



PREPARATION DES ARGILES PONTEES D'ORIGINE ROUMAINE AVEC DES POLYCATIONS D'ALUMINIUM ET DE FER ♦

D.I. Nistor¹, N.D. Miron², I. Siminiceanu³

¹*Université de Bacău; Faculté d'Ingénierie; Département d'Ingénierie Chimique et Alimentaire; Laboratoire de Catalyse et Matériaux Microporeux; 157, Calea Mărășești, 600115 – Bacău, Roumanie;
E-mail : dnistor@ub.ro , denisanistor@yahoo.com*

²*Université de Bacău; Faculté d'Ingénierie; Département d'Ingénierie Chimique et Alimentaire; Laboratoire de Synthèse Organique et Environnement; 157, Calea Mărășești, 600115 – Bacău, Roumanie;
E-mail : dmiron@ub.ro*

³*Université Technique Gh. Asachi; Faculté de Chimie Industrielle; 71, Bd. Mangeron, RO-6600, Iași, Roumanie;
E-mail : isiminic@ch.tu.iasi.ro*

Abstract: Our study is focused on a new family of microporous solids with controlled microporosity, namely pillared clays. These materials are studied on a large scale for varied application and especially for different pollutants retention. This paper presents the manufacturing of nanomaterials able to retain radioactive cations from polluted waters. The experiments were performed with the same starting material: bentonite from Valea Chioarului (Romania) deposits.

Keywords: *montmorillonit, pillared clays, radioactive cations*

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

Résumé: Nos études sont concentrées sur une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers est largement étudiée pour des applications variées dont notamment la rétention des polluants. Le travail présente la réalisation des nanomatériaux capable de retenir les cations radioactifs des eaux infestées. Les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Valea Chioarului, Roumanie.

Mots clés: *montmorillonite, argiles pontées, cations radioactives*

INTRODUCTION

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques et radioactifs, constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée, appelés communément argiles pontées [1-5] ou argiles à piliers (AP) est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse.

Le travail présenté dans ce manuscrit, qui s'inscrit dans la continuité de nos précédents travaux, a pour centre d'intérêt principal la valorisation de certaines argiles bentoniques algériennes très abondantes.

L'idée de départ, dans une première étape, était de modifier la structure de la montmorillonite en intercalant des polycations hydroxymétalliques dans le volume interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux [6-10].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

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, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [2-3].

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques et caractérisées par la spectroscopie RMN MAS (Magic Angle Spinning) de ^{27}Al et ^{29}Si . De nombreux auteurs suggèrent que l'Al intercalé existe sous forme de complexes polycationiques. D'autres, par contre, suggèrent que les argiles à piliers Al_2O_3 , même s'ils sont stables thermiquement, peuvent néanmoins se transformer en gibbsite après un vieillissement prolongé.

MATERIELS ET METHODES

Purification de la bentonite

Traitement préliminaire

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Valea Chioarului (Roumanie). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)

Substance	Quantité [%]
SiO_2	67,98
Al_2O_3	14,5
MgO	2.15
Fe_2O_3	1.13
Na_2O	2.15
K_2O	0.60
CaO	0.90
MnO	-
PC*	5.67

PC* - perte à calcination

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à $2\ \mu\text{m}$, qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par montm-Na.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau MilliQ, en proportions (0,4 % p/p), que nous soumettons à une bonne agitation pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

Les échantillons de bentonites sont rendus homoioniques sodiques (bentonites-Na) grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par montm-Na.

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 mL) gardées à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation. Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons montm-Na par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse que nous avons fabriqué en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) sont plongés dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

Préparation des argiles pontées

Solutions pontantes. Conditions d'expérimentation

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé deux solutions pontantes à base d'aluminium Al(III) et de fer Fe(III). Dans la préparation de ces solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit discontinu (goutte à goutte).

Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant muni d'une tige en verre afin d'éviter la sur-alcalinité locale des solutions (ou la suracidité dans le cas du titane), qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique $[\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_3]$ ou de l'oxyde de titane TiO_2 . Nous avons suivi et contrôlé quotidiennement l'évolution du pH, du maximum d'absorption dans le visible et de la couleur des trois solutions pontantes.

