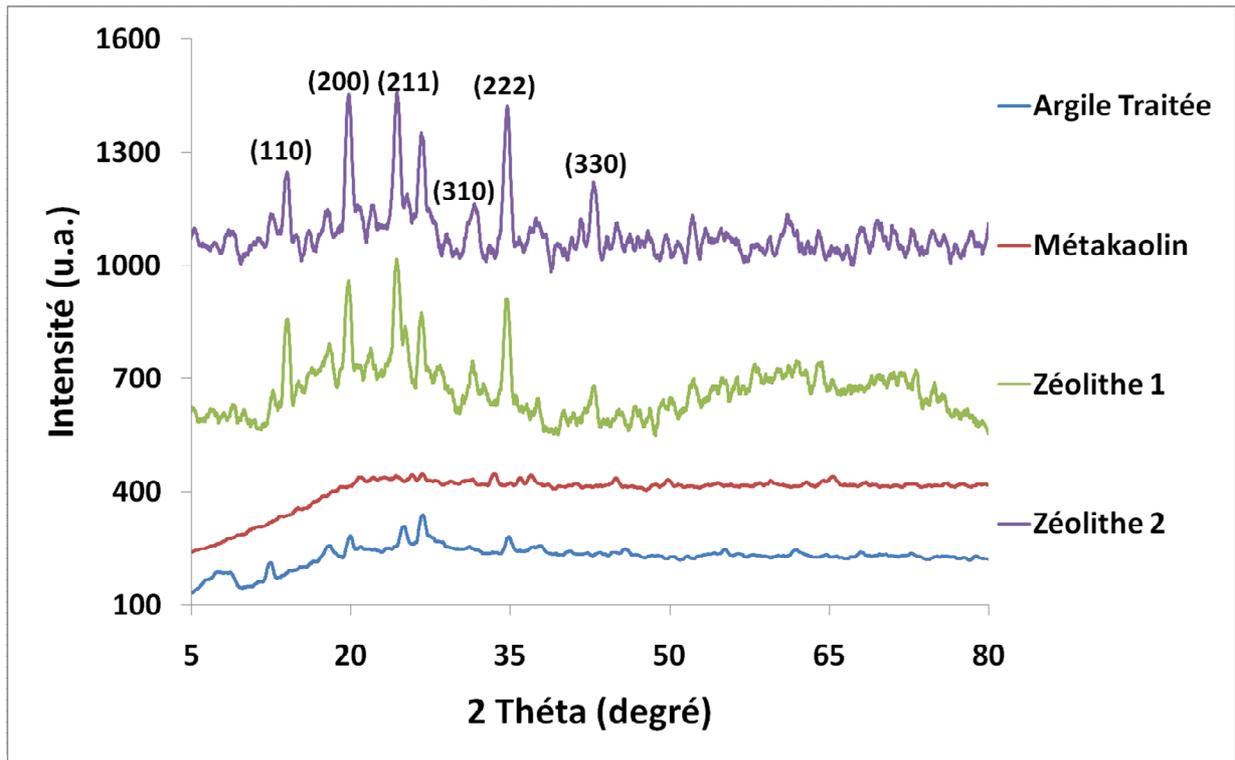
l'état de désorganisation total du métakaolin. Le traitement thermique de l'argile par chauffage dans un four pendant 5 heures à 900°C (métakaolinisation) provoque l'effondrement du réseau cristallin de la kaolinite et forme une structure hautement désordonnée et amorphe. La seule phase cristalline qui apparaît sur le spectre du métakaolin est le quartz parce que le quartz n'a pas été affecté par le traitement thermique pendant la calcination. A noter que l'activation thermique de l'argile produit des changements structurels de ce minéral, favorisant sa réactivité pour la synthèse de matériaux zéolitiques [18].

La réaction de transformation thermique de l'argile peut être illustrée par l'équation suivante [19]:



Le dépouillement du spectre de diffraction des rayons X du kaolin (figure 36) montre la présence des phases essentielles qui apparaissent dans notre échantillon qui sont : kaolinite, quartz, halloysite, la phase majoritaire est la kaolinite. De même le traitement thermique du kaolin a conduit à la formation d'une phase amorphe (figure 36) correspondant au métakaolin à l'exception du quartz qui conserve sa cristallinité.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux synthétisés sont présentés sur les figures (35,36). Les spectres obtenus montrent que l'ensemble de ces matériaux sont composés de phases considérablement cristallines, ce qui nous permet de conclure que la synthèse a mené effectivement à la formation de matériaux zéolitiques. Les différentes raies de diffraction observées sur le diagramme et en particulier celles enregistrées à $2\theta = 14.06, 19.90, 24.45,$ et 31.99° correspondant respectivement aux réflexions (110), (200), (211) et (310) ont été comparées à celles (figure 37) disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), et correspondant à un mélange de phase pure de la nano zéolite de sodalite avec d'autres phases non zéolithique [20].



Figure(35): Diffractogramme DRX de l'argile traitée, métakaolin et des zéolithes.

