

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS, Sétif 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Techniques

FILIÈRE: Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème :

**Dépôt de particules de nickel-cobalt sur une
argile: Préparation et caractérisation**

Présenté Par :

Samia MELAIM

Encadré Par :

Dr. Lemnouer CHIBANE

Date de soutenance: 24/06/2014

Jury de Soutenance:

Président:	Y. BENGUERBA	MCB	U.F.A.SETIF 1
Encadreur:	L. CHIBANE	MCA	U.F.A.SETIF 1
Examineur:	A. DILMI	MAA	UNIV. SKIKDA

Promotion 2013/2014

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de génie des procédés chimiques, département de génie des procédés, Université Sétif 1.

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force et l'aide afin de pouvoir accomplir ce travail.

*Mes infinis remerciements à mon encadreur **Dr. L. Chibane** et pour leur patience, leur aide efficace et leurs conseils judicieux depuis le début de la réalisation de ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **Dr. Y. Benguerba**, docteur à l'université de Sétif qui m'a fait honneur d'accepter de juger et d'être président de jury de ce travail.*

*Je remercie également Monsieur **A. Dilmi** de l'université de Skikda pour avoir accepté d'examiner et juger ce travail.*

Je profite l'occasion pour remercier tous mes collègues du laboratoire pour le soutien, l'encouragement et les moments agréables passés ensemble.

Enfin nous tenons à remercier tout ceux qui ont contribué de près comme de loin à l'élaboration de ce travail.

Sommaire

Sommaire.....I

Liste des figures.....V

Liste des tableaux.....VII

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Generalites sur les argiles 2

I.1. Introduction 2

I.2. Définition..... 2

I.3. Origine..... 3

I.4. Composition des argiles 3

I.5. Structure des argiles 4

I.6. Classifications des argiles 5

 a) Les argiles phylliteuses..... 5

 b) Les minéraux argileux interstratifiés..... 5

 c) Les argiles fibreuses 5

I.7. Propriétés des argiles 8

 I.7.1. Propriétés physicochimiques des argiles 8

 a) Surfaces spécifiques des montmorillonites naturelles 8

 b) Propriétés acido-basiques d'une argile naturelle 8

 I.7.2. Propriétés caractéristique des argiles 9

 a) Propriétés de gonflement 9

 b) Rôles des cations compensateurs 9

 c) Propriétés colloïdales..... 10

 d) Capacité d'échange cationique (CEC) 10

I.8. La montmorillonite 11



I.8.1. Définition.....	11
I.8.2. Origine de la montmorillonite.....	11
I.8.3. Structure de la montmorillonite	11
I.8.4. Microstructure de la montmorillonite.....	12
a) Le feuillet élémentaire	12
b) La particule primaire	13
c) L'agrégat.....	13
I. 8.5. Propriétés de la Montmorillonite	13
I.8.6. Domaines d'application de la Montmorillonite.....	14
I. 8.7. Formule chimique de la montmorillonite	15
I.9. Les argiles pontées	15
I.9.1. Généralité.....	15
a) Définition	15
b) Principe.....	16
I.9.2. Caractéristiques des argiles pontées	16
II. Le Nickel.....	17
II.1. Définition	17
II.2. Principe	17
II.3. Utilisation.....	18
III. Le cobalt	18
III.1. Définition.....	18
III.2. Principe	18
III.3. Application du cobalt	19
IV. propriétés chimiques et physiques du cobalt et nickel.....	20
V. Méthode de préparation des catalyseurs.....	20
V.1. Imprégnation	21



V.2. Le séchage.....	21
V.3. La calcination	22
VI. Méthodes de caractérisations des catalyseurs.....	20
VI.1 La diffraction des rayons X	22
VI.1.1 Principe	23
VI.1.2 Appareillage	24
VI.1. 3 Intérêt.....	24
VI.2 Spectroscopie UV-visible Solide	24
VI.2.2 Appareillage	25
VI.3 Spectrométrie infrarouge	26
VI.3.1 Principe	26
VI.3.2 Intérêt.....	26
VI.4 La Microscopie électronique à balayage	27
VI.5 Mesure de surface spécifique par méthode BET	27
VI.6 Mesure de Porosimétrie	28

Chapitre 2 : Partie expérimentale

I. Introduction	29
II. Matières et méthodes.....	31
II.1. La composition chimique de la montmorillonite.....	31
II.2. Purification des argiles.....	31
II. 2.1. Protocole de purification	31
a) Sédimentation.....	31
b) Traitement chimique	31
b.1) Lavage par HCl pour l'élimination des carbonates	32
b.2) Lavage par H ₂ O ₂ pour l'élimination des matières organique	32
II.2.2. Préparation de la montmorillonite sodique	32



III. Préparation de montmorillonite pontée	34
III.1. Les produits utilisés	34
III.2. Solution pontantes et conditions d'expérimentations	34
III.3. Pontage par aluminium	35
III.4. Pontage par le fer	36
IV. Catalyseurs préparés à base de Ni-Co	37
IV.1. Catalyseur 1: MmtPAI-Ni-Co	37
IV.2. Catalyseur 2: MmtPFe-Ni-Co	37
IV.3. Catalyseur 3: MmtNi-Co-PAI	37
IV.4. Catalyseur 4: MmtNi-Co-PFe	38
V. Résultats et discussions	41
V.1. Caractérisation par infrarouge	41
V.1.1. La montmorillonite sodique Mmt-Na	41
V.1.2. la montmorillonite pontée par Al	43
V.1.3. la montmorillonite pontée par le fer	44
V.1.4. La comparaison de la Mmt-PAI et Mmt-PFe	45
V.1.5 Spectroscopie IR des catalyseurs préparés à base de Ni-Co	46
Conclusion générale	48
Références bibliographiques	49

Liste des figures

Figure-1:	Profil pédologique du sol brun.....	3
Figure-2:	Eléments structuraux : les tétraèdres.....	4
Figure-3:	Eléments structuraux : les octaèdres.....	4
Figure-4:	Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».....	6
Figure-5:	Structure de minérale argileuse (Illite).....	6
Figure-6:	Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorionillite ».....	7
Figure-7:	Argile gonflante.....	9
Figure-8:	Structure de la montmorillonite.....	12
Figure-9:	Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	12
Figure-10:	Méthodes de préparation des argiles pontées.....	16
Figure-11:	Caractérisation argiles pontées.....	17
Figure-12:	Loi de Bragg.....	23
Figure -13:	Les deux composantes de réflexion : spéculaire (Rs) et diffuse (Rd).....	25
Figure -14:	Schéma du système utilisant la réflexion diffuse.....	25
Figure -15:	Schéma du procédé de préparation de l'argile sodique.....	33
Figure -16:	Schéma montrant l'évolution de la porosité des silicates intercalés au cours de la calcination.....	35
Figure-17:	Réduction de la distance inter foliaire intercalée par Al^{3+} après calcination ($d_3 < d_2$) conduisant à un arrangement plus ordonné.....	36
Figure-18:	Représentation de la microdéformation des couches argileuses après greffage covalent.....	38
Figure- 19:	Greffage des ions Nickel sur la surface latérale d'une montmorillonite (2 sites OH- pour un Ni^{2+}) inspirée de la représentation de K.L. Konan.....	39
Figure-20:	Protocole de préparation des catalyseurs.....	40
Figure- 21:	Spectroscopie IR du MMT-Na.....	42
Figure- 22:	Spectroscopie IR du Mmt-Al.....	43
Figure-23:	Spectroscopie IR du Mmt-Fe.....	44
Figure -24:	Spectroscopie IR de la comparaison de la Mmt-PAl et Mmt-PFe.....	45

Figure-25: Spectroscopie IR de la MmtPAI-Ni-Co, MmtNi-Co-PAI.....	46
Figure-26: Spectroscopie IR de la MmtPFe-Ni-Co, MmtNi-Co-PFe.....	47

Liste des tableaux

Tableau-1:	Classification générale des minéraux argileux.....	7
Tableau-2:	Surfaces spécifiques de certaines montmorillonites naturelles.....	8
Tableau-3:	Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses.....	11
Tableau-4:	propriétés chimiques et physiques du cobalt et nickel.....	20
Tableau-5:	Principales réactions observées dans le reformage sec.....	29
Tableau-6:	Composition chimique de la montmorillonite naturelle (gisement de Maghnia.....	31
Tableau-7:	Caractéristiques des solutions pontantes préparées.....	35
Tableau-8:	Quelques bandes d'absorption caractéristiques de l'argile.....	41

Introduction générale

Introduction Générale

Introduction générale

L'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel, utilisé principalement comme source d'énergie industrielle et domestique pour son fort pouvoir calorifique. Le gaz algérien contient plus de 80% de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds. Plusieurs technologies sont disponibles pour la valorisation du méthane. La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone est l'une des voies importantes pour la production du gaz de synthèse utilisé pour la production d'hydrocarbures, ou de méthanol.

Beaucoup d'efforts sont fait pour trouver un système catalytique capable d'orienter la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone vers la production d'hydrogène. Généralement les études montrent que les catalyseurs actifs sont à base de métaux nobles supporté ou de nickel-cobalt. Dans le cas des catalyseurs de nickel-cobalt, la stabilité semble dépendre remarquablement de la nature et de la composition du support. Parmi les matériaux utilisés comme support, on distingue les matériaux argileux. Actuellement, les industries accordent un intérêt grandissant à l'application des argiles aussi bien en tant que matériaux adsorbants de salissant, que catalyseurs de synthèse organique. De nombreux travaux montrent qu'une grande variété de catalyseurs à base d'argile modifiée de diverses façons a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques avec succès. L'argile dite montmorillonite est un représentant caractéristique des aluminosilicates. Elle a plusieurs caractéristiques, tels que, une grande surface spécifique, acidité superficielle, structure lamellaire. Ces propriétés privilège la montmorillonite d'être utilisée comme catalyseurs de plusieurs réactions chimiques.

L'objectif de ce travail est de préparer une série de catalyseurs à base de nickel-cobalt, supportés sur une argile locale traitée par différentes méthodes. Dans une première partie du manuscrit, nous présentons une étude bibliographique concernant les propriétés microscopiques et macroscopiques les plus significatives des matériaux argileux, une description des méthodes de préparation et de caractérisations des catalyseurs. Le deuxième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux, où seront décrit les différentes opérations de nos catalyseurs, ainsi que les techniques de caractérisation de ces derniers. Les résultats obtenus et leurs interprétations sont aussi présentés. Finalement, nous terminerons par une conclusion générale et perspectives.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

I. Généralités sur les argiles

I.1. Introduction

Une argile résulte essentiellement de la désintégration physique/mécanique et d'une transformation chimique des roches ignées et métamorphiques. A l'état naturel, l'argile appartient à la famille des aluminosilicates phylliteux appelés couramment les phyllosilicates. Les argiles sont caractérisées par des grains ayant une taille environ de 2 μm qui s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins. Elles se rapportent à des minéraux microporeux naturels composés de particules de texture très fine à différentes échelles. La taille fine de ces particules et le caractère aplati de ces minéraux constitutifs, donne à l'argile une grande surface spécifique. Une argile peut contenir plusieurs phyllosilicates. Par exemple, si le phyllosilicate majoritaire est une montmorillonite, l'argile sera donc «une argile-montmorillonite». La structure de l'argile naturelle est constituée d'un empilement de feuillets lamellaires qui sont organisés en couches planes bidimensionnelles constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets [1]. L'argile a une forte capacité à adsorber des composés à l'état gazeux ou liquide et à admettre de nombreux échanges cationiques dans son réseau [2]. Ces différentes propriétés font que ces matériaux sont utilisés dans plusieurs applications industrielles telles que la séparation des gaz et la récupération des polluants atmosphériques [3].

I.2. Définition

L'argile est une des matières premières qui constituent un groupe complexe de minéraux qui ont chacun leur minéralogie [4-5]. On définit la fraction argileuse fine comme étant la fraction formée de minéraux argileux de différentes natures et dont la taille des particules est inférieure à 2 μm [6]. 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 phyllosilicates. Toutefois une définition plus minéralogique et consistante à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates existe également: dans cette définition-là, certains composés qui sont considérés comme des argiles ne sont pas forcément considérés par tous les minéralogistes comme des argiles [7].

I.3. Origine

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, l'illite et la vermiculite ; sont de très fines particules, elles peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification), soit être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques). En fonction des roches mères (granite, gneiss ou schistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite [7].



Figure -1 : Profil pédologique du sol brun [1]

L'horizon A supérieur est appauvri en argile et en fer, il est clair et perméable. L'horizon S sous-jacent concentre l'argile et l'oxyde de fer, il est plus coloré et présente une structure polyédrique ou prismatique. L'horizon C le plus clair, représente la roche-mère où ont lieu les prélèvements [1].

I.4. Composition des argiles

L'argile est composé d'un mélange de minéraux naturels appelés « minéraux argileux » (quartz, feldspaths, oxyde de fer, oxyde de titane, oxyde terreux et alcalinoterreux...etc.). Dans une argile, les minéraux argileux à plus fortes teneurs sont :

- La silice (quartz, cristobalite, tridymite).
- Les oxydes et hydroxydes d'aluminium (corindon, gibbsite, diaspore, boehmite...).
- Les carbonates (dolomite, diobertite, sidérite, calcite, aragonite...).
- Les minéraux ferrifères (lépidocrocite, maghémite,...etc.).