Tout au long de cette étude, reviendront les notations $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ et $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$, qui désigneront à chaque fois les polycations fournis respectivement par les deux solutions pontantes. Les différentes conditions de préparation des trois solutions pontantes utilisées sont reproduites par le Tableau 2.

Tableau 2. Caractéristiques des solutions pontantes préparées

Solution pontante	Polycations d'aluminium	Polycations de fer
Formule du polycation	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$	non identifiée
Symbole	$\text{Al}_x(\text{OH})_y$	$\text{Fe}_x(\text{OH})_y$
Rapport molaire	$\text{OH}/\text{Al} = 1,8$	$\text{OH}/\text{Fe} = 2$
Temps de vieillissement (heures)	48 h	80 h

Solution Polycation d'aluminium

La polymérisation de l'ion Al^{3+} est réalisée selon les conditions opératoires présentées dans le Tableau 2 et optimisées. Dans cette synthèse, nous procédons à la titration d'une solution de chlorure d'aluminium 0,5 M ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 % Acros) par une solution d'hydroxyde de sodium 0,225 M (NaOH, p.a.-Fluka) avec un débit discontinu de 1,5

mL.min⁻¹. Les polycations correspondants de formule $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ont été identifiés grâce à l'analyse par la spectroscopie ²⁷Al RMN dont les spectres et la structure sont donnés plus loin dans les figures 2 et 3. Nous le désignerons quelquefois par Al¹³.

Solution Polycation de fer

Cette solution est préparée en titrant une solution de sel ferrique, nitrate ferrique 0,43 M (Fe(NO₃)₃.9H₂O, (Normapur Prolabo) par une solution basique 0,75 M (NaOH p.a.-Fluka) selon les conditions présentées dans le Tableau 2. Le titrage est effectué avec un débit discontinu de 0,6 mL.mn⁻¹. Toutes les solutions de polycations préparées sont mises dans des flacons sombres à l'obscurité. Ainsi, nous avons examiné, suivi et contrôlé quotidiennement l'évolution de la longueur d'onde, du pH et de la couleur en fonction du temps de vieillissement de ces solutions.

L'intercalation de la montm-Na par des polycations métalliques a pour but, non seulement, d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir davantage leurs distances basales d₍₀₀₁₎, mais aussi, de créer des pores dans le plan (a, b) de ce minéral. Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxydes métalliques est réalisé selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi d'un traitement thermique. Des suspensions de montm-Na de concentrations généralement égales à 0,5 % (w/w), initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte (8,1 mL.min⁻¹) à l'aide d'une pompe péristaltique, par des solutions pontantes sous agitation rapide et permanente.

A la fin de la titration, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion. Après plusieurs lavages à l'eau et filtration sous vide, les complexes sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des complexes sont :

- phase liquide (L), solution contenant le polycation dans une concentration de 4.10⁻² M;
- phase solide (S), l'argile montmorillonitique de Roumanie (Valea Chioarului) ;
- fraction granulométrique : 0,2 - 0,02 mm le diamètre de la particule ;
- rapport L/S, 4/1 ;
- agitation : 300 rotation/minut ;
- température de travail : 353 K ;
- temps pour la réaction : 60 minutes.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans la suite de l'étude, nous nous proposons de constituer dans un premier temps une importante base de données en termes de caractérisation des différentes argiles pontées par des méthodes essentiellement spectroscopiques.

La diffraction des rayons X et les mesures texturales (S.S. et porosité) sont utilisées afin de suivre l'évolution de la distance basale et du réseau microporeux de la montmorillonite avant et après le pontage.

Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens D5000, travaillant sur la radiation monochromatique du cuivre ($1,54056 \text{ \AA}$) et comprenant un mono chromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer.

Du point de vue synthèse, il est à signaler que toutes les solutions à la fin de la préparation doivent être limpides et dépourvues de toutes particules solides afin de vérifier que l'on a évité la formation des précipités d'hydroxydes.