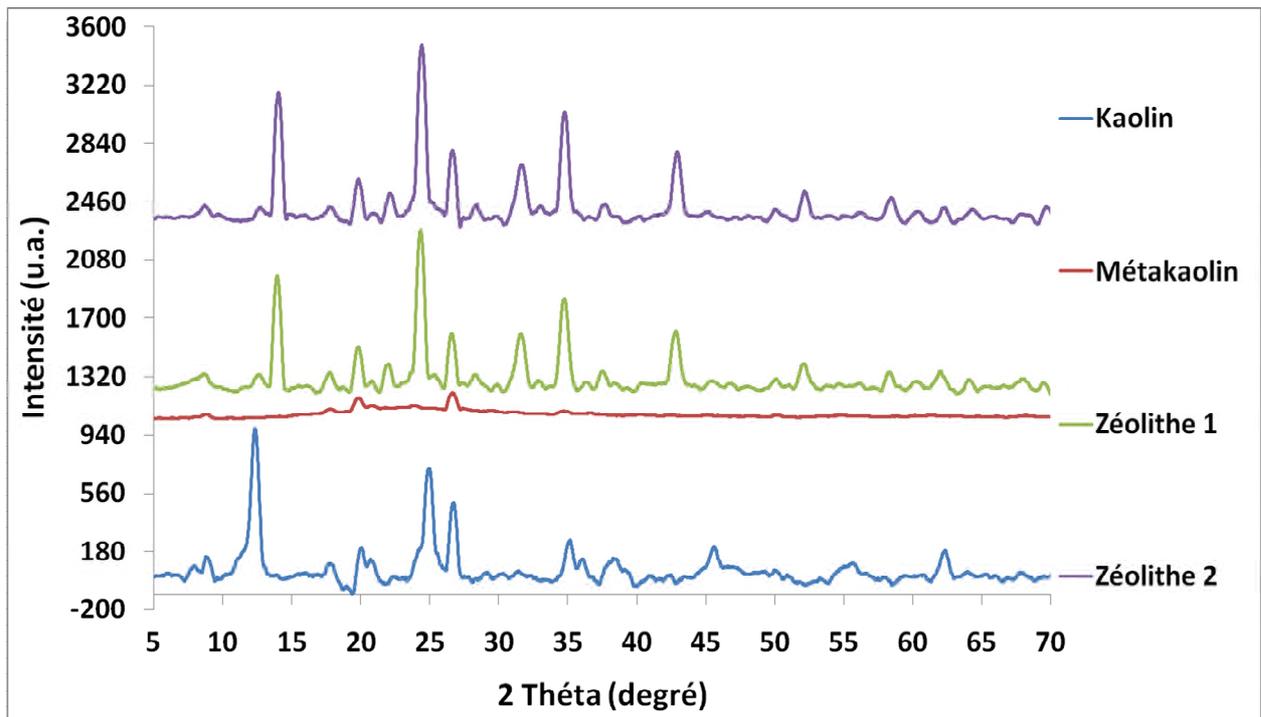


Figure (36) : Diffretogramme DRX de kaolin, métakaolin et des zéolithes.

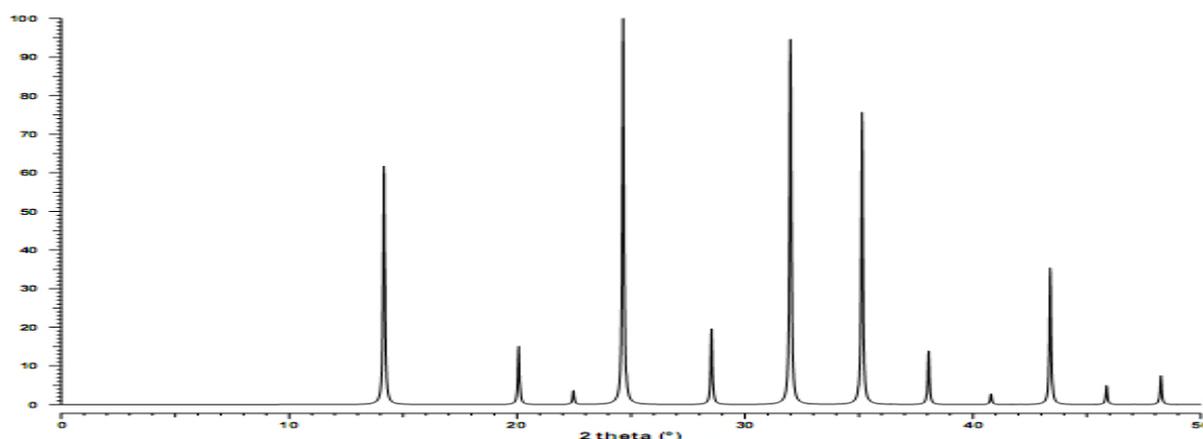


Figure (37): Spectre DRX référentiel de la sodalite [20]

5.3. Spectroscopie Infra-rouge :

L'analyse infrarouge a été réalisée au niveau du laboratoire de génie physique (Faculté des Sciences de la Matière) à l'aide d'un spectrophotomètre « FTIR-8400 SHIMADZU » balayant le domaine de fréquence entre 400 et 4000 cm^{-1} , La résolution était de 0,2 cm^{-1} et l'échantillon a été pressé avec une certaine quantité de KBr en disques de 10 mm de diamètre et 0,1 mm d'épaisseur. Le spectre d'analyse de l'argile brute (figure 38) montre la présence de bandes vibratoires de déformations du groupement OH de l'eau d'hydratation entre 1625 et 3620 cm^{-1} ; des vibrations de l'élongation du groupement SiO entre 600 et 1030 cm^{-1} et des vibrations de déformation du groupement SiO et d'élongation du groupement AlO entre 425 et 575 cm^{-1} . Ces résultats montrent clairement que notre matériau est composé essentiellement de la silice, de l'aluminium et de la calcite.

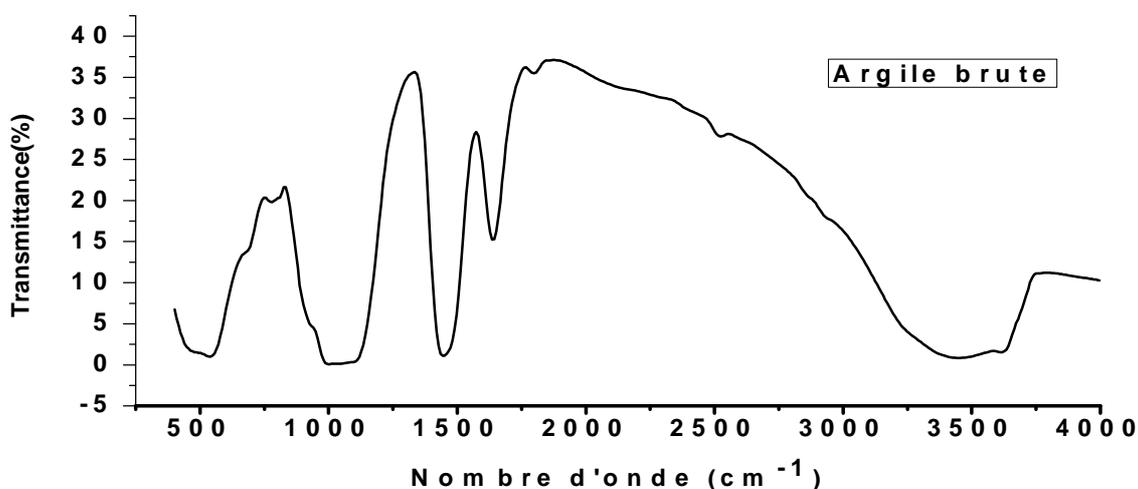


Figure (38): Spectre IR de l'argile brute.

Sur le spectre d'analyse de la fraction argileuse obtenue par sédimentation à partir de la matière minérale brute (figure 39) sont conservées toutes les bandes caractéristiques lie au caractère argileux de notre matériau. La disparition de la bande à 1465 cm^{-1} peut être liée à la décomposition de la calcite lors du traitement chimique de l'argile par HCl, ce qui confirme bel et bien l'efficacité de ce traitement.