Ces minéraux argileux sont évolutifs et sont caractérisés par une certaine plasticité lorsqu'ils sont mouillés et par une dureté et une compacité lorsqu'ils sont secs ; la plasticité étant l'aptitude du minéral argileux à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage [8].

I.5. Structure des argiles

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillet, d'où leur nom phyllithes [9]. Ces feuillet sont séparés par des espaces interfoliaires vides ou contenant des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés [9 -10]. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale [10]. Les entités de base composant ces minéraux sont des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles (**Figure 2 et Figure 3**).

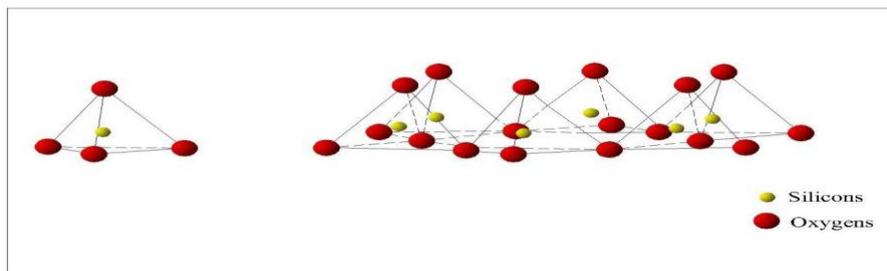


Figure -2 : Eléments structuraux : les tétraèdres[11]

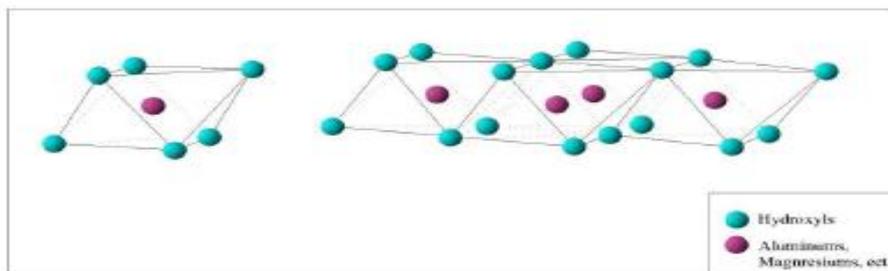


Figure – 3 : Eléments structuraux : les octaèdres [11]

I.6. Classifications des argiles

a) Les argiles phylliteuses

Elles sont basées sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance inter réticulaire d_{001} . On distingue alors :

- ✓ Des minéraux à 7 Å (type 1/1 ou TO).
- ✓ Des minéraux à 10 Å (type 2/1 ou TOT).
- ✓ Des minéraux à 14 Å (type 2/1/1 ou TOTO).

b) Les minéraux argileux interstratifiés

Ces minéraux sont formés par un mélange d'argiles phylliteuses, c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alterne de différentes manières:

- ✓ Irrégulière comme la sudoite (chlorite- montmorillonite).
- ✓ Régulière comme la bravaisite (illite- montmorillonite).
- ✓ Ravaisite (illite- montmorillonite).

c) Les argiles fibreuses

Les argiles fibreuses appartiennent à deux familles: les sépiolites et les palygorskites. Ces minéraux sont formés par une série de rubans et sont caractérisés par un réseau monodimensionnel.

Il existe trois familles d'argiles fibreuses : les kaolinites, les illites et les smectites[10].

i) la famille des Kaolins de type T/O : chaque feuillet présente une couche T (tétraèdres) associée une couche O (octaèdres). L'association des deux couches est assurée par la mise en commun des atomes d'oxygènes des tétraèdres de la couche T et des octaèdres de la couche O. Les espaces hexagonaux délimités par 6 tétraèdres voisins permettent l'insertion des groupes OH⁻ des octaèdres. L'association des feuillets se fait par des liaisons hydrogènes [12]. C'est un minéral dioctaédrique où il se produit très peu de substitutions isomorphiques [13].

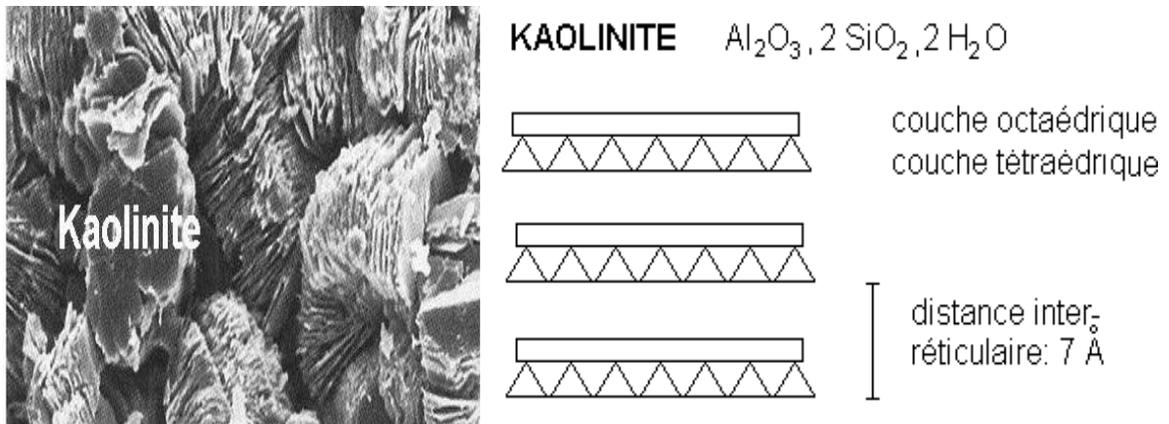


Figure -4 : Structure de minérale argileuse « la kaolinite » [13]

ii) *la famille des smectites de type T/O/T*: les feuillets sont constitués par la condensation d'un plan d'octaèdre avec deux plans de tétraèdres [12]. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés et la glauconite. L'illite se présente sous forme des feuillets de 10Å à trois couches. Ces caractéristiques minéralogiques sont proches de celles des micas d'où l'existence d'intermédiaires illite-mica blanc. La glauconite correspond à des feuillets de 10Å dont les plaquettes empilées peuvent donner de petits grains vert jaunâtre ou vert bleu [13].

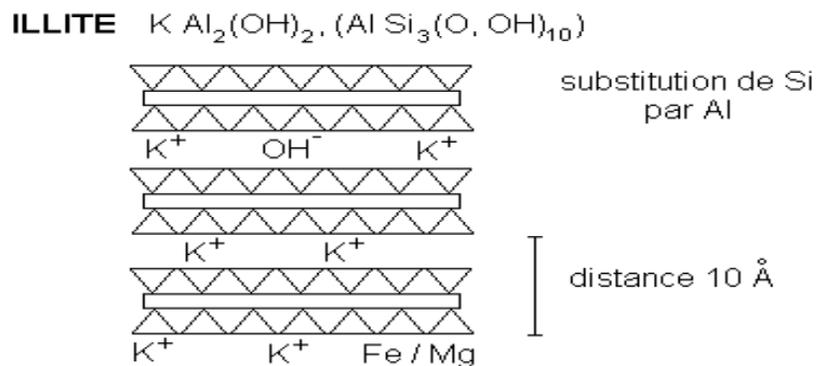


Figure -5 : Structure de minérale argileuse (Illite) [13]

iii) *la famille de chlorite de type T/O/T/O* : elles sont formées par un empilement de feuillets de type T/O/T alternant avec des couches octaédriques [12]. Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, du fait que le feuillet brucitique est électriquement chargé. Lorsque ces chlorites présentent un

déficit de charge. La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflants [14].

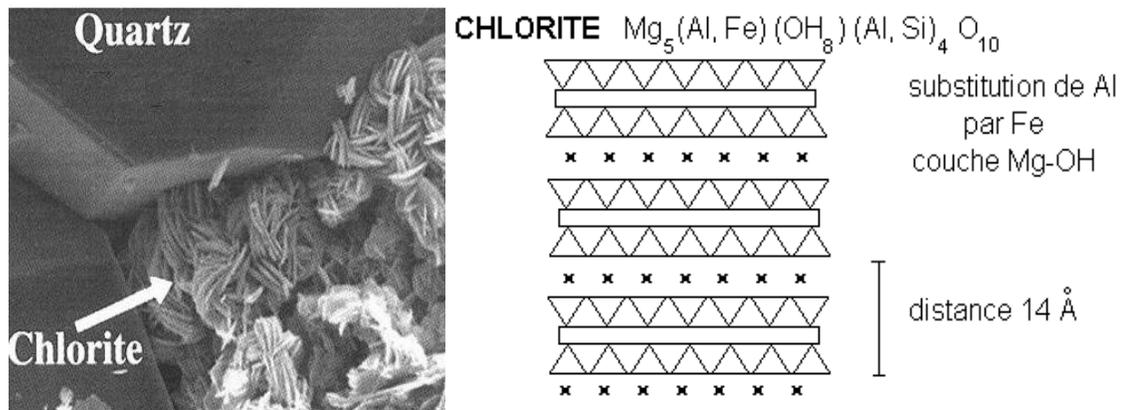


Figure -6 : Structure de minéraux argileux « Chlorite» [13]

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

Tableau-1 : Classification générale des minéraux argileux[15]

Groupe de minéraux argileux	Structure T=couche de tétraédres O= couche d'octaédres
Kaolinite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illite	H_2O ,cations
Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

I.7. Propriétés des argiles

I.7.1. Propriétés physicochimiques des argiles

a) Surfaces spécifiques des montmorillonites naturelles

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé.

La méthode BET conduit à des valeurs des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont pas représentatives que de la surface externe des phyllosilicates [16].

La littérature mentionne plusieurs montmorillonites naturelles de surfaces spécifiques comprises entre 80 et 100 m²/g. Les surfaces spécifiques, les plus répandues dans la littérature, sont rassemblées dans le tableau-2. Elles montrent que l'aire spécifique de la montmorillonite de Maghnia est la plus élevée, comparée aux montmorillonites d'autres régions dans le monde.

Tableau-2: Surfaces spécifiques de certaines montmorillonites naturelles [1]

Origines de l'argile montmorillonites naturelles	Surfaces spécifiques BET m ² /g
Maghnia(ouest d'Algérie)	70
Mostaganem (nord Algérie)	56
Expansia (France)	67
Wyoming (USA)	56
Guangdong (Chine)	39

b) Propriétés acido-basiques d'une argile naturelle

L'acidité des catalyseurs est une notion complexe qui dépend de plusieurs paramètres tels que :

- ✓ La nature des sites acides,
- ✓ Le nombre de sites acides,
- ✓ La force des sites acides et leur répartition à la surface du solide.

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements silanols ou aluminols superficiels de bordure X-OH (X= Al ou Si). Le rapport Si/Al fixe le nombre de sites acides potentiels et détermine la distance moyenne entre ces sites [1].

I.7.2. Propriétés caractéristique des argiles

Les propriétés donnant aux argiles des spécificités bien définies sont nombreuses, elles peuvent être physiques et chimiques, les plus importantes sont [17] :

a) Propriétés de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes :

- **Eau libre** : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.
- **Eau liée** : elle comprend l'eau d'humidité, et l'eau interfeuillet.

Concernant la première, le grain présente une surface chargée électriquement, autour de laquelle s'orientent les dipôles d'eau.

Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quant la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire [18].

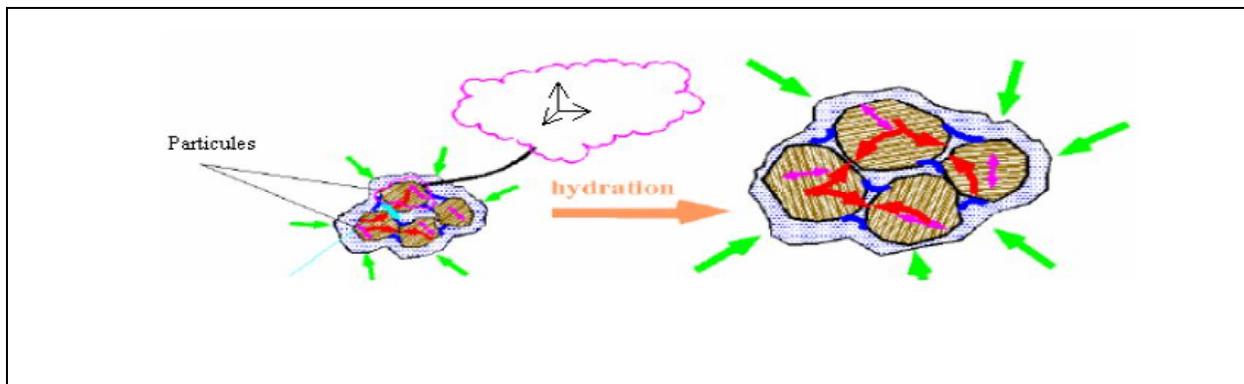


Figure – 7 : Argile gonflante [13]

b) Rôles des cations compensateurs

Le gonflement peut être qualifié d'idéal. Il est observé dans des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur. Se sont intéressés à préciser le rôle des

cations échangeables sur le début de l'hydratation. Des études ont montrés l'existence de deux groupes de cations compensateurs [10] :

- Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximale pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosicates présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont: Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ .
- Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau: Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} [19].

c) Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [10-19].

d) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (C.E.C) est définie comme le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de 100g d'argile sèche. Elle dépend à la fois du rayon des cations hydratés, de leur charge et de leur masse atomique [20]. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (még/100g). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ ou Ba^{+2} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC [21].

Pour une kaolinite idéale la valeur de la CEC à un pH donné va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales. Le Tableau 3 permet de comparer la CEC du kaolin et de la montmorillonite [22].