Les différentes et nombreuses expériences réalisées dans ce sens, nous ont permis, en s'appuyant sur les différentes théories et travaux publiés jusqu'ici, de mettre en relation la formation de ces précipités solides avec les rapports OH/Me (ou H/Me). En effet, les ions Me^{n+} présents initialement dans la solution de sel métallique sont polarisants et possèdent, de ce fait, de fortes charges nettes positives. Les ions OH^- (ou H^+ dans le cas du titane) additionnés se partagent entre les ions Me^{n+} présents dans la solution et donnent par la suite des espèces polycationiques de tailles et de basicité élevées.

Nous reproduisons sur la Figure 1 les spectres RMN ^{27}Al pour les solutions pontantes.

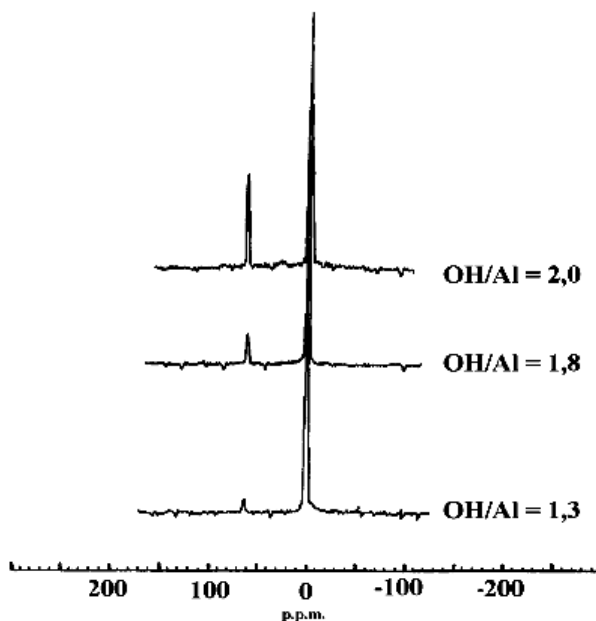


Figure 1. Spectres RMN ^{27}Al des solutions polycations d'aluminium de différents rapports molaires OH/Al

Ces spectres présentent deux pics, l'un à 0 ppm et l'autre à 62,8 ppm :

- le premier signal est attribué aux différents aluminium qui existent en coordination octaédrique similaire à celui de la référence $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, qui existe dans la solution sous forme monomérique et dimérique de type : $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{10-x}]^{(6-x)+}$;
- Les raies situées à 62,8 ppm sont attribuées à l'aluminium en coordination tétraédrique AlO_4 localisé au centre du polymère sphérique $(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$;

Aussi, il est possible à partir des surfaces des pics de calculer les quantités d'aluminium présentes dans la solution polycation d'aluminium sous forme mono, di et polymériques.

Du point de vue structure cette espèce est constituée par :

- un coeur ou "nucléus" en environnement symétrique comprenant un atome Al en coordination tétraédrique situé dans le centre de la structure sphérique du polymère.
- une "couverture" constituée de 12 atomes Al en coordination octaédrique dans un environnement dissymétrique.

Les diffractogrammes des argiles précurseurs (bentonite naturelle et montm-Na) présentés sur la figure 2 révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (quartz, feldspath,...).

L'examen de ces spectres confirme réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8$
- une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5,7$ et 29°
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 15$ et 17°

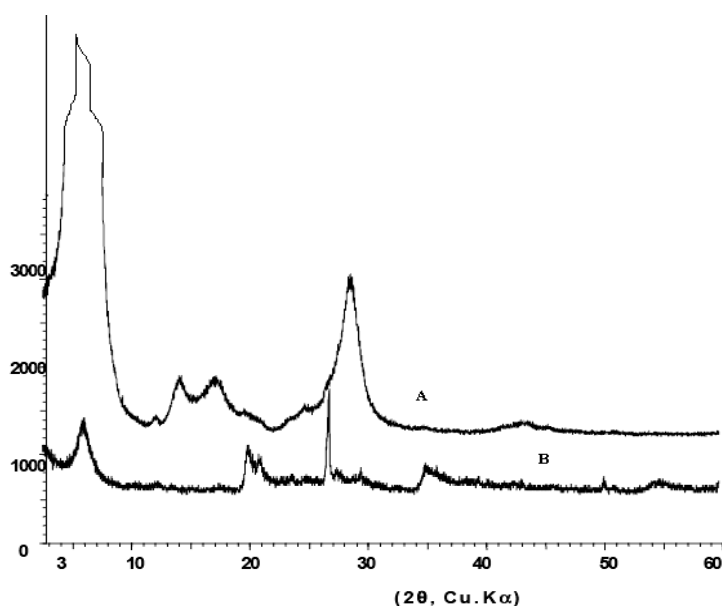


Figure 2. Diffractogrammes des échantillons (A) : montm-Na, (B) : bentonite naturelle

Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (**B**runauer, **E**mett et **T**eller).