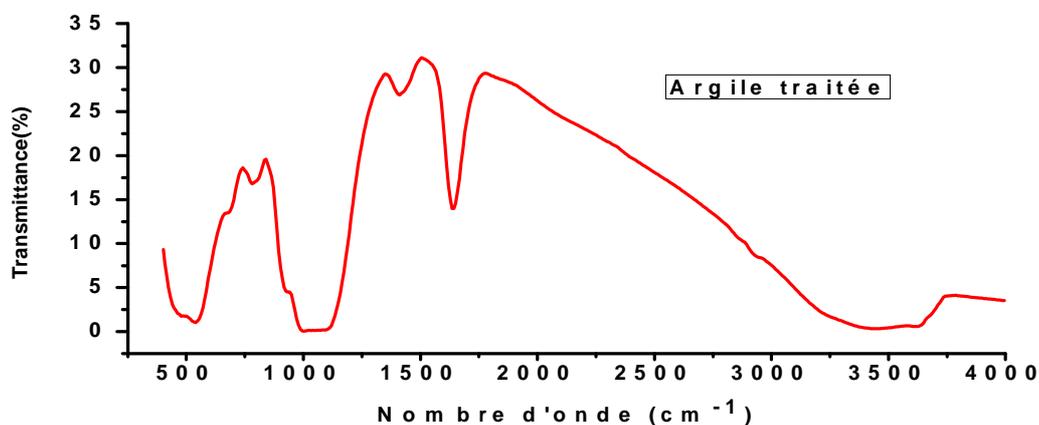


Figure (39): Spectre IR de l'argile traitée

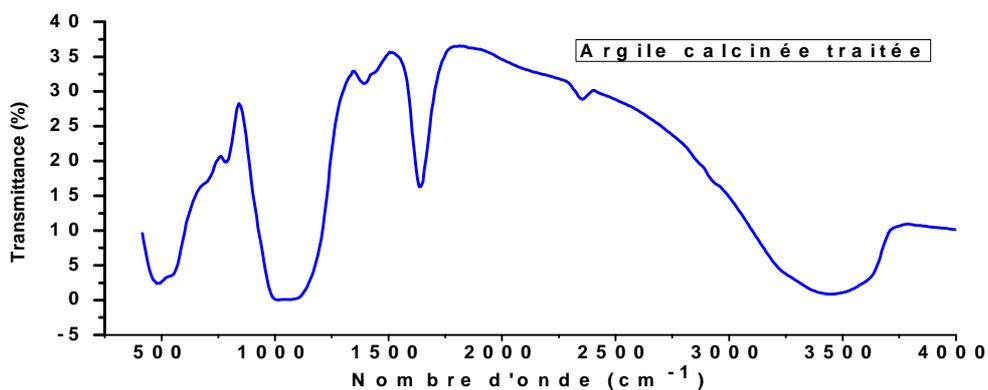


Figure (40) : Spectre IR de l'argile calcinée traitée.

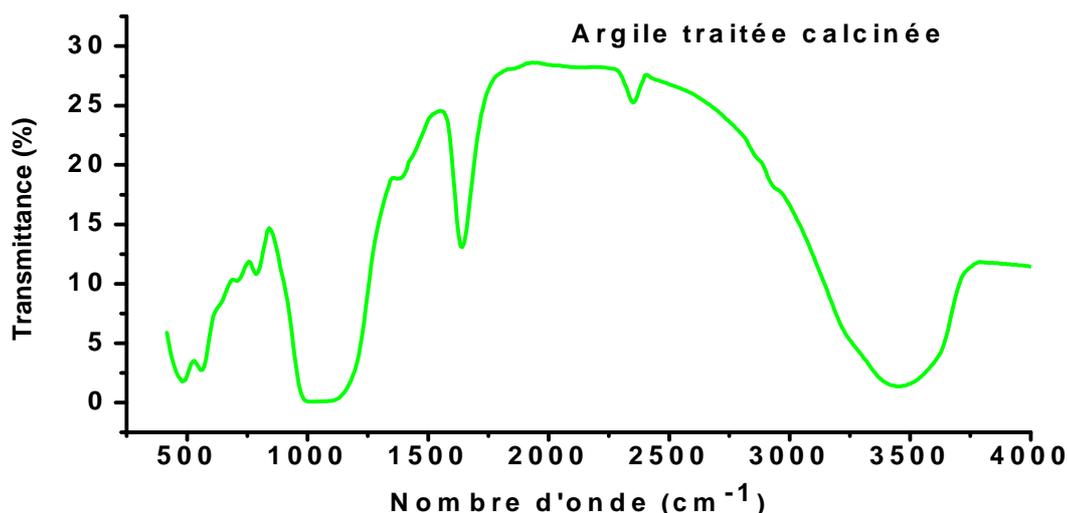


Figure (41) : Spectre IR de l'argile traitée calcinée.

Selon la littérature, les zéolithes présentent des bandes de vibration en spectroscopie infra rouge dans les régions 420-500 et 920-1250 cm⁻¹. Sur les spectres des deux zéolithes synthétisées à partir de l'argile locale présentés sur les figures (42, 43), nous avons enregistré les bandes larges de vibration aux alentours de 1000 cm⁻¹ et qui peuvent être attribuées aux vibrations des Si-O-Si [21]. Celles qui se trouvent vers 467.01cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de déformation des Si-O-Si. La bande de vibration se trouvant à 718.79 cm⁻¹ est assignée aux vibrations internes des tétraédriques TO₄ (T = Si, Al).