Tableau -3 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [23]

Argile	CET (még /100g)
Smectites	80-150
Vermiculites	120-200
Illites	10-40
kaolinite	1-10
chlorite	≤10

I.8. La montmorillonite

I.8.1. Définition

La montmorillonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grisé ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [24].

I.8.2. Origine de la montmorillonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectite. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [25-26]. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien) [27]. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem avec des réserves de deux millions de tonnes [15-25-28].

I.8.3. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2 :1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [29].

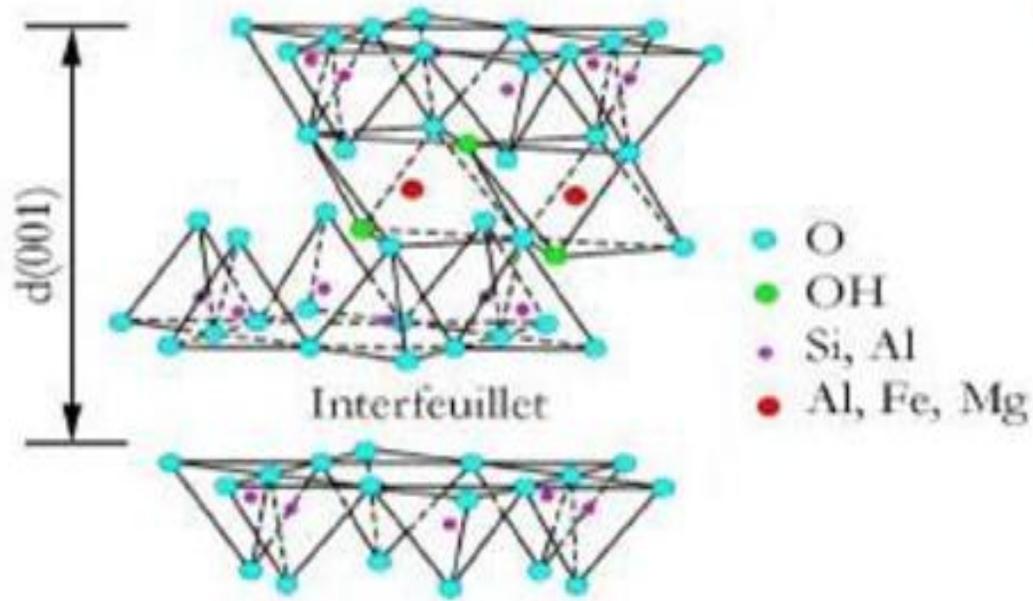


Figure – 8 : Structure de la montmorillonite [30]

I.8.4. Microstructure de la montmorillonite

La phase solide du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat [31].

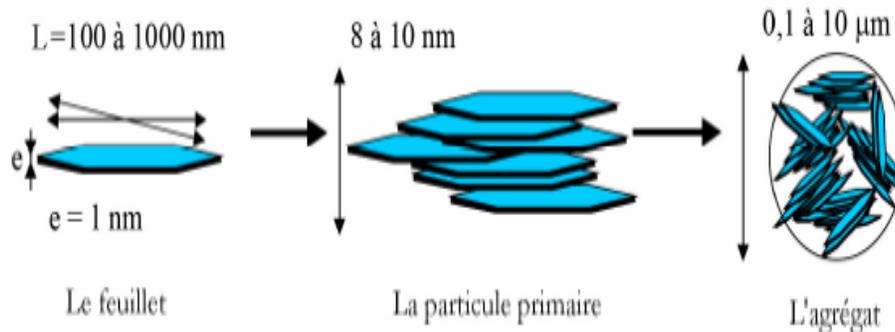


Figure - 9 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [19-21]

a) Le feuillet élémentaire

Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 600 à 800 $m^2/gramme$. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante qui rend ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites. La densité

de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de 2,6 [32].

b) La particule primaire

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur [33]. La distance interfeuille, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires [34].

c) L'agrégat

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (0,1 à 10 μm), encore appelés agrégats [35]. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine [26-34].

I. 8.5. Propriétés de la Montmorillonite

La montmorillonite fait partie des phyllosilicates à 10\AA et possède deux propriétés remarquables :

- Une capacité d'échange cationique importante.
- Une aptitude à l'expansion du domaine interfoliaire appelée capacité de gonflement.

Ces deux propriétés résultent des caractéristiques structurales de cette catégorie de minéraux. La capacité d'échange cationique est due au fait des substitutions isomorphiques des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de magnésium entraînant une charge négative globale du feuillet. Elle est compensée par la présence de cations échangeables localisés dans l'espace interfoliaire. La quantité des cations échangeables, qui dépend de la charge du feuillet est appelée la capacité d'échange cationique (CEC), elle est exprimée en meq/g. Quant au gonflement, il résulte de la pénétration dans le domaine interfoliaire de l'eau ou d'un autre liquide polaire pouvant vaincre les forces de type Van der Waals existant entre les feuillets de l'argile [19].

I.8.6. Domaines d'application de la Montmorillonite

Les bentonites ont de larges applications dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [25]. La montmorillonite possède des propriétés importantes telles que le gonflement et la capacité d'échange cationique. Pour cela, elle connaît un champ d'application très varié :

- Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (Alkylation de phénols, dimérisation et oligomérisation d'alcènes, synthèse d'aldéhydes).
- Les montmorillonites possèdent des capacités d'adsorption très poussées : elles servent à clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.
- Utilisées comme source de silice et d'alumine, les montmorillonites forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants.
- Les montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols.
- Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques: savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses.
- Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs.
- En chromatographie comme phase stationnaire [10].

I. 8.7. Formule chimique de la montmorillonite

- La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est :



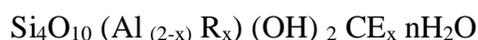
Où

M : représente les cations échangeables.

VI : désigne la couche octaédrique.

IV : désigne la couche tétraédrique [10-19-36].

- La formule générale pour la demi-maille est :



Ou :

CE : les cations échangeables.

R : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents cations divalents [19].

I.9. Les argiles pontées

I.9.1. Généralité

a) Définition

On appelle argile pontée une argile modifiée par intercalation de piliers entre les feuillets, selon le protocole général présenté dans la figure-10 [23]. 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 [15 23-37]. La nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi [38]. L'intercalation généralement par échange des cations interfoliaires inorganiques avec d'autres cations donnant naissance à des piliers, l'augmentation de l'espacement d_{001} d'au moins 0,7 nm. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques

rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [23].

b) Principe

Le principal du pontage des argiles est de réaliser un espacement basal aussi que possible, dont l'opération contribue au développement de la surface spécifique, du volume poreux, de polarité et d'autres caractéristiques qui régissent leur utilisation comme catalyseurs. En raison de ces possibilités étendues, en plus de leur compatibilité avec l'environnement et leurs bas prix, beaucoup d'effort sont consentis pour découvrir de nouvelles méthodes d'utiliser des argiles sous leurs formes originales ou modifiées comme catalyseurs pour des réactions organiques diverses [38].

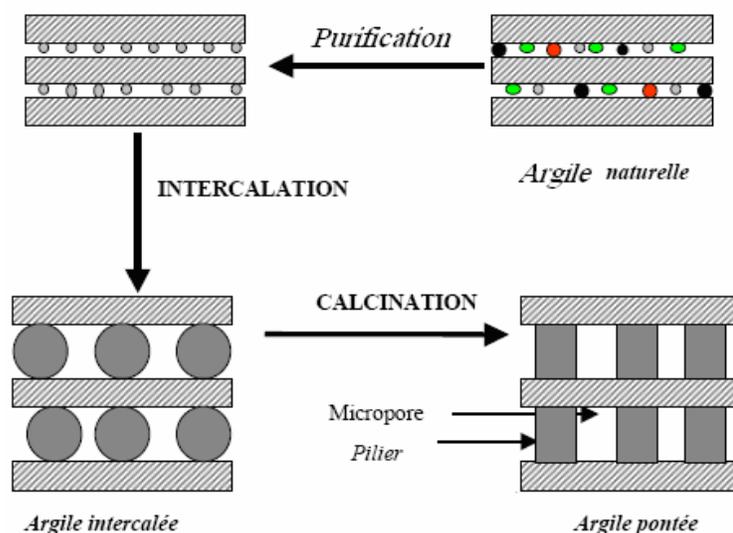


Figure -10 : Méthodes de préparation des argiles pontées [23]

Les argiles pontées avec des oxydes métalliques ont une grande importance en raison de leur stabilité thermique, leur grande surface, et leur activité catalytique intrinsèque.

I.9.2. Caractéristiques des argiles pontées

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polymères cationiques sont les suivantes [19-38]:

- Un écartement Δd entre les feuillets suffisamment important: celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature de la famille argileuse ainsi qu'à la taille du pilier.

- La surface totale développée est supérieure à celle de l'argile naturelle.
- Une porosité importante.
- Une acidité développée qui peut être de force et d'origine différente.

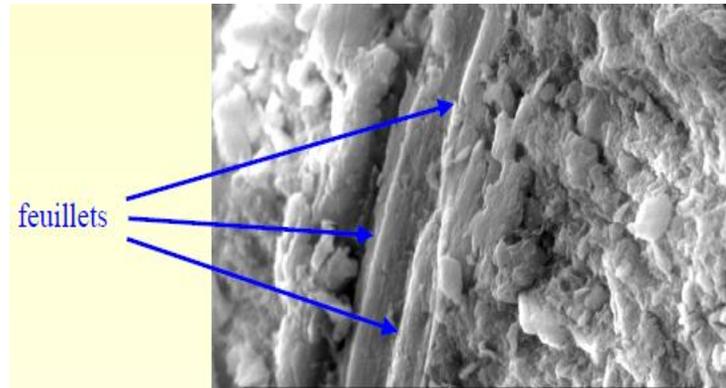


Figure - 11 : Caractérisation argiles pontées [30]

II. Le Nickel

II.1. Définition

Le nickel, qui fait l'objet de notre étude, est un métal blanc bleuté ou poudre grise, de forte masse atomique (58.69 g/mol), de numéro atomique 28 et de masse volumique de 8,9 g/cm³. C'est un élément dur, malléable et bon conducteur de chaleur et d'électricité. Il est classé comme le 28^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, avec une concentration d'environ 0.008 % en poids [39].

II.2. Principe

Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites. Il est présent à de fortes concentrations dans les roches-mères ferromagnésiennes où il se substitue partiellement au fer ou au magnésium. Il est particulièrement abondant dans les minéraux des roches magmatiques basiques et ultrabasiques et dans les minéraux de type serpentinite.

Les principaux minerais de nickel sont: pentlandite [(Fe, Ni)₉S₈]; garniérite [(Ni, Mg)₆(OH)₆(Si₄O₁₁)H₂O] et limonite [(Ni, Fe)O(OH).nH₂O][39].

II.3. Utilisation

- Le nickel est utilisé dans une grande diversité d'applications industrielles grâce à son inoxydabilité, sa grande résistance à un vaste régime de température, son beau poli et ses qualités comme élément d'alliage.
- Le nickel est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel, au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables et l'aluminium.
- Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaie, outils, ustensiles de cuisine...).
- Il est utilisé dans les batteries nickel-cadmium et comme catalyseur en chimie organique.
- Il entre dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques. Il est employé en solution pour le nickelage électrolytique.
- Il est utilisé comme mordant pour les textiles [39].

III. Le cobalt

III.1. Définition

Le cobalt est un élément chimique de la série des métaux de transition, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 8900 kg/m^3 trouvé à plusieurs couleurs comme par exemple blanc argenté, reflet gris on connaît le cobalt depuis l'antiquité grâce à ses composés qui colorent le verre d'un bleu intense [40]. On a été découvert par Georg Brandt vers 1735, C'est un métal dur, gris, brillant et ferromagnétique. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante. Le cobalt est un élément utilisé dans les batteries, dans les alliages résistants à l'usure [41].

III.2. Principe

Le rôle principale du support est de stabiliser et de disperser les nanoparticules de métal pourtant d'autres effets se produisent à l'interface métal-support. Ils ont pour résultat de la modification importante des propriétés catalytiques et physico-chimiques du métal, mais aussi de celles du support [40].

III.3. Application du cobalt

Le cobalt utilisé :

- ❖ Dans les alliages, tel que [41]:
 - ✓ Les superalliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
 - ✓ Les alliages résistants à la corrosion.
 - ✓ Les carbures.
 - ✓ Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple).
- ❖ Les aimants et médias d'enregistrement magnétique.
- ❖ Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière.
- ❖ Pour certaines électrodes de batterie d'accumulateurs (électrodes positives de nickel pour accumulateurs alcalin NiCd, NiZn, et électrodes d'accumulateurs au lithium) [40].

Le cobalt 60 est un produit d'activation, artificiel, normalement présent (avec les isotopes de plus courte période, ^{57}Co et ^{58}Co) dans les rejets liquides des centrales électronucléaires et des usines de retraitement des déchets. Son isotope stable présent naturellement dans l'environnement, le ^{59}Co , participe à la nutrition azotée des végétaux de type légumineux et joue un rôle important d'oligo-élément indispensable chez les animaux.

Les connaissances concernant le comportement du radiocobalt, comme celui du cobalt dans la biosphère restent globales, contrairement aux études plus mécanistes qui concernent la géosphère. Dans l'environnement continental, le cobalt est un élément moyennement mobile et transférable. Son comportement dans les sols est intimement lié aux oxy-hydroxydes métalliques, et tout spécialement aux composés du fer et du manganèse.