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2000, par construction de l'isotherme en 4 points.

Les espacements basaux obtenus pour les feuillets de la montmorillonite sont confirmés, là aussi, par le grand développement du réseau microporeux et les grandes surfaces spécifiques.

Sur la Figure 3, nous nous limiterons à présenter uniquement les isothermes d'adsorption-désorption du précurseur (montm-Na) et de la montmorillonite pontée aux polycations d'aluminium et calcinée à 500 °C.

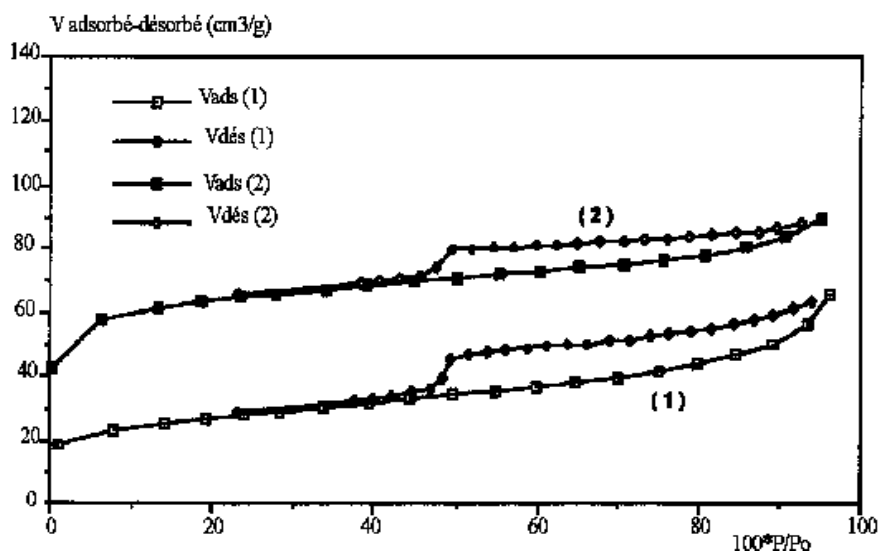


Figure 3. Isothermes d'adsorption-désorption (A): (1) : montm-Na (2) : montm- $Al_x(OH)_y$ calcinée à la température de 500 °C

Les différentes matrices potées présentent des surfaces BET allant de 500 jusqu'à 800 $m^2.g^{-1}$, nettement supérieures à celle de l'argile initiale purifiée (montm-Na).

Propriétés acido-basiques de surface

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage indirect, avec la méthode TPD (Thermodésorption programmé).

Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M utilisant Tachiro, comme indicateur.

La diagramme présent deux domaines bien délimitées:

- le domaine de température jusqu'à 503 K, qui contienne des faibles centres d'acidité qui peut réaliser une adsorption jusqu'à 503 K, qui représente 34,41 % de l'acidité totale ;
- le domaine de température entre 503 K et 653 K, qui contienne centres d'une moyenne acidité et représente 60,38 % de l'acidité totale;
- le domaine de température entre 653-773 K, contienne des centres acides qui réalisent la désorption aux très élevées températures, représentant 5,21 de l'acidité totale.

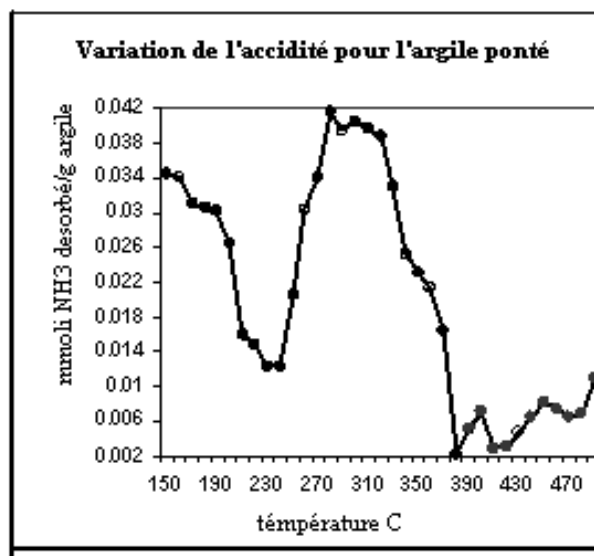


Figure 5. Diagramme avec les caractéristiques acido-basiques pour les argiles pontées