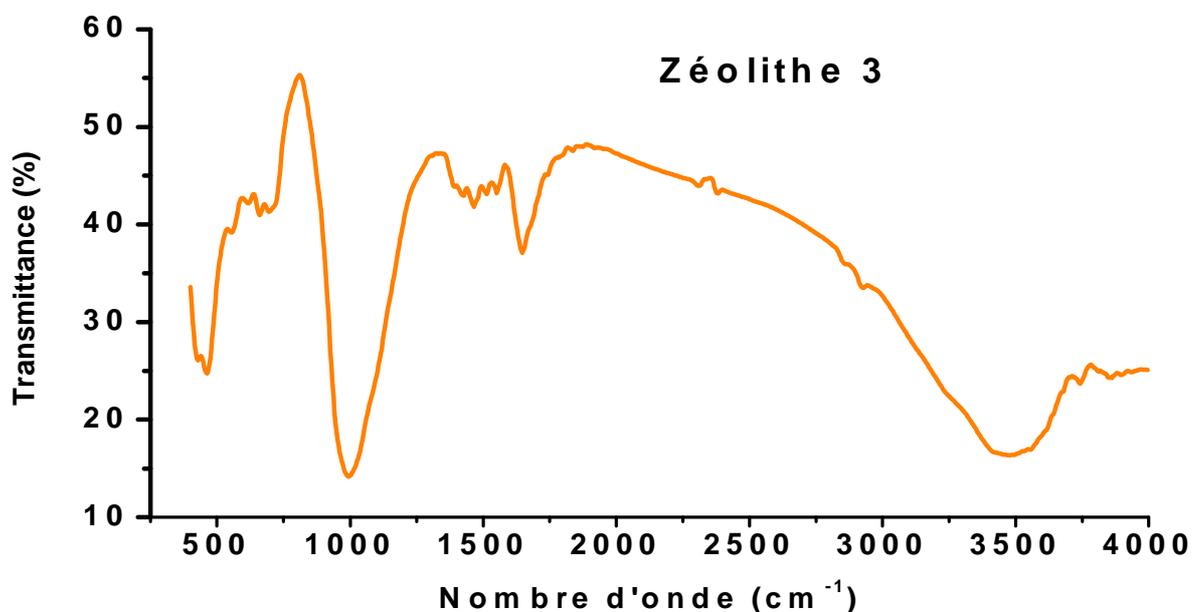


Figure (42) : Spectre IR de zéolithe 3.

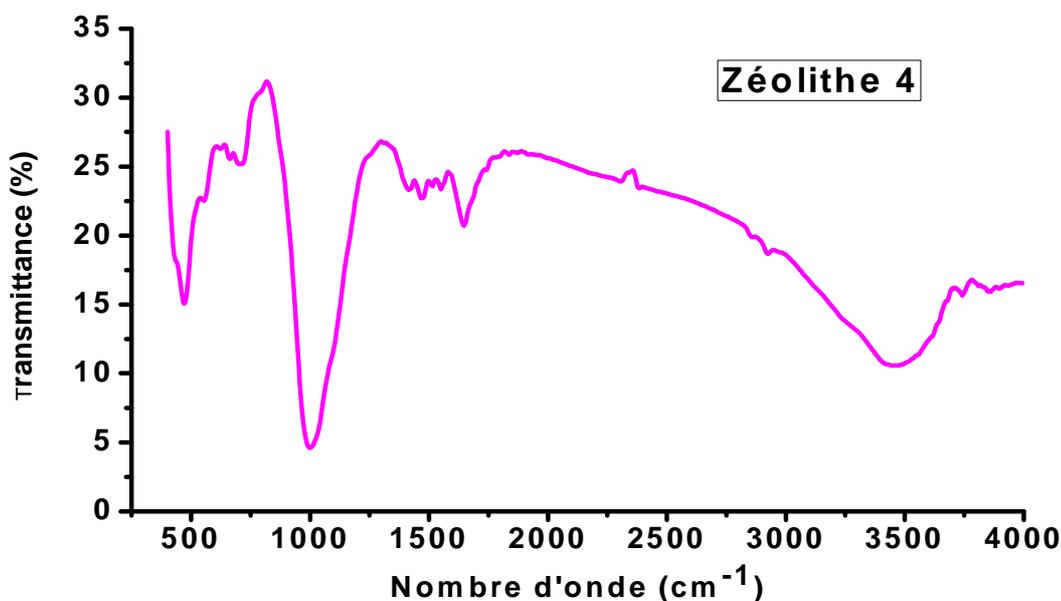


Figure (43) : Spectre IR de la zéolithe 4.

Les principales liaisons existantes dans la structure chimique du kaolin ont été identifiées par l'étude du spectre Infrarouge (figure 44). Deux bandes relatives aux liaisons OH sont repérées entre 3684 et 3618 cm^{-1} [22]. Entre 1100 et 900 cm^{-1} nous pouvons enregistrer les liaisons Si-OH ainsi que les groupes fonctionnels Al-OH. Les bandes relatives aux liaisons Si-O-Al se situent aux alentours de 750 cm^{-1} . Enfin, les liaisons Si-O sont identifiées vers 455 cm^{-1} .



Figure (44) : Spectre IR du kaolin traité.

Les résultats de l'analyse par IR de la poudre du kaolin traité thermiquement sont illustrés sur le spectre de la (figure 45) L'amorphisation du kaolin est constatée par

l'évolution des bandes localisées entre 1100 et 900 cm^{-1} en une bande unique située vers 1050 cm^{-1} caractéristique de la silice amorphe [22].

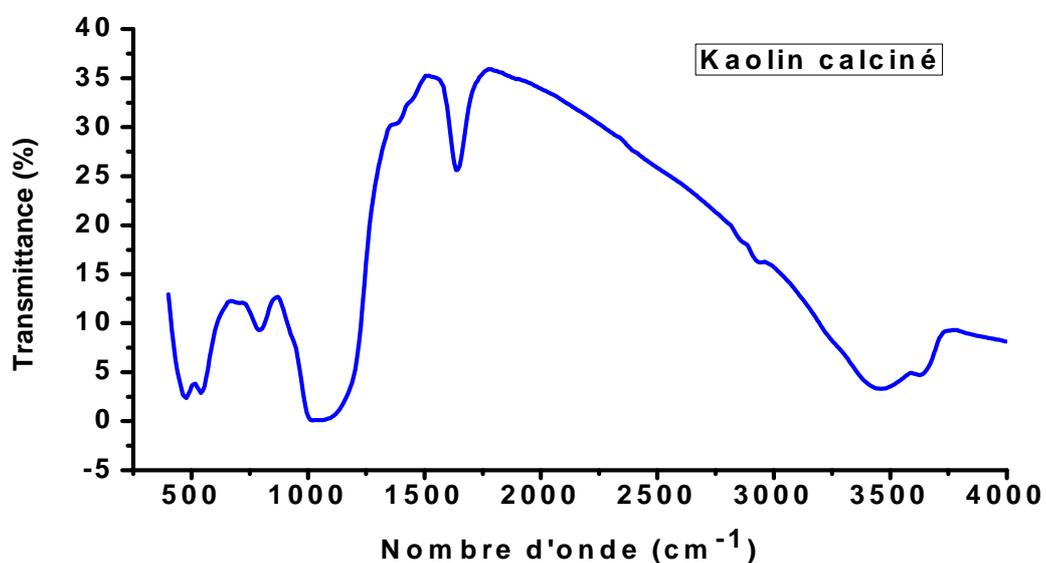


Figure (45) : Spectre IR du kaolin calciné.