Dans le cas des écosystèmes aquatiques continentaux, la mobilité du cobalt est conditionnée par sa grande affinité pour les matières en suspension et les sédiments, compartiments qui ont fait l'objet de nombreuses recherches. Son comportement en est fortement similaire à celui qu'il a dans les sols. La fraction échangeable de ce métal est très réduite dans ces environnements et son transfert s'en trouve limité dans les chaînes trophiques, dont la plupart des niveaux, à l'exception des végétaux supérieurs, ont été étudiés. Les facteurs de concentration du cobalt diminuent en s'élevant dans la chaîne trophique, pour atteindre des valeurs de l'ordre de l'unité pour les maillons supérieurs (poissons prédateurs). Dans le milieu marin, le cobalt est essentiellement présent sous forme cationique dans l'eau de mer. Il s'associe aux particules sédimentaires, et, de

ce fait, il est activement extrait de la colonne d'eau. Sa réactivité au cours de la diagenèse des sédiments est reconnue, mais cependant il est généralement considéré comme un élément peu mobile après enfouissement [42].

IV. propriétés chimiques et physiques du cobalt et nickel

Ils à des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier de cobalt au nickel [41].

Tableau – 4: propriétés chimiques et physiques du cobalt et nickel [41]

Symbole chimique	Co	Ni
Numéro atomique	27	28
Masse atomique g.mol ⁻¹	58,9332	58,71
Masse volumique g.cm ⁻³ à 20°C	8,9	8,902
Température de Fusion °C	1495	1452
Température d'ébullition °C	2927	2732
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Isotopes	de 56 à 60	de 56 à 66
Conductivité électrique (S/m)	17.2*10 ⁶	14.3*10 ⁶
Conductivité thermique à 0-100°C W / (m.K)	100	90,7

V. Méthode de préparation des catalyseurs

Les catalyseurs à base de nickel, de cobalt et de terres rares (Rh, Ru, Pt) à 10 % en poids sont préparés par la méthode d'imprégnation dite sèche. Le support (fer ou alumine) est imprégné respectivement par des solutions aqueuses appropriées de nitrates de métal [43].

Pour la synthèse de ces catalyseurs technique de préparation ont été utilisées :

V.1. Imprégnation

La technique d'imprégnation a été utilisée pour préparer des séries de catalyseurs à différentes teneurs en cobalt et nickel [44]. L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- ✓ L'imprégnation du support par un précurseur métallique dissous dans un solvant.
- ✓ Le séchage du solide imprégné.
- ✓ La calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut dans la mesure du possible éviter:

- ✓ Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal).
- ✓ Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple).
- ✓ Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination [19].

V.2. Le séchage

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80 °C et 200 °C afin d'éliminer le solvant. Il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques lors d'une imprégnation sans interaction. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation. Selon certains auteurs, la qualité du produit obtenu dépend du contrôle et de la maîtrise des paramètres clés du processus de séchage à savoir [19]:

- ✓ La composition de l'atmosphère du séchoir.
- ✓ Du couplage des cinétiques de transfert de chaleur et de matière.
- ✓ Le niveau de température.

V.3. La calcination

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (400 °C à 600 °C).

Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique. Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu:

- ✓ Décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur.
- ✓ Modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques. La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité [19].

VI. Méthodes de caractérisations des catalyseurs

Afin de connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, divers techniques ont été combinées. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets et/ou l'espace inter lamellaire. Les techniques utilisées pour caractérisées nos échantillons sont : la diffraction par Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge a transformée de Fourier

(IRTF), la technique de mesure de la surface spécifique (BET), la microscopie électronique à balayage (MEB)[45].

VI.1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet de caractériser les solides cristallisés [46], donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux. Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode [7].

VI.1.1 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 les quelles 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[7] :

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

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.incident.

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 cristallographiques (défauts, contraintes...) et de l'appareillage utilisé.

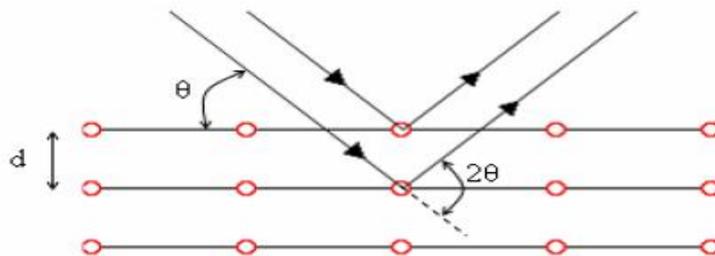


Figure –12: Loi de Bragg [47]

VI.1.2 Appareillage

La source de rayons X est un tube céramique muni d'une anode en cuivre et alimenté par un courant de 40KV. L'équipement du diffractomètre comprend:

- Un monochromateur arrière.
- Un compteur à scintillations fente/collimateur.

Pour l'analyse des argiles, la poudre est étalée sur le porte échantillon plan à l'aide d'une plaque de verre afin d'obtenir une surface plane, puis placée dans le diffractomètre [48].

VI.1. 3 Intérêt

La diffraction des rayons X(DRX) nous permet d'évaluer la cristallinité des argiles, et notamment l'écartement des feuillets, avant et après le traitement organophile. En effet, la position de la réflexion(001) permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la périodicité d_{001} qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de celle de l'espace interfoliaire. Connaissant l'épaisseur du feuillet (1 nm), il est aisé d'évaluer l'écartement des feuillets.

Dans le cas du nanocomposite, la DRX permet d'évaluer le caractère de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère, à savoir une intercalation ou une exfoliation partielle ou complète. Un déplacement de la réflexion (001) vers les bas angles signifie que le système est intercalé. Par ailleurs, dans le cas où cette réflexion (001) n'est plus visible, le système est supposé exfolié, soit parce que la distance est trop importante, soit parce que la structure ordonnée n'est plus présente. Il devient alors nécessaire d'avoir recours, de façon complémentaire, à la microscopie électronique en transmission [49].

VI.2 Spectroscopie UV-visible Solide

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs.

La spectroscopie UV- Visible permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction. Dans le cas des solides argileux, la technique de réflexion diffuse est utilisée.

Réflexion diffuse : La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (position horizontale) du porte échantillon. La

réflexion est constituée de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire (R_s) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse (R_d) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat [19-47].

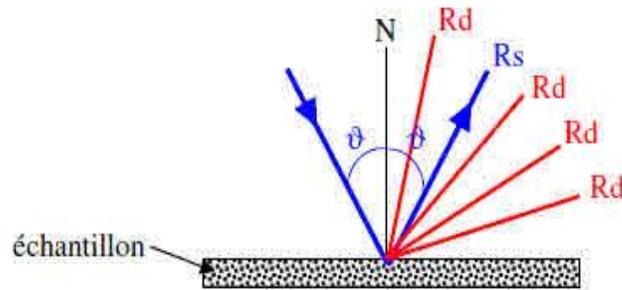


Figure –13 : les deux composantes de réflexion :spéculaire (R_s) et diffuse (R_d)[19-50]

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchie est collectée pour 20 % de la surface de la sphère par deux larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus Chemin optique de la mante religieuse.



Figure –14: Schéma du système utilisant la réflexion diffuse [19]

VI.2.2 Appareillage

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchie par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse

du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau) [19].

VI.3 Spectrométrie infrarouge

Cette technique sert à déterminer les groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Elle est considérée comme une technique complémentaire des rayons X, pour caractériser la structure de l'argile par étude des vibrations du réseau et des espèces formant des piliers après pontage [50].

Cette technique présente des avantages inhérents:

- En IRTF, toutes les fréquences de la radiation IR émise sont reçues par le détecteur simultanément. Au contraire, dans les spectromètres classiques, le spectre est enregistré en mesurant l'intensité pour chaque nombre d'onde sélectionné par le monochromateur. L'enregistrement d'un spectre est donc beaucoup plus rapide en IRTF (infrarouge à transformée de Fourier).
- Les ouvertures des faisceaux utilisés en IRTF (infrarouge à transformée de Fourier) sont plus larges que celles permises par l'emploi d'un monochromateur. L'intensité reçue par le détecteur est donc supérieure, ce qui améliore le rapport signal/bruit [49].

VI.3.1 Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoire. Si ces constituants sont exposés à 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) [47].

VI.3.2 Intérêt

Les nombres d'onde auxquels l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions différents groupes chimiques présents.

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En évaluant l'aire d'une bande de vibration on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons.

De même si on a une composition constante il est possible d'avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue, il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Au cours de notre étude la FTIR nous permettra de caractériser qualitativement et quantitativement les argiles avant et après modification chimique [49].

VI.4 La Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est une enceinte sous vide secondaire, où un canon à électrons produit un faisceau électronique mis en forme par des lentilles électroniques pour exciter l'objet à étudier. Par un dispositif approprié, ce faisceau peut balayer selon deux directions la surface de l'échantillon. Le signal en chaque point de l'objet est détecté par un système approprié, puis est transmis à un écran vidéo dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau.

Les caractéristiques principales du microscope électronique à balayage sont : la capacité de réaliser des images à fort grandissement (de 20 à 100000X), une grande résolution (jusqu'à 3nm) et une forte profondeur de champ qui permet de voir de grandes et de petites particules en même temps [51].

VI.5 Mesure de surface spécifique par méthode BET

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique. Elle conduit à des valeurs de surface spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates. Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m²/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 70m²/g [45]. Les mesures des surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T). Le principe de la méthode est basé sur le phénomène de l'adsorption physique d'un gaz à basse température voisine du point d'ébullition de ce gaz [52]. La surface spécifique d'un solide est donnée par la relation [1]:

$$S_{BET} = (\sigma^* V_S^* N) / V_m \dots\dots\dots (1)$$

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat.

N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{+23}$ molécules).

V_m : volume molaire (22,4 litres).

V_s : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression.

VI.6 Mesure de Porosimétrie

Kelvin a montré qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide et la pression. Elle est exprimée comme suit :

$$R_p = t + CI / [\ln (P / P_0)] \dots\dots\dots (2)$$

R_p : rayon de pore.

t : épaisseur de la couche adsorbée.

CI : constante caractéristique de la couche adsorbée.

A chaque valeur de pression P est associé un volume de vapeur absorbé par le solide. Il est donc possible d'écrire une relation entre le volume absorbé à la pression P et le rayon des pores, résultante de l'équation(2). Cette relation, notée $V = f(R_p)$, donne le volume de gaz nécessaire afin de remplir (après condensation) tous les pores du solide ayant un rayon égal à R_p . En dérivant cette fonction $V = f(R_p)$, nous obtiendrons la répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores [1].

Chapitre 2

Partie expérimentale

I. Introduction

De nombreux travaux sur la catalyse rapportent des informations sur les différentes méthodes de préparation et de caractérisation, ainsi, une grande variété de catalyseurs à base d'argile pontées a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques comme la réaction de reformage sec. Le reformage de gaz naturel peut se définir globalement par les réactions du méthane avec la vapeur d'eau produisant l'hydrogène et les oxydes de carbone (tableau-5). Ce sont tout d'abord les deux réactions endothermiques (1-2) de conversion du méthane par la vapeur d'eau, complétées par les réactions secondaires endothermiques du méthane sur le dioxyde de carbone (3-4-5), puis par la réaction exothermique (6) de conversion de l'oxyde de carbone en hydrogène par la vapeur l'eau. D'autres réactions moins favorables, en ce qui concerne la production de gaz de synthèse, conduisent à la formation de noire de carbone (graphite) par décomposition du méthane et des oxydes de carbone : ce sont les réactions (7-8-9-10) du (tableau-5). Les réactions (1-2-3-4-5-6) suffisent à définir complètement le système méthane vapeur à l'équation, si les conditions opératoires de température, de pression, et de teneur en vapeur d'eau évitent le dépôt de carbone [53].

Tableau -5 : Principales réactions observées dans le reformage sec [53-54]

Equation chimique	Enthalpie de réaction à 760°C, ΔH (kJ /mol)
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$(1)	+190
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$(2)	+226
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$(3)	+260
$\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 = 3\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (4)	+295
$\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 = 4\text{CO} + \text{H}_2$(5)	+329
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$(6)	-34,3
$\text{CH}_4 = \text{C (graphite)} + 2\text{H}_2$(7)	+90
$2\text{CO} = \text{C (graphite)} + \text{CO}_2$ (8)	-170
$\text{H}_2 + \text{CO} = \text{C (graphite)} + \text{H}_2\text{O}$(9)	-136
$2\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{C (graphite)} + 2\text{H}_2\text{O}$(10)	-102

Les catalyseurs supportés sur alumine possèdent une très résistance considérable au coke [55]. Donc, pour empêcher le dépôt de carbone (réaction 7). Alors, au dessus de 550°C et en présence d'un catalyseur de Ni-Co sur un support d'alumine. A cause des limitations thermodynamiques de la réaction de reformage sec du méthane et de son caractère endothermique, des températures élevées devraient être employées pour atteindre une conversion du méthane importante [56]. Une voie possible pour libérer cette réaction de ces limitations, ainsi pour atteindre une conversion élevée du méthane à basse température, on a recours aux réacteurs membranaires [57]. Ces réacteurs peuvent être utilisés pour le déplacement d'équilibre par l'enlèvement sélectif de l'hydrogène à partir de la zone réactionnelle [58].