L'acidité totale est de 0,734773 mmol/g d'argile. La population totale des centres acides est de 5,523345 u.s (unités de surface) et elle est répartie dans le domaine de température 423-503 K, 22,29%, dans le domaine 503-653 K: 71,147, entre les températures 653-693 K: 1,34%, dans le domaine 693-743 K, 2,4% et entre 743-773K: 2,81%.

CONCLUSIONS

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des argiles pontées dans l'adsorption de certains micropolluants organiques susceptibles d'être présents dans les eaux. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles à piliers stables thermiquement et de montrer les domaines où ces dernières peuvent s'appliquer et d'indiquer leurs développements possibles.

Dans le procédé de préparation de la solution pontante, il importe de citer les principaux facteurs prépondérants qui gouvernent la polymérisation des deux ions métalliques étudiés Al(III) et Fe(III). Ces facteurs sont la concentration en ion métallique, le rapport molaire OH/Me (ou H^+/Ti dans le cas du titane), le temps de maturation des solutions pontantes et la vitesse d'agitation.

Les résultats de caractérisation de cette étude montrent que les argiles intercalées aux différents polycations métalliques et présentant des surfaces spécifiques et des stabilités thermiques élevées peuvent être obtenues moyennant certaines conditions optimales de préparation. Nous avons réussi à préparer des argiles pontées avec de grands espacements basaux variant entre 18 à 27 Å selon la nature du complexe polycationique intercalé. L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer réellement la création d'un réseau microporeux très dense et des surfaces spécifiques

très élevées par rapport à l'argile naturelle, provoquée grâce à l'intercalation de gros piliers métalliques.

Avec les propriétés déterminées, les argiles pontées sont des matrices très réactives qui peuvent être utilisées dans des processus de dépollution.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Dullien, F.A.L.: *Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure*, Academic Press, London, **1978**, pp.157-230.
2. Nistor, D., Dron, P.I., Surparteanu, G.G., Siminiceanu, I., Miron, N.D., Azzouz, A.: Optimized procedure for clay pillaring with aluminium species used in depollution, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2006**, **84** (2), pp.527-530.
3. Azzouz, A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A.V., Sajin, T., Monette, F., Niquette, P., Hausler, R.: Assesment of acid-base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH₃ and CO₂- TPD measurements, *Thermochimica Acta*, **2006**, **449** (1-2), pp.27-34.
4. Carriazoa, J., Guéloub, E., Barraultb, J., Tatibouët, J.M., Molinaa, R., Morenoa, S., Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity, *Catalysis Today*, **2005**, **107-108**, pp. 126-132
5. Aouad, A., Mandalia, T., Bergaya, F., A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling, *Applied Clay Science*, **2005**, **1-4**, pp.175-182.
6. Hutson, N.D., Hoekstra, M.J., Yan, R.T, Control of microporosity of Al₂O₃-pillared clays: effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, **28**, pp. 447-459
7. Nistor, D., Azzouz, A., Siminiceanu, I., Contributions a la preparation et la caracterisation d'argiles modifiees pour des processus de depollution, *Actes du Deuxième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquee, Bacău*, oct. 10-12th, Editura Tehnica-Info, Chişinău, **2002**, pp.293
8. Vaccari, A., Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Applied Clay Science*, **1999**, **14**, pp.161-198
9. Fetter, G., Heredia, G., Velázquez, L.A., Maubert, A.M., Bosch, P., *Applied Catalysis A: General*, **1997**, **162**, pp. 41-45
10. Azzouz, A., Messad, D., Nistor, D., et al., Vapor phase aldol condensation over fully ion-exchanged montmorillonite-rich catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, **241**, pp.1-13.