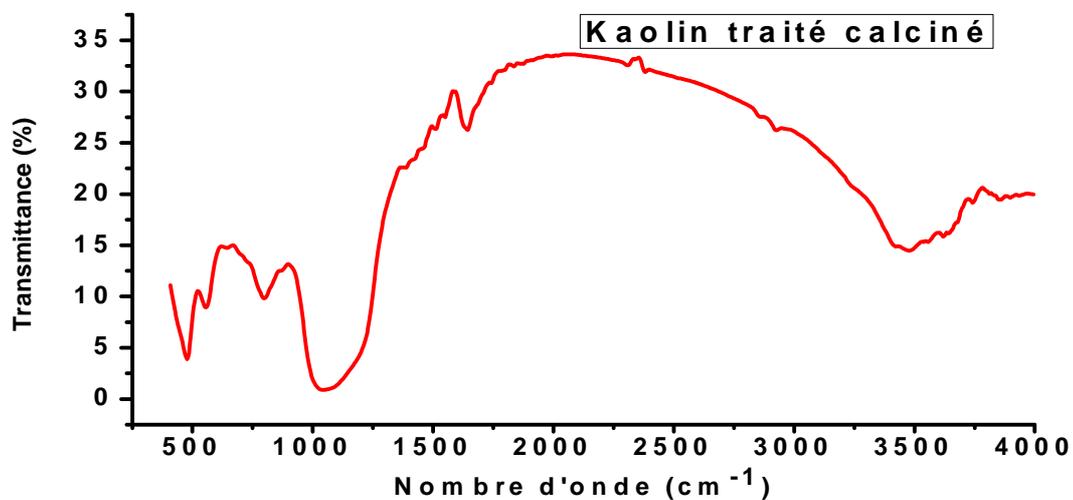


Figure (46) : Spectre IR du kaolin traité calciné.

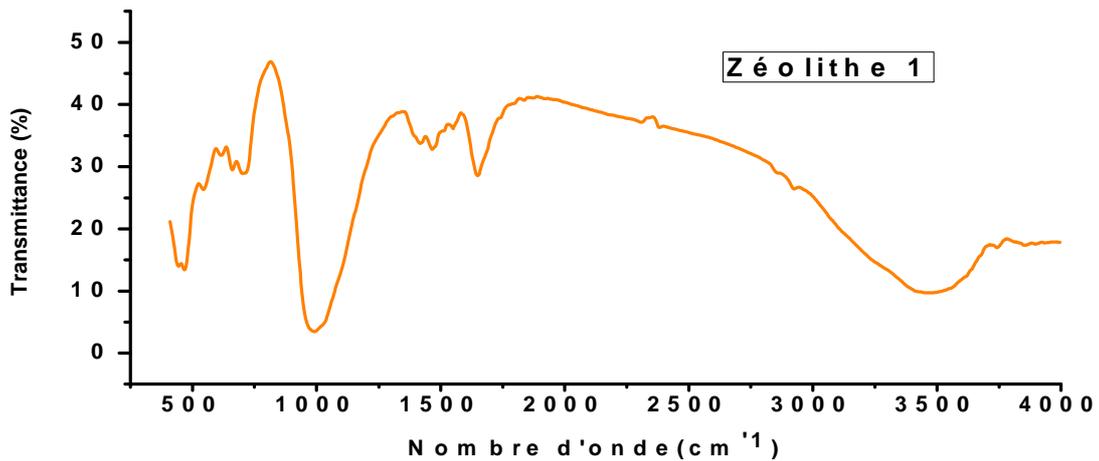


Figure (47) : Spectre IR de la zéolithe 1.

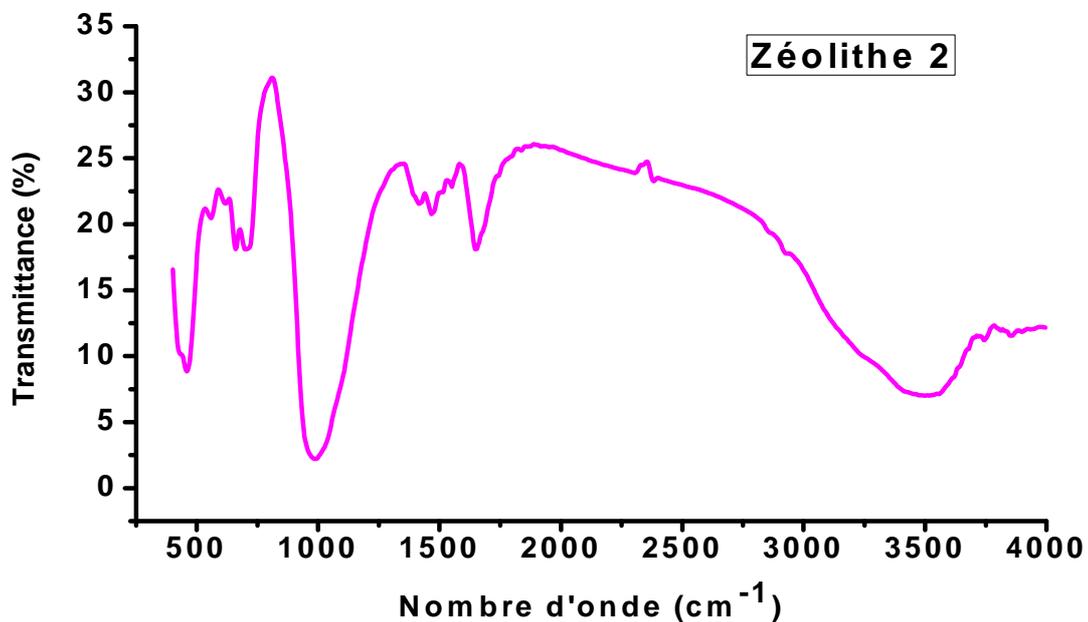


Figure (48) : Spectre IR de zéolithe 2.

5.4. Spectroscopie Raman

Des analyses par spectroscopie Raman réalisées au Laboratoire Agro-biotechnologie et de nutrition en zones semi-arides (Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie) sur un spectrophotomètre HORIBA Scientific, ont été utilisées pour l'évaluation de la composition minéralogique des échantillons. Le spectre de l'argile traitée est représenté sur la figure (49). Selon la littérature, les vibrations des couches silicatées sont conventionnellement discutées en fonction de leurs unités constitutives. Par conséquent, pour la kaolinite, les spectres Raman peuvent être interprétés en considérant les vibrations des groupes hydroxyle, les tétraèdres de

silice et les octaèdres d'alumine [23]. Parmi les bandes les plus importantes enregistrées sur ce spectre, nous pouvons citer celles regroupées dans le tableau suivant :

Tableau (14): les bandes les plus importantes.