A cause de la grande productivité en hydrogène, On préfère de supporter le nickel et le cobalt sur différentes argiles pontées par différentes méthodes, et de les utilisés dans la réaction de reformage sec du méthane. Les conversions sont influencées par la nature de la phase métallique et des supports utilisés. Le problème qui persiste toujours est la grande vitesse de la désactivation du catalyseur causé par le dépôt du coke. Généralement, le catalyseur optimal est préparé à partir des nitrates de nickel et des nitrates de cobalt avec une teneur de 5% en nickel et 5% en cobalt (10%Ni-Co).

Le protocole expérimental qui va être détaillé dans ce chapitre concerne des échantillons à savoir:

- L'argile brute des gisements de Magnia (Algérie).
- La montmorillonite sodique, obtenue après purification de l'argile brute.
- La montmorillonite sodique intercalée par l'aluminium.
- La montmorillonite sodique intercalée par le fer.
- Catalyseur 1: MmtPAI- Ni-Co.
- Catalyseur 2: MmtPFe- Ni-Co.
- Catalyseur 3: MmtNi-Co- PAI.
- Catalyseur 4: MmtNi-Co-PFe.

II. Matières et méthodes

II.1. La composition chimique de la montmorillonite

La bentonite utilisée est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia. Le terme bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. La bentonite de Maghnia comporte plus de 80 % de montmorillonite (Tableau -6).

Tableau-6: Composition chimique de la montmorillonite naturelle (gisement de Maghnia) [59]

Proportion%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	Σ(%)
Maghnia (Algérie)	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	88,25

II.2. Purification des argiles

La méthode de purification de la montmorillonite sodique consiste en premier lieu à éliminer toutes impuretés (quartz, feldspath, calcite), ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium, la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres.

II. 2.1. Protocole de purification

a) Sédimentation

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination des matières solubles dans l'eau. 20 g d'argile sont dispersés dans 1 litre d'eau distillée et maintenues sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la partie surnageant est filtrée puis séchée à l'air libre. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké dans un dessiccateur.

b) Traitement chimique

L'argile obtenue par sédimentation subit un second traitement chimique afin d'éliminer les chlorures, les carbonates et les matières organiques.

b.1) Lavage par HCl pour l'élimination des carbonates

10 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 250 ml de HCl 0,1 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures. L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3500 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

b.2) Lavage par H_2O_2 pour l'élimination des matières organique

10 g d'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), sont dispersés dans 500ml de H_2O_2 à 10 volumes et mis sous agitation magnétique pendant 24 heures (250tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70°C pendant 30 mn, puis filtré par centrifugation à 3500 tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur [34].

II.2.2. Préparation de la montmorillonite sodique

Opération à pour but de traiter la bentonite purifiée par homoionisation sodique (sodification) qui permet à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, détaillé inférieure à 2 micromètres ($<2\mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique, le protocole opératoire suivant a été adopté :

10g d'argile sont introduits dans un bêcher contenant 0,5 litre de solution de NaCl pur à 1M. La suspension est ensuite agitée à l'aide d'un agitateur mécanique pendant quatre heures (4h) sous une vitesse d'agitation égale à 250 tr/mn à une température ambiante. Après décantation de la suspension, la partie limpide du contenu du bêcher est siphonnée. La suspension est complétée à un litre avec l'eau distillée est agitée pendant deux (02h) heures. Cette opération est répétée jusqu'à élimination des chlorures par le contrôle avec le test au nitrate d'argent (AgNO_3). Les chlorures éliminés, la suspension obtenue après la décantation est centrifugée à (2500-300) tr/min pendant 20 min. Le produit obtenu est en suite séché à l'étuve à 70°C pendant deux heures (2h) et est broyé. On obtient une couche très fine la poudre ainsi obtenue . Celle-ci est la monmorillonite sodique . Dans la suite de ce travail, on désignera la monmorillonite sodique par MmtNa [13]. Le protocole ainsi décrit et représenté par la figure 15:

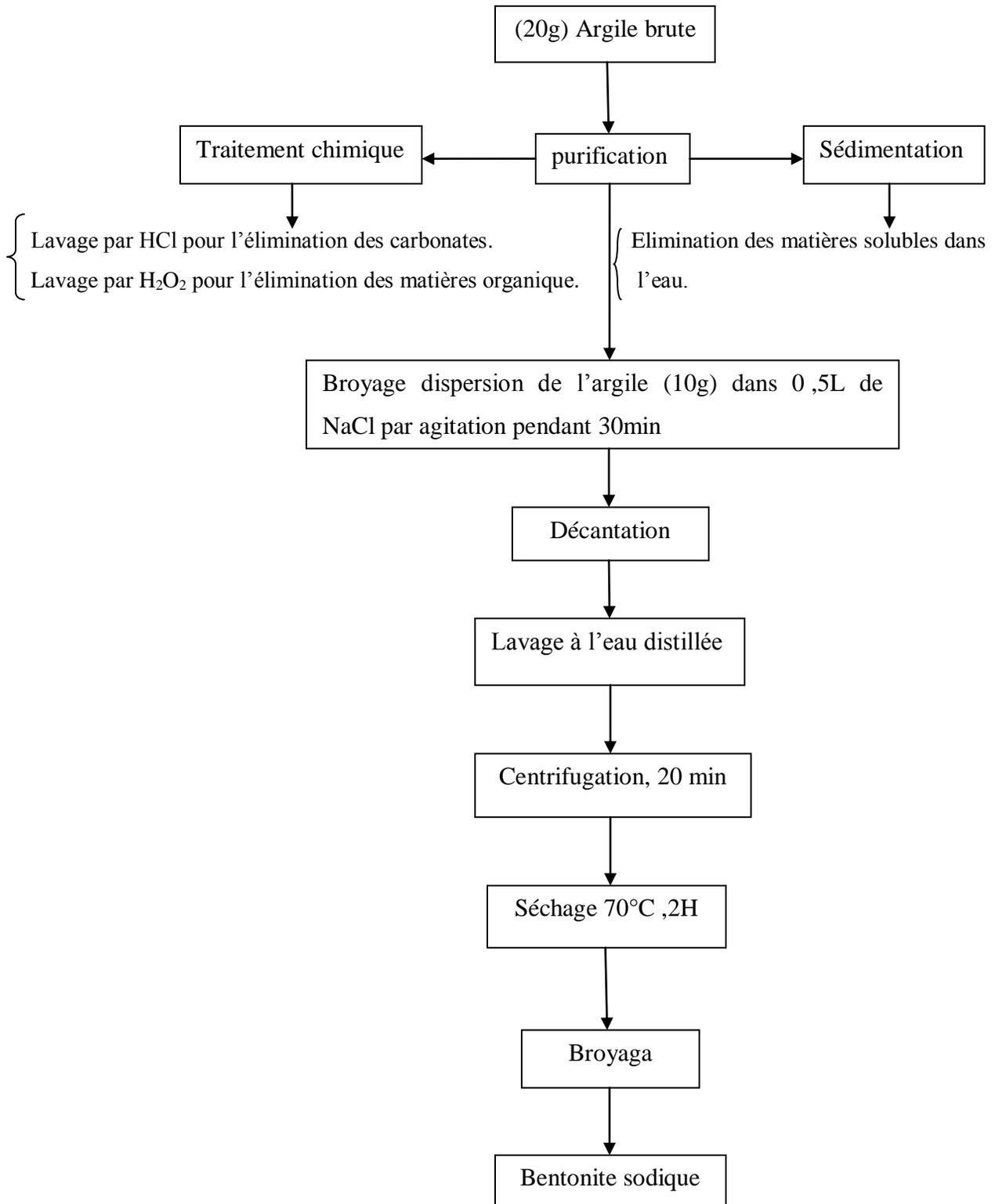


Figure -15: Schéma du procédé de préparation de l'argile sodique

III. Préparation de montmorillonite pontée

Nous avons utilisés deux procédures: pontage par aluminium et pontage par le fer.

III.1. Les produits utilisés

- Hydroxyde de sodium NaOH; 0,25M; 40g/mole.
- Chlorure d'aluminium: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,2M; 241,45 g/mole.
- Chlorure de fer: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,2M; 270,30 g/mole.
- Nitrate de nickel: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 290,89 g/mole.
- Nitrate de cobalt: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 291,03 g/mole.
- Nitrate d'argent: AgNO_3 .

III.2. Solution pontantes et conditions d'expérimentations

Dans cette partie, nous avons préparés deux solutions pontantes à base d'aluminium (Al (III)) et de fer (Fe (III)). Dans la préparation de ces solutions, nous utilisons un procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à l'aide d'une burette avec une débit discontinu (goutte à goutte). Lors du titrage, l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant, afin d'éviter la sur-alcalinité locale des solutions, qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Tout au long de cette étude, reviendront les notions $\text{Al}_x(\text{OH})_y$, et $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ qui désigneront à chaque fois les polycations formés respectivement par les deux solutions pontantes. La polymérisation de l'ion Al^{3+} est réalisée selon des conditions opératoires optimisés. Les polycations correspondants ont la formule $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ appelé aussi ions de Keggin et seront souvent notés Al_{13} [60-61] Une hydrolyse prolongée du polymère $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ risque de changer sa charge selon le mécanisme réactionnel suivant [1]:

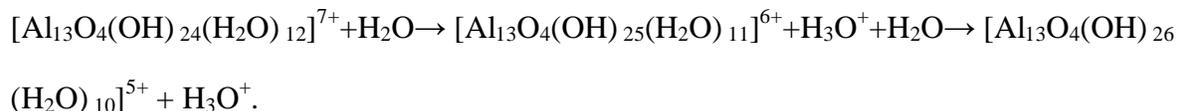


Tableau-7 : Caractéristiques des solutions pontantes préparées

Solution pontante	Polycation d'aluminium	Polycation de fer
Formule de polycation	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$	Non identifiée
Symbole	$Al_x(OH)_y$	$F_x(OH)_y$
Rapport molaire	OH/Al=2 ,5	OH/Fe =2 ,5
Temps de vieillissement	24h	24h

III.3. Pontage par aluminium

La solution pontante est préparée comme suit: une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0.25M, 98%) est ajoutée goutte à goutte a une solution de chlorure d'aluminium ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 0,2M) sous agitation vigoureuse avec un rapport molaire (OH /Al) = 2,5. Après 24h de vieillissement a température ambiante, 10g de la montmorillonite sodique a été disperse dans 1 litre de la solution pontante. La solution est laissée 4h sous agitation. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée (obtention d'un test négatif au chlorure), la fraction argileuse est séchée à la température de 70°C et calcinée à 450°C pendant 4h. Cette calcination renforce le caractère mésoporeux du solide (figure -16) et permet d'obtenir une couche interfoliaire bien ordonnée [62]. La fraction est la montmorillonite pontée est désignée par **MmtPAI**.

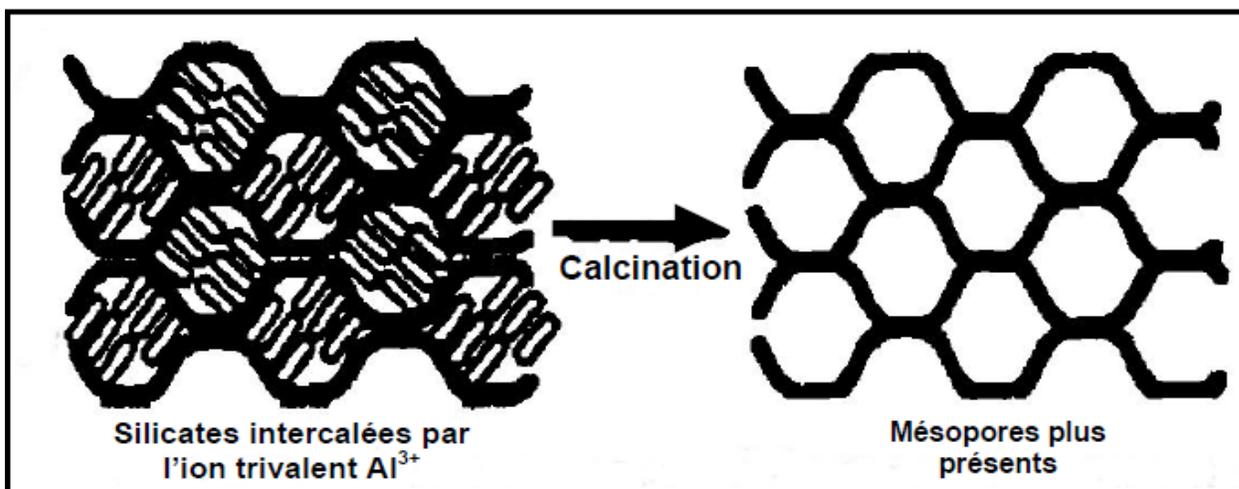


Figure -16: Schéma montrant l'évolution de la porosité des silicates intercalés au cours de la calcination [62]

Après calcination, les piliers d'oxydes d'aluminium se forment. La figure-17 montre l'importance de l'étape de calcination qui permet de réduire la distance interfoliaire ($d_3 < d_2$) et amoindrir la déformation du système cristallin [62].

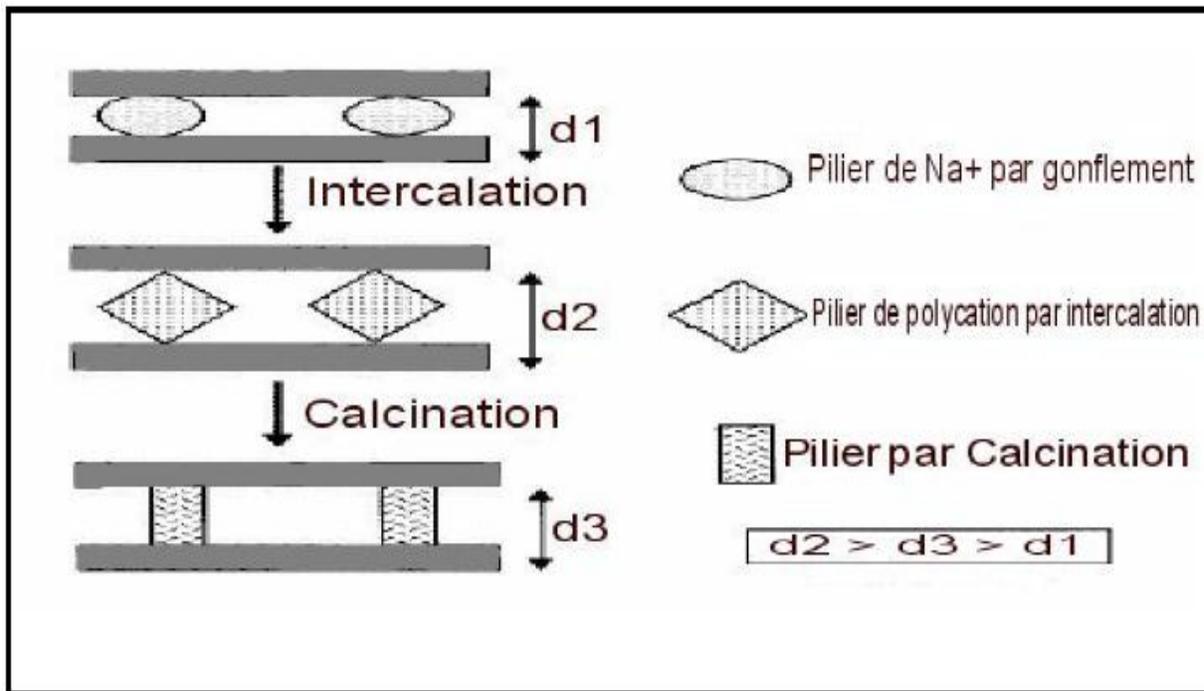


Figure -17: Réduction de la distance inter foliaire intercalée par Al^{3+} après calcination ($d_3 < d_2$) conduisant à un arrangement plus ordonné [62]

III.4. Pontage par le fer

La solution pontante est préparée comme suit: une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0.25M, 98%) est ajoutée goutte à goutte à une solution de chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,2, 98%) sous agitation vigoureuse avec un rapport molaire (OH/Fe) = 2,5. Après 24h de vieillissement à température ambiante, 10g de la montmorillonite sodique a été dispersé dans 1 litre de la solution pontante. La solution est laissée 4h sous agitation. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée (obtention d'un test négatif au chlorure), la fraction argileuse est séchée à la température de 70°C et calcinée à 450°C pendant 4h. La fraction est la montmorillonite pontée est désignée par **MmtPFe**.

IV. Catalyseurs préparés à base de Ni-Co

Nous avons préparés différents types de catalyseurs à base de Ni-Co à partir des différents supports préparés avec un rapport de 10% , en utilisant le sel précurseur $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le pontage à été entrepris pour préparer la série des catalyseurs:

- **Catalyseur 1:** MmtPAI- Ni-Co.
- **Catalyseur 2:** MmtPFe- Ni-Co.
- **Catalyseur 3:** Mmt Ni-Co-PAI.
- **Catalyseur 4:** MmtNi-Co-PFe.

IV.1. Catalyseur 1: MmtPAI-Ni-Co

La montmorillonite pontée par aluminium (obtenue après le traitement précédent) a été dispersée dans 50 ml de la solution 5% nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 290,89 g/mole et 5% nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 291,03 g/mole. La solution est laissée 4h sous agitation. la fraction argileuse est séchée à la température de 70°C et calcinée à 600°C pendant 4h à pH = 4,5 en milieu acide. On désignera la catalyseur: MmtPAI-Ni-Co.

IV.2. Catalyseur 2: MmtPFe-Ni-Co

La montmorillonite pontée par le fer (obtenue après le traitement précédent) a été dispersée dans 50 ml de la solution 5% nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 290,89 g/mole et 5% nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 291,03 g/mole. La solution est laissée 4h sous agitation. la fraction argileuse est séchée à la température de 70°C et calcinée à 600°C pendant 4h à pH = 5,1 en milieu acide. On désignera la catalyseur: MmtPAI-Ni-Co.

IV.3. Catalyseur 3: MmtNi-Co-PAI

10g de la montmorillonite sodique a été dispersée dans 50 ml d'une solution de 5% nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 290,89 g/mole et 5% nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 291,03 g/mole. La solution est laissée 4h sous agitation, la fraction argileuse est séchée à la température de 70°C et calcinée à 600°C pendant 4h. Après cette étape on fait notre pontage comme décrit précédemment à pH = 3,3 en milieu acide. On désignera la catalyseur: Mmt Ni-Co- PAI.

IV.4. Catalyseur 4: MmtNi-Co-PFe

10g de la montmorillonite sodique a été dispersée dans 50 ml de la solution de 5% nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 290,89 g/mole et 5% nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 291,03 g/mole. La solution est laissée 4h sous agitation, la fraction argileuse est séchée à la température de 70°C et calcinée à 600°C pendant 4h. Après cette étape on fait notre pontage comme décrit précédemment à $\text{pH} = 1,62$ en milieu acide. On désignera la catalyseur: Mmt Ni-Co-PFe.

- ❖ Rappelons que le feuillet de la montmorillonite est constitué de deux surfaces basales siliceuses et d'une surface latérale avec un espace interfoliaire occupé par les piliers d'aluminium, alors que S. Mendioroz et col. [63] attribuent cela à une faible déformation de la structure de la l'argile suite à l'existence au voisinage des piliers d'aluminium de fer de particules microscopiques d'oxydes métalliques par exemple (Ni-Co) responsables de la microdéformation (figure-18).

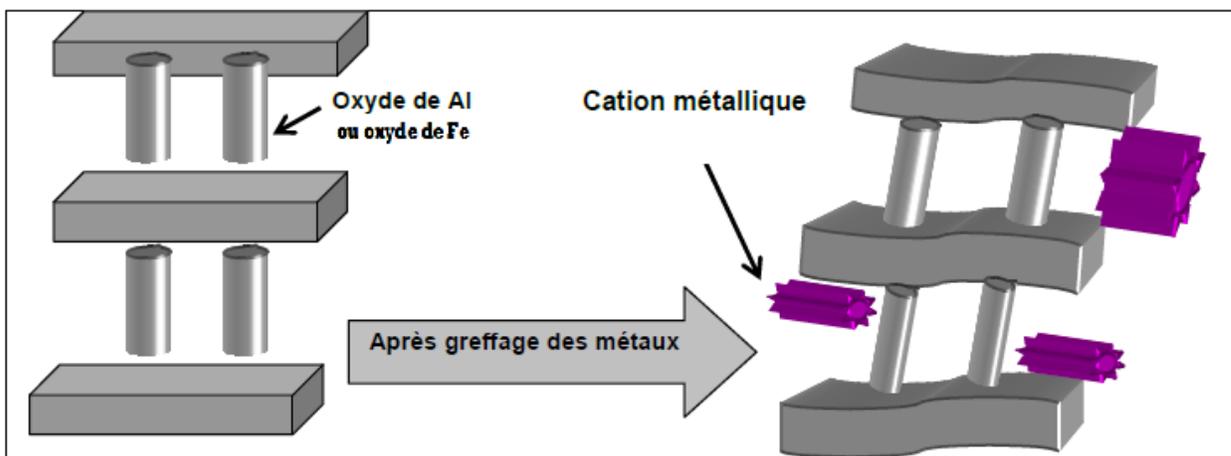


Figure -18: Représentation de la microdéformation des couches argileuses après greffage covalent [63]

Nous avons représenté, sur la figure -19, la structure finale d'une montmorillonite greffée au l'espèce greffée s'immobilise sur la surface latérale totale de la montmorillonite, les protons H^+ appartenant aux groupes OH^- sont échangés par les cations Ni^{n+} [3].

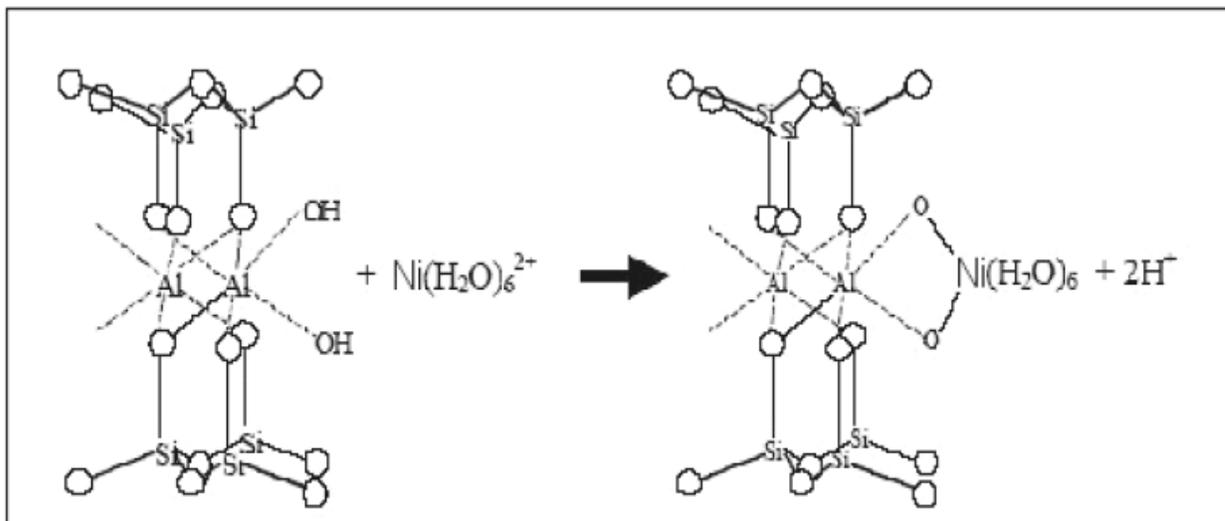


Figure- 19: Greffage des ions Nickel sur la surface latérale d'une montmorillonite (2 sites OH^- pour un Ni^{2+}) inspirée de la représentation de K.L. Konan [3]

Le diagramme suivant (figure 20) récapitule les différentes étapes utilisées pour la préparation et l'élaboration des catalyseurs.

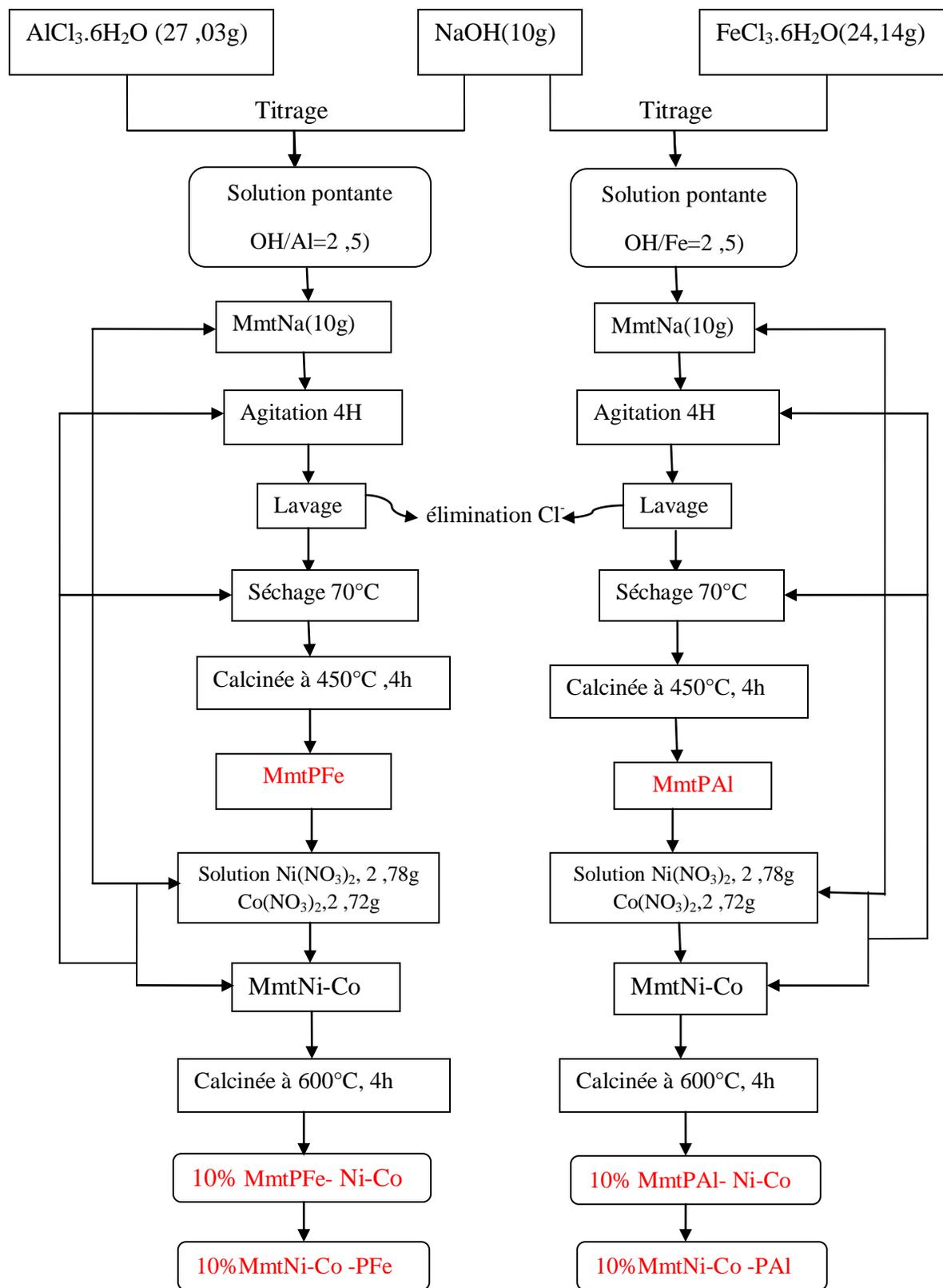


Figure -20: Protocole de préparation des catalyseurs

V. Résultats et discussions

V.1. Caractérisation par infrarouge

La caractérisation par infrarouge IR est d'une importance capitale, elle permet de prédire les différents phénomènes qui se produisent. Les spectres IR permettent d'une part de mettre en évidence certaines bandes de vibration caractéristiques des fonctions propres aux argiles.