Raman (cm^{-1})	Phases chimiques	Assignment	Références
246	Quartz	Bande : Si–O	[24]
520	Feldspath	Bande : Al–O–Si	[25]
633	Kaolinite	Al–O str	[26]

Il faut signaler que l'illite possède également une bande de chevauchement à 460 cm^{-1} [27], intensifiant la bande de quartz.

Pour l'ensemble du reste des échantillons dont les spectres sont présentés sur les figures (49 et 50), les bandes Raman observées à environ 460 cm^{-1} indiquent l'existence du minerai quartz [28,29].

Le tétraèdre SiO_4 est très bien défini comme une entité vibratoire et structurale et ses différentes configurations ont des marques vibratoires spécifiques [30]

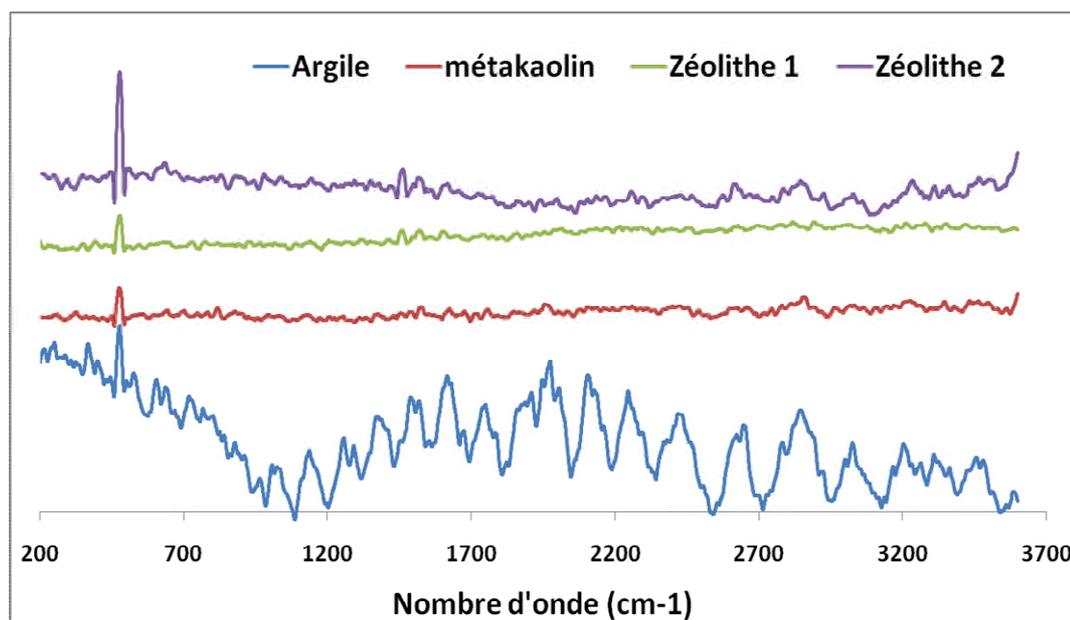


Figure (49) : Spectre Raman d'argile, métakaolin et des zéolithes.

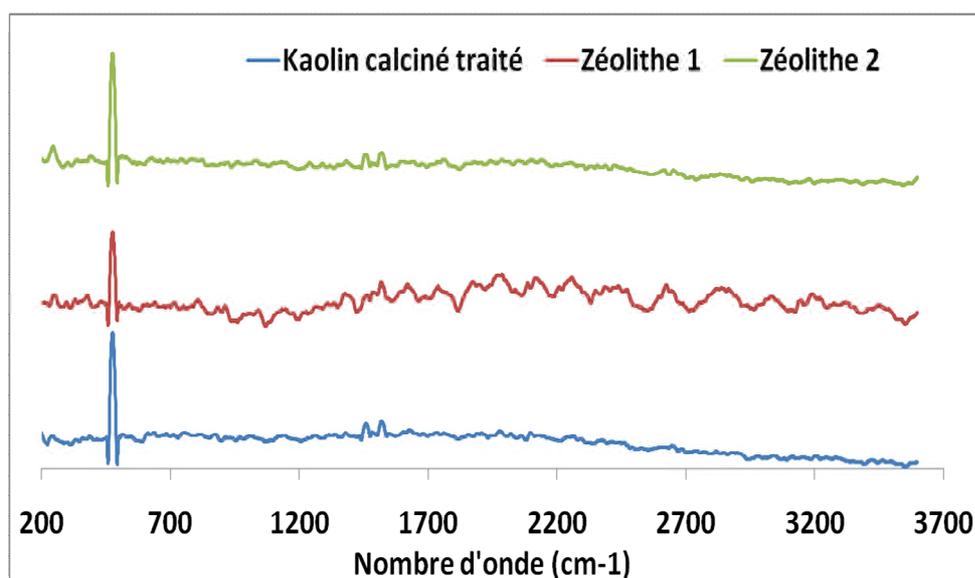


Figure (50) : Spectre Raman de kaolin calciné traité et des zéolithes.

5. 5. Evaluation de la capacité d'adsorption des matériaux

L'adsorption, en traitement des eaux, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules constituant les impuretés de l'eau à traiter, se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolithes, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

L'objectif principal de cette partie du travail est d'évaluer la capacité d'adsorption des matériaux synthétisés vis-à-vis d'un colorant à caractère cationique, le Bleu de méthylène (BM) dont la formule chimique ainsi que le spectre visible sont donnés sur la figure (51)

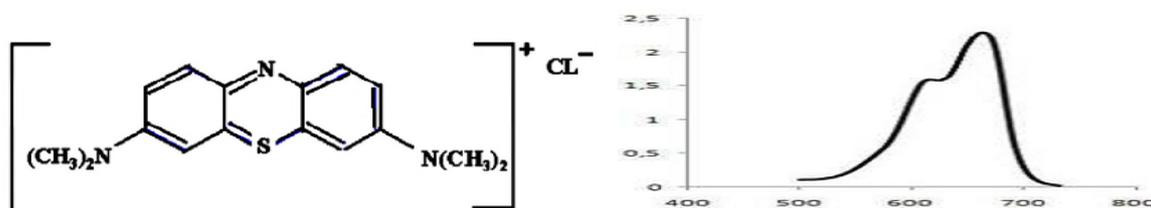


Figure (51) : Structure chimique et Spectre visible du bleu de méthylène.