Le Tableau-8 indique l'attribution de quelques bandes d'absorption caractéristiques des liaisons présentes dans l'argile.

Tableau-8: Quelques bandes d'absorption caractéristiques de l'argile

Type de liaison	Bande d'absorption
OH pour Al(OH)	3635
OH pour H ₂ O	3430-3250
H-O-H	1634
Si-OH pour Si-O-Si	1040
Si-O-Al ^{VI}	692
Al ^{VI} -OH	913
Si-O-Fe.	524

V.1.1. La montmorillonite sodique Mmt-Na

La spectroscopie infrarouge en décelant la présence des groupements OH, est précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence de groupement hydroxyle structuraux et de molécules d'eaux absorbées. Le spectre infrarouge de la montmorillonite sodique montre la présence des bandes d'absorption situées entre 3400 cm^{-1} et de 1630 cm^{-1} qui caractérisent l'état hydraté de la montmorillonite.

Sur la figure-21 (IR, Mmt-Na), on observe les bands caractéristiques de la montmorillonite sodique :

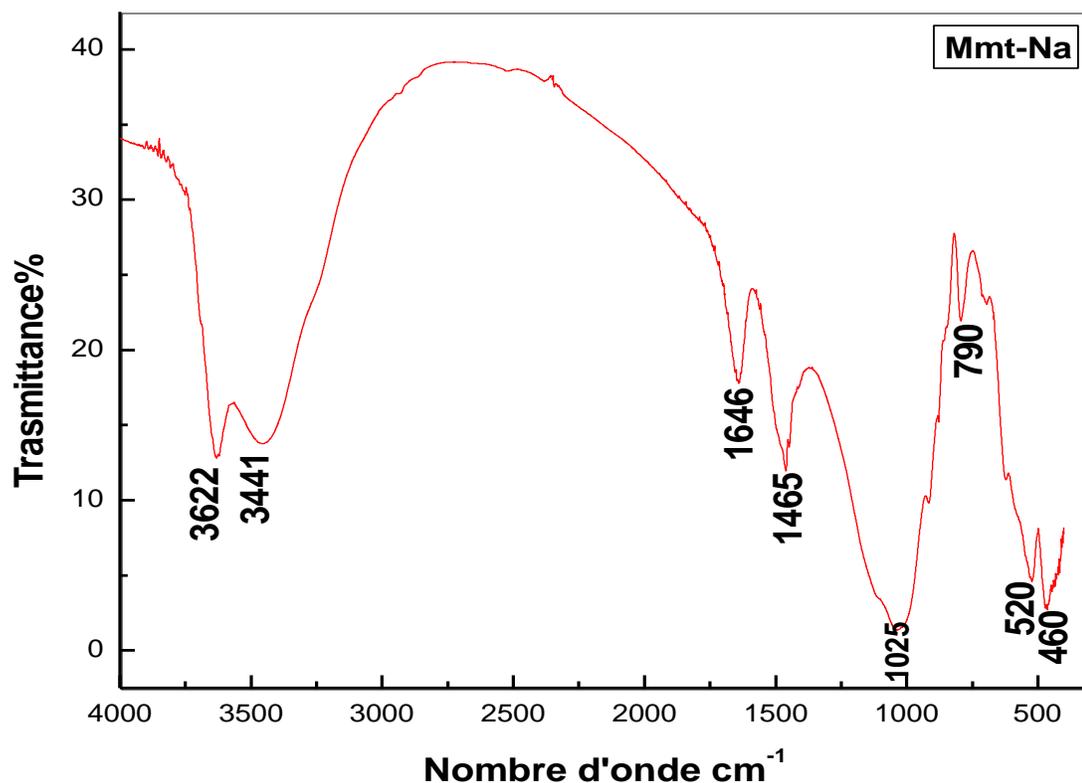


Figure - 21: Spectroscopie IR du Mmt-Na

- ✓ La bande située entre 3200 et 3800 cm⁻¹ (3622 cm⁻¹) avec un pic intense et des épaulements vers 3622 et 3441cm⁻¹ caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à un atome d'aluminium ou à un atome magnésium, ou alors à deux atomes d'aluminium.
- ✓ La bande centre vers 1646cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau absorbées entre les feuillets.
- ✓ La vibration de déformation des molécules d'eau apparaissent vers 3441cm⁻¹.
- ✓ La bande intense située entre 900-1200 cm⁻¹ et centrée vers 1025 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O de l'argile purifiée (Mmt-Na).
- ✓ Les autres bandes à 520cm⁻¹ et plus à droite vers 460 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg, Si-O-Fe.

V.1.2. la montmorillonite pontée par Al

La caractérisation de la montmorillonite-Al (Figure -22) par l'analyse IR présente les bandes caractéristiques suivantes :

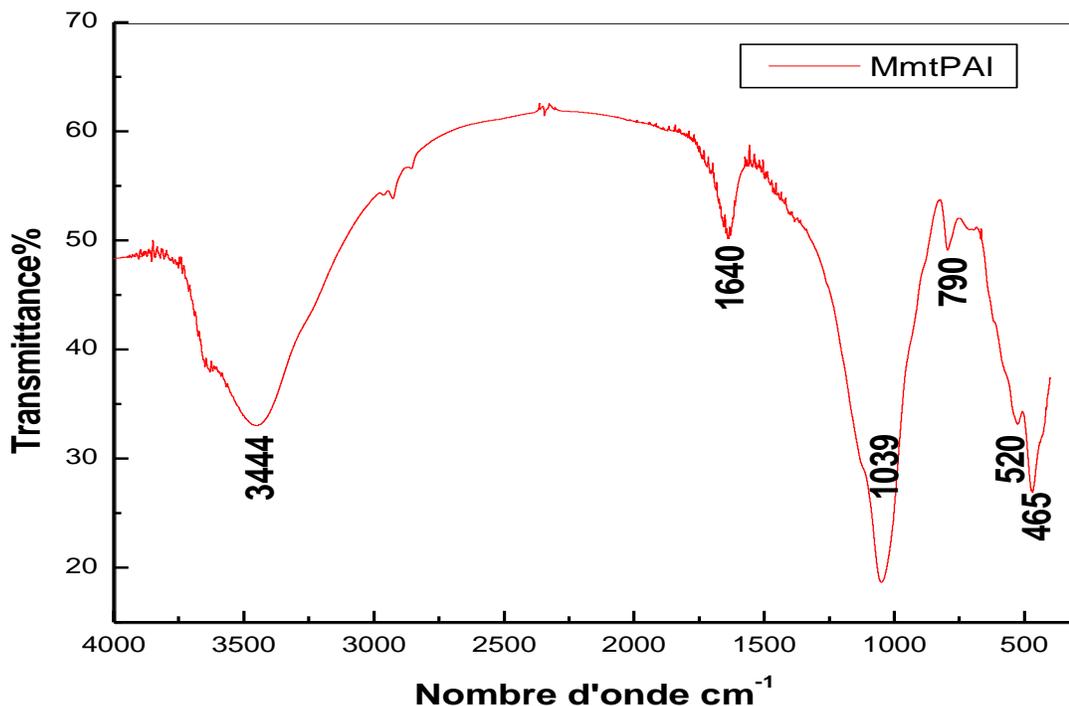


Figure -22: Spectroscopie IR du Mmt-Al

- ✓ Les bandes centrées vers 3444 et 1640cm⁻¹ sont moins intenses ce qui explique la disparition de l'eau.
- ✓ La bande de la liaison Si-O située vers 1039cm⁻¹ devient pic intense.
- ✓ L'échantillon intercalés, présente des bandes à 790 et 465cm⁻¹, sont données aux vibrations de déformation de Al₂OH et de la vibration excepté du plan des couples Al-O et Si-O respectivement.
- ✓ Une bande est observée dans le domaine 400-600cm⁻¹. Elle présente dont les plus intenses sont situés à 530cm⁻¹ MmtPAI,

Les espèces polynucléaires d'aluminium se fixent sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral [63]. De leur côté ont montré qu'après le pontage l'échange cationique est irréversible surtout pour des rapports OH/Al élevés [64].

V.1.3. la montmorillonite pontée par le fer

La caractérisation de la montmorillonite-Fe (Figure-23) par l'analyse IR présente les bandes caractéristiques suivantes:

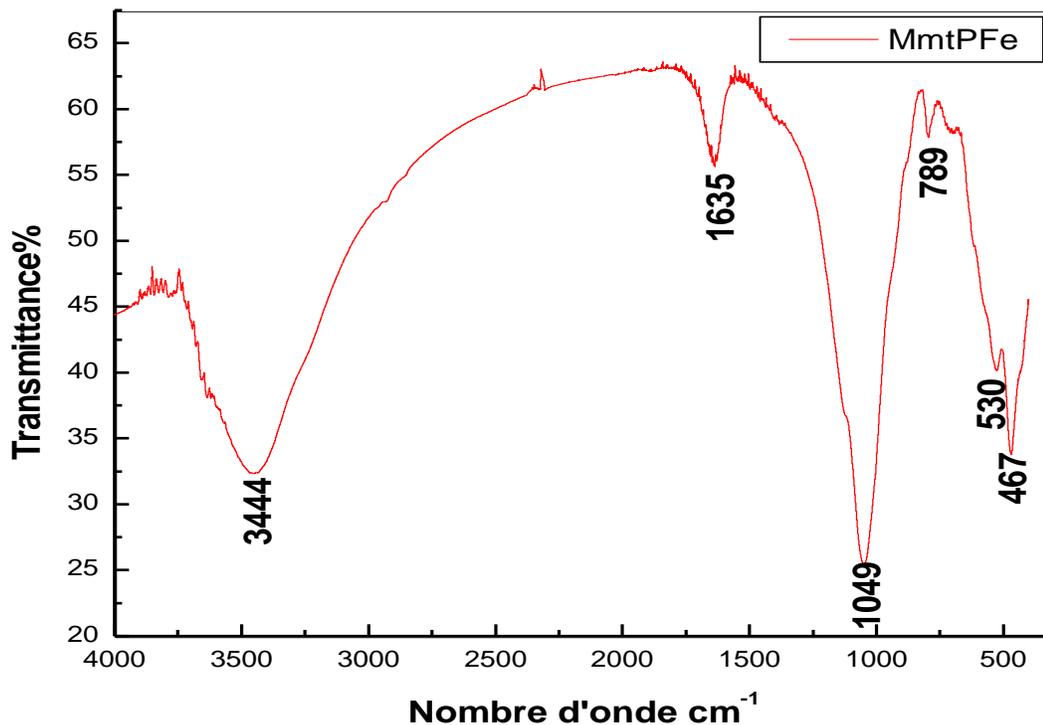


Figure -23: Spectroscopie IR du Mmt-Fe

- ✓ Des bandes d'absorption situées entre 3700-3400 cm^{-1} caractéristique aux groupements OH liés à l'aluminium octaédrique.
- ✓ Les bandes situées entre 1700-1600 cm^{-1} sont attribuées à la déformation angulaire due aux molécules d'eau situées dans l'espace interfoliaire.
- ✓ La bande intense à 1049 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de Si-O dans la couche tétraédrique.
- ✓ Les bandes de déformation angulaire à 530 sont spécifiques aux liaisons de type Si-O-M des smectites, M pouvant être le Fe et représente la Mmt-PFe.

V.1.4. La comparaison de la Mmt-PAI et Mmt-PFe

La comparaison des intensités des bandes dans les spectres de la Mmt-PAI et la Mmt-PFe permet de déduire qu'il y a une altération de la structure, traduite par l'augmentation de cette intensité lors du traitement. La modification de l'argile par une solution d'intercalation contenant Al ou Fe augmente l'activité du catalyseur. Le fer introduit reste très fortement fixé au support [66].