Les essais d'adsorption ont été menés en réacteur batch en agitant les solutions synthétiques colorées en présence de chacun des adsorbants, à savoir, les zéolithes synthétisées.



Figure (52) : L'adsorption dans la solution BM

Sous des conditions fixes de température et de pH, une masse de 0,2g de l'adsorbant a été agitée dans 200 ml de la solution colorée pendant une heure sous obscurité totale afin d'éviter la dégradation du colorant par la lumière. La concentration résiduelle du colorant a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre UV/visible de type 1650 SHIMADZU. La mesure de l'absorbance a été effectuée après filtration comme le montre la figure (53)



Figure (53) : Les solutions résiduelles du BM.

La figure (54) présente les mesures de l'absorbance des solutions résiduelle comparées à celle de la solution initiale.

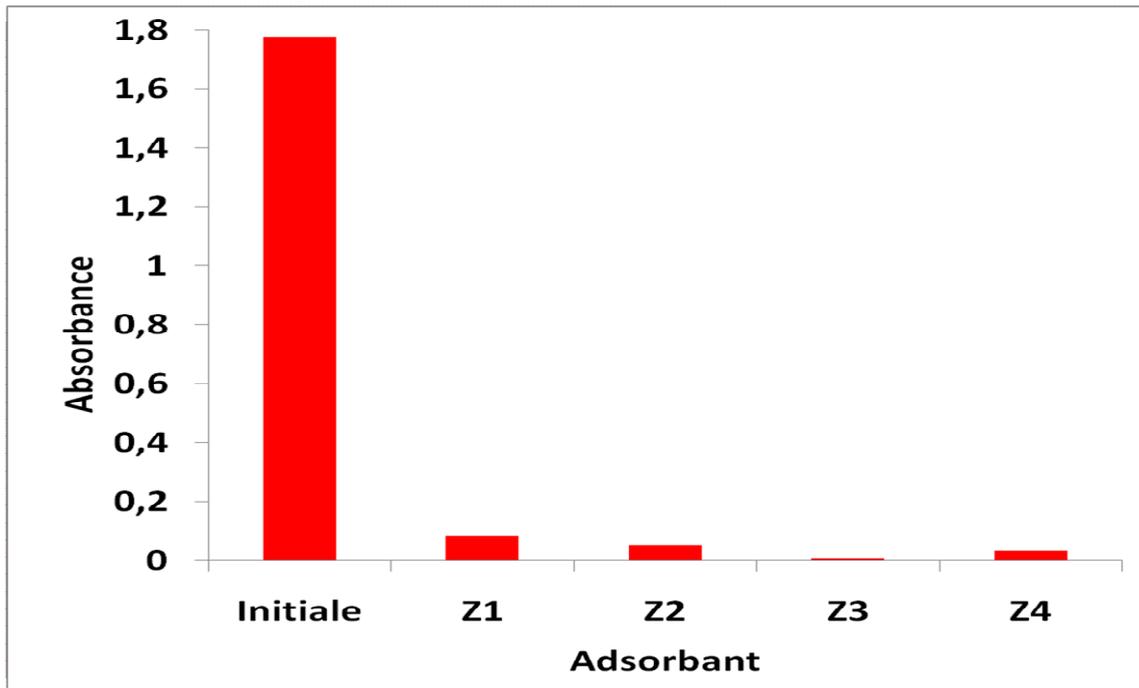


Figure (54) : Taux d'adsorption exprimés en absorbance.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que :

- Les quatres matériaux zéolitiques synthétisés présentent une excellente capacité d'adsorption vis-à-vis du colorant bleu de méthylène.
- Les matériaux élaborés à partir de l'argile locale sont plus performants que ceux élaborés à partir du kaolin.
- Le meilleurs adsorbant synthétisé est celui obtenu de l'argile traitée thermiquement puis traitée chimiquement, ce qui signifie que la porosité du matériau a été bien améliorée par cet ordre des traitements.

Références bibliographiques

- [1] A. Azouz, physicochimie des tamis moléculaire O.P.U (1994).
- [2] C.A Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux; ed septima (1990).
- [3] J. Swarbrick , J.C. Boylan ,Encyclopedia of pharmaceutical technologies vol.1,2nd edition,Marcel Dekker, (2002).
- [4] <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html>
- [5] T. Delineau, Les argiles du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallographie, spéciation du fer et applications, Thèse INPL, (1994)
- [6] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, 3^{ème} édition, Dunod Paris (1964)
- [7] G.W. Brindley and G. Brown, Mineralogical Society London (1980) 495
- [8] N.D. Tran, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon- 1, (2008)
- [9] N. Sergent, Thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, (2003)
- [10] " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne
- [11] J. Barbillat., D. Bougeard, G. Buntinx , M. Delhaye, P. Dhamelin court et F. Fillaux (1999) Spectrométrie Raman, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation
- [12] Liew, 2012; Sanchez, (1999).
- [13] D.W. Breck, John Wiley (1974). in 'Zeolite Molecular Sieves', NY, USA, 313.
- [14] G.W. Brindley , J.H. Sharp , J.H. Patterson , A. Narahari.(1980). Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. American Mineralogy,52 ,201-211.
- [15] R. Ledoux et J. L. White. (1994). Infrared study of the OH groups in expanded Kaolinite. Science 143,244-246.
- [16] L. Elegant, J. Rouquerol. (1996). Application des microcalorimètres aux mesures thermiques, Techniques de l'ingénieur.
- [17] Yujin Li et al . (2014). Preparation and Characterization of Montmorillonite Intercalation Compounds with Quaternary Ammonium Surfactant: Adsorption Effect of Zearalenone, Journal of Nanomaterials .
- [18] Abdul Hadi Abdullah, NurNajihah Zulkefi, Azharin Shah Abd Aziz, Ramli Mat.(2016). Synthesis of Zeolite Na-A from Local Kaolin for Bioethanol Purification. Indian Journal of Science and Technology, 9.

- [19]Koffi Léon Konan, Julien Soro, Jonas Y.Y. Andji, Samuel Oyetola, Gabrielle Kra ; J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2010) ,30 , 29 – 39
- [20]M. M. J. Treacy and J.B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites; Elsevier-2011
- [21]J. Valyon, J. Mihalyfi, H.K. Beyer, P.A. Jacobs, Proc. Workshop on Adsorption, Berlin, DDR 1979.
- [22]Stéphanie Delair, Etude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires au moyen de produits pouzzolaniques. Thèse de doctorat, Saint-étienne 2008
- [23] K. H.Michaelia. (1986). The Raman Spectrum of kaolinite, N. Can. J. Chem. 64, 285 .
- [24] N.Q. Liem, G. Sagon, V.X. Quang, H. Van Tan, P. Colomban, J. (200). Raman Spectroscopy. 31 , 933.
- [25] R. Gout, E.H. Oelkers, J. Schott, A. Zwick, Geochim. (1997). Cosmochim. Acta 61, 3013.
- [26] R.L. Frost, P.M. Fredericks, J.R. Bartlett,(1993). Spectrochim. Acta Part A, 49, 667.
- [27] M.A. Legodi, D. deWaal.(2007). Raman spectroscopic study of ancient south African domestic clay pottery, Spectrochim. Acta A ,66,135–142.
- [28]J.H.R. Clark, Q. Wang, A. Correia. (2007). Can the Raman Spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China. J. Archaeol. Sci, 34,1787–1793.
- [29] A. Raskovska, B. Minceva-Sukarova, O. Grupce, Ph. Colomban.(2010). Characterization of pottery from republic of Macedonia II, Raman and infrared analyses of glazed pottery finds from Skopsko Kale. J. Raman Spectrosc, 41,431–439
- [30]S.Kitouni,Impact des additions en petites et grandes proportions sur les propriétés physiques de la porcelaine. (2013)



Conclusion générale



Conclusion générale

La possibilité de préparer un matériau zéolithique synthétique d'une argile locale de la région de Tiaret en tant que matière première de base a été étudiée. La synthèse de la zéolithe passe par la formation préliminaire d'un gel suivie d'une cristallisation (zéolitisation).

Ainsi, les résultats expérimentaux suivants ont été obtenus :

Le matériau initial d'origine a été tout d'abord purifié d'être traité une fois chimiquement puis thermiquement et une autre fois thermiquement puis chimiquement. Le traitement a été jugé approprié pour la synthèse de matériaux zéolithiques.

La réaction de l'argile traitée chimiquement puis thermiquement ou celle traitée thermiquement puis chimiquement en milieu alcalin à une température de 90 ° C pendant 5 heures a conduit à la formation d'un gel dont la cristallisation est obtenue à 100 ° C pendant 72 heures.

Le même protocole a été adopté pour l'élaboration des zéolithes à partir du kaolin afin de l'utiliser comme témoin.

Les analyses par diffraction des rayons X révèlent l'obtention de matériaux cristallins permettant de prédire que ces matériaux sont de nature zéolithique ce constat a été aussi confirmé par spectroscopies infrarouge et Raman.

En fin une évaluation de la capacité d'adsorption des matériaux synthétisés en milieu aqueux a été réalisée par l'élimination du colorant bleu de méthylène choisi comme polluant des eaux.

Les résultats que nous avons obtenus confirment dans une bonne capacité d'adsorption pour l'ensemble des matériaux élaborés et en particulier celui synthétisé à partir de l'argile traitée thermiquement puis chimiquement.

ملخص

منذ اكتشافها في شكلها الطبيعي، وقد شهدت الزيوليت اهتماما كبيرا في العديد من التطبيقات التكنولوجية مثلا المناخل الجزيئية، التبادل الايوني، المحفزات، وخصوصا الممتازات. تم تقسيم اهداف هذه الدراسة الى قسمين منفصلين هما: اول محاولة لتحضير الزيوليت من مادة الطين المحلية باستخدام بروتكول وتعديلها وفقا للوسائل المتاحة لنا، وثانيا تقييم قدرتها كما مكثف من قبل تلون المياه. وبالتالي نحن قد خصصنا اربعة زيوليتات تستخدم كمصادر للسليكات و الومينات، سواء المعادن الطبيعية، الاول هو الكاولين في شرق الجزائر، في حين ان الثاني هو خليط الطين من منطقة تيارت. واتسمت المواد المركبة والسلائف من خلال الاساليب التالية الاشعة السينية، الاشعة ماتحت الحمراء ورمان الطيفي. واخيرا تم تقييم قدرة الامتصاص من الزيوليت عن طريق ازالة الميثيلين الازرق في المحلول اختيارها كنموذج للمياه الملوثة.

الكلمات المفتاح: الزيوليت، التبادل الايوني، المحفزات، سيلسكات، الومينات، الكاولين، الاشعة السينية، الاشعة ماتحت الحمراء، الرمان الطيفي، الميثيلين الازرق.

Résumé

Depuis leur découverte sous leur forme naturelle, les zéolites ont connu un grand intérêt dans plusieurs applications technologiques telles que les tamis moléculaires, échangeurs d'ions, catalyseurs, et en particulier autant qu'adsorbants. Les objectifs de ce travail se sont divisés en deux grandes parties bien distinctes qui sont : premièrement la tentative de préparation de zéolithes à partir d'une matière argileuse locale en utilisant un protocole modifié en fonction des moyens mis à notre disposition, et deuxièmement l'évaluation de leur capacité autant qu'adsorbant par la décoloration des eaux. Ainsi nous avons synthétisé quatre zéolites en utilisant comme sources de silicate et d'aluminate, deux minéraux naturels, le premier est du kaolin de l'est algérien, alors que le deuxième est un mélange argileux de la région de Tiaret. Les matériaux synthétisés et leurs précurseurs ont été caractérisés par les techniques suivantes : DRX, spectroscopie IR et Raman. Enfin l'évaluation de la capacité d'adsorption des zéolithes a été évaluée par l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse choisi comme polluant modèle des eaux.

Mots clés : Zéolithe, échangeurs d'ions, catalyseurs, silicate, aluminate, kaolin, DRX, spectroscopie IR, Raman, méthylène.

Abstract

Since their discovery in their natural form, zeolites have been of great interest in several technological applications such as molecular sieves, ion exchangers, catalysts, and especially as adsorbents. The objectives of this work have been divided into two main parts distinct which are: Firstly, the attempt to prepare zeolites from a local clay material using a modified protocol according to the means available to us, and secondly the evaluation of their capacity as well as adsorbent by the discoloration of the waters. Thus, we have synthesized four zeolites using two natural minerals as sources of silicate and d'aluminate, the first being Algerian eastern kaolin, while the second is a clay mixture of the Tiaret region. The synthesized materials and their precursors were characterized by the following techniques: DRX, IR and Raman spectroscopy. Finally, the evaluation of the adsorption capacity of the zeolites was evaluated by the elimination of methylene blue in aqueous solution chosen as model water pollutant.

Key words : Zeolite, ion exchangers, catalysts, Silicate, aluminate, kaolin, DRX, IR, Raman, methylene.