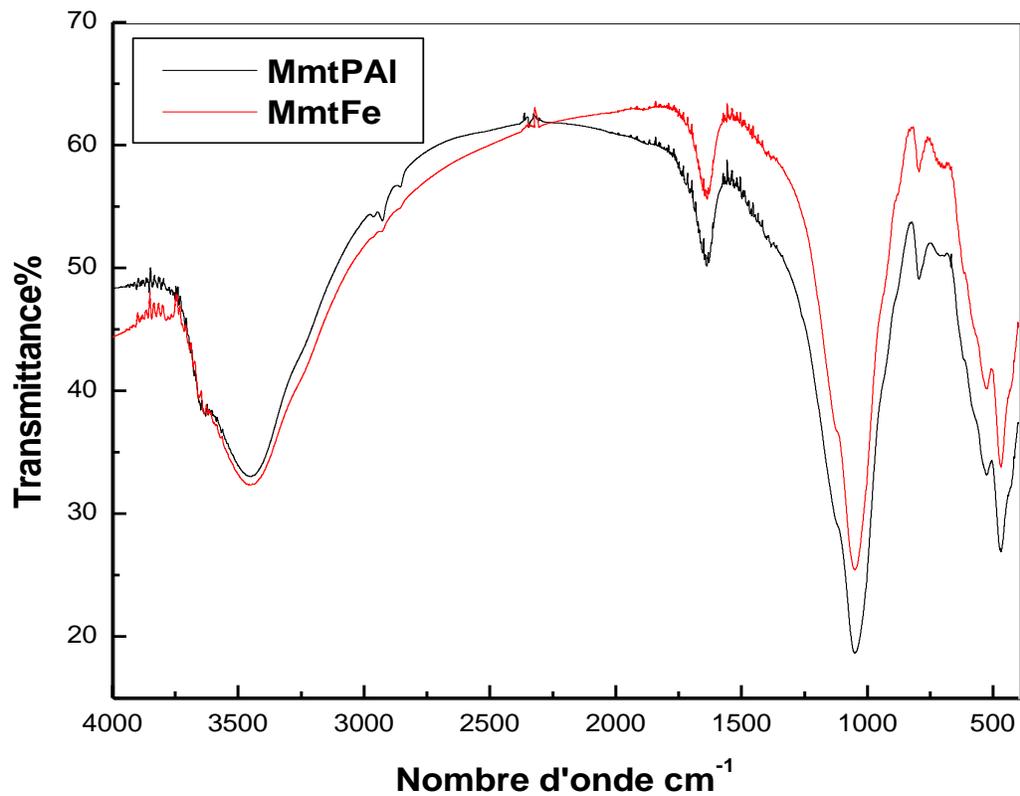


Figure –24: Spectroscopie IR de la comparaison de la Mmt-PAI et Mmt-PFe

V.1.5 Spectroscopie IR des catalyseurs préparés à base de Ni-Co

- ✓ Les bandes sont observées dans le domaine $400-800\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration des liaisons O-M-O et M-O-M (M = Ni et Co) dans la structure du solide.
- ✓ Cependant, les tailles des particules des nickels et cobalts sont diminuées avec l'augmentation de l'acidité du prétraitement du support

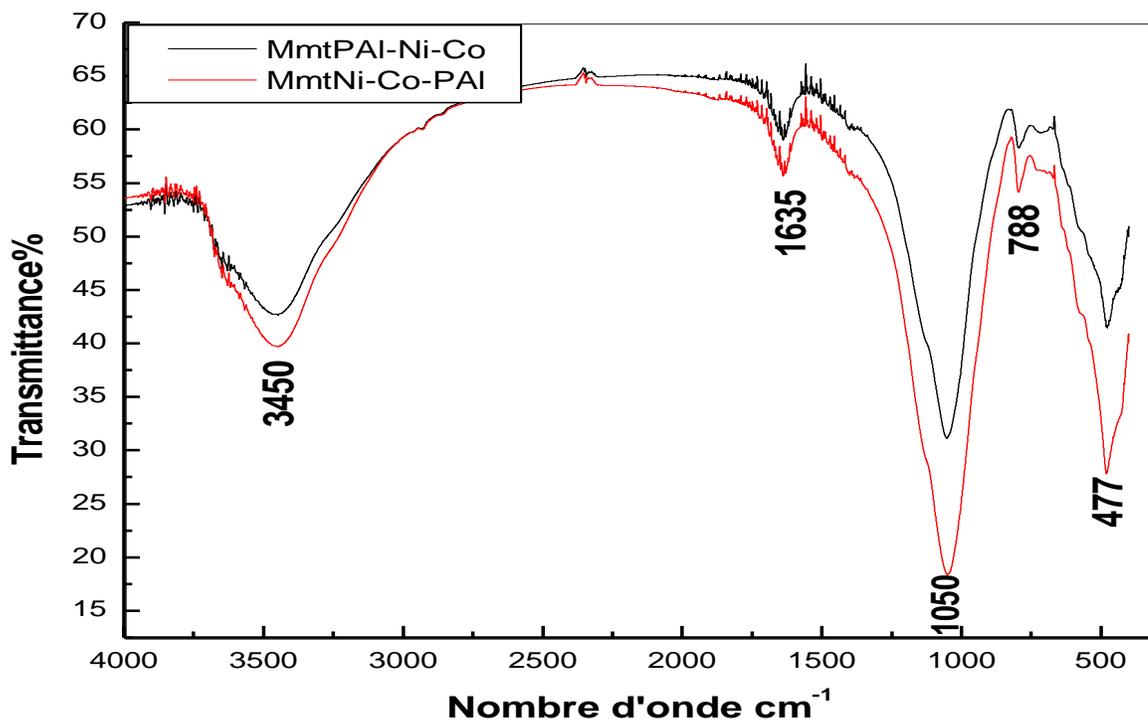


Figure-25: Spectroscopie IR de la MmtPAI-Ni-Co, MmtNi-Co-PAI

Le spectre de l'échantillon de catalyseur dans le cas de l'échange cationique du nickel-cobalt suivi par un pontage avec l'aluminium est fortement adsorbé par rapport l'échantillon des catalyseurs dans le cas du pontage avec l'aluminium suivi par de l'échange cationique du nickel-cobalt.

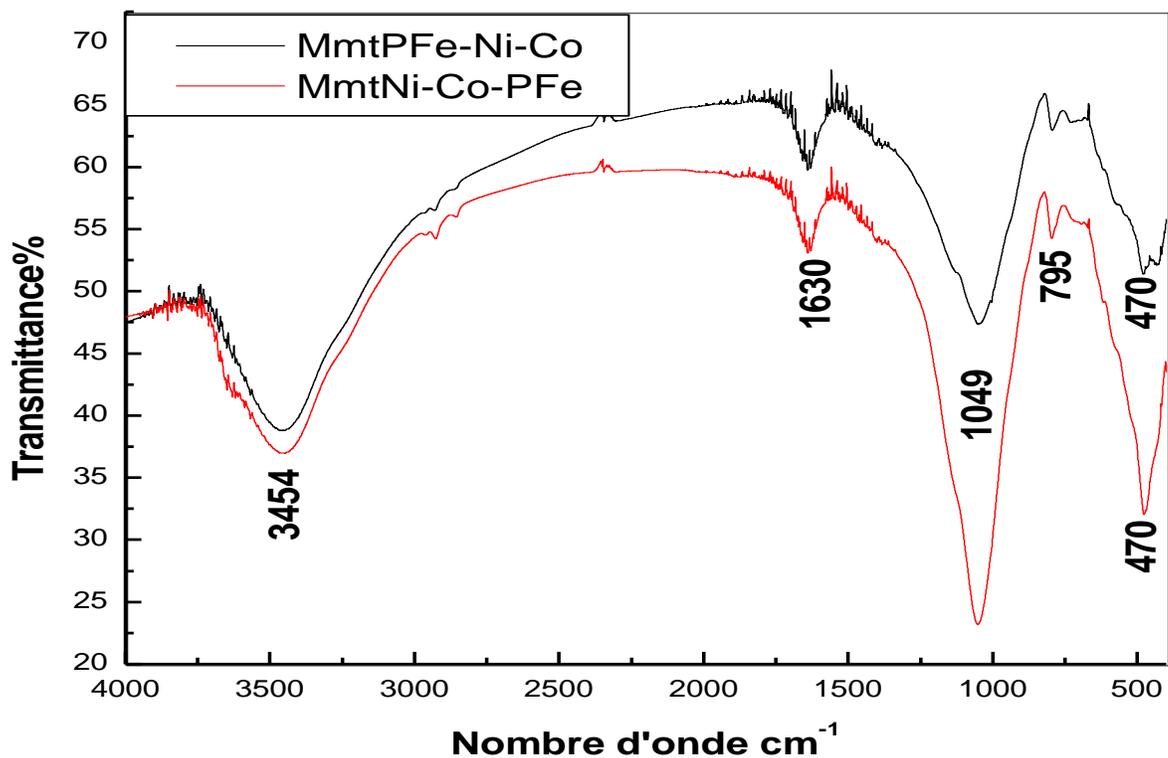


Figure-26: Spectroscopie IR de la MmtPFe-Ni-Co, MmtNi-Co-PFe

Le spectre de l'échantillon de catalyseur dans le cas de l'échange cationique du nickel-cobalt suivi par un pontage avec le fer est fortement adsorbé par rapport l'échantillon de catalyseur dans le cas par du pontage avec le fer suivi par de l'échange cationique du nickel-cobalt.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail a consisté à préparer une série de catalyseurs par la technique d'imprégnation, deux différentes solutions de sels précurseurs ont été préparées pour cet objectif, à savoir le nitrate de nickel et le nitrate de cobalt. Les deux solutions sont utilisées pour introduire les métaux de transition dans les pores du magnésite avec un rapport (métal/support) constant.

Les principaux résultats nous ont 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 la mise en œuvre du procédé de préparation de la solution pontante, il est important de citer les principaux facteurs prépondérants qui gouvernent la polymérisation des deux ions métalliques étudiés Al(III), Fe(III). Ces facteurs sont la concentration en ion métallique, le rapport molaire OH/Al ou OH/Fe, le temps de maturation des solutions pontantes et la vitesse d'agitation. En réalité les propriétés catalytiques de nos matériaux ne sont pas seulement fonction de la dispersion des particules de nickel et cobalt mais aussi d'autres paramètres comme : la nature des espèces actives à la surface des catalyseurs, l'interaction du métal actif avec le support. Les résultats de caractérisation montrent aussi que les argiles intercalées aux différents polycations métalliques peuvent atteindre un niveau de stabilité thermique élevée, moyennant certaines conditions optimales de préparation liées essentiellement au pH (milieu acide) et à la quantité de l'intercalaire dans la solution (Al/argile et Fe /argile).

On est arrivé aux conclusions suivantes : Les argiles pontées avec le fer montrent que celui-ci est très fortement fixé au support comparativement avec l'aluminium, les échantillons des catalyseurs dans le cas de l'échange cationique du nickel-cobalt suivi par un pontage avec le fer ou aluminium est fortement adsorbé par rapport aux échantillons des catalyseurs dans le cas de pontage avec l'aluminium ou fer suivi par de l'échange cationique du nickel-cobalt.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Barama, « Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane », thèse de doctorat, Université Houari Boumediene (2011).
- [2] J. Laurent, « Modifications de la répartition d'espèces métalliques (Cd, Cu) induites par des prétraitements physique (ultrasons), chimique (ozone) et thermique au sein des procédés à boues activées », thèse de doctorat, Université ENSIL Limoges (2009).
- [3] K. L. Konan, « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium », thèse de doctorat, Université de Limoges (2006).
- [4] S. Caillere, S. Henin, M. Rautureua, « Minéralogie des argiles », 2^{ème} édition INRA et Masson, Paris (1982).
- [5] F. Benamraoui, A. Khaninche, « synthèse d'une bentonite activée organophile », mémoire d'ingénieur d'état, Université Ferhat Abbas, Sétif (2010).
- [6] L. Bouna, « Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO_2 », thèse de doctorat, Université de Toulouse (2012).
- [7] A. Hakkoum, « Dépôt de particules d'or sur argiles préparation, caractérisation et application catalytique », thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen (2010).
- [8] A. Bouchet, A. Meunier et P. Sardini, ouvrage, « Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X », Bulletin Elf Exploration Production (2000).
- [9] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles », 1^{ère} édition, Masson, Paris, (1963).
- [10] S. kherbouche, « Application de catalyseurs a base d'or supportés sur argile à l'oxydation du cyclohexane », mémoire master, Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen (2011).
- [11] E. Errais, « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques », thèse de doctorat, Université de Strasbourg (2011).
- [12] M. Boutahala, « Etude physico-chimique d'une montmorillonite échange application à la conduction ionique », thèse magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (1992).
- [13] S. Bendou, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », mémoire magistère, Université M'hamed Bougara Boumerdes (2009).

- [14] G. M. Hernandez, « Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images », thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (2002).
- [15] O. Bouras, « Propriétés Adsorbants d'argiles pontées organophiles, synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2003).
- [16] C. Truche, « Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain », thèse doctorat, Université Toulouse (2010).
- [17] B. Gherardi, « Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique », thèse doctorat, Université d'Orléans (1998).
- [18] J. Fripiat, « Chimie physique des phénomènes de surface ». Edition Masson (1990).
- [19] N. Belaidi, « Préparation de la bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium application à la réaction d'oxydation du cyclohexane », mémoire magister, Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen (2010).
- [20] C. H. Pons, « Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron », thèse de doctorat, Université d'Orléans (1980).
- [21] L. Le Pluart, « Nanocomposites Epoxyde/amine/ montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux », thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2002).
- [22] J. M. Cases, P. Cunin, Y. Grillet, C. Poinson, J. Yvon, « Methods of analyzing morphology of kaolinites: relations between crystallographic and morphological properties », Clay Minerals, 21 (1986), 55-68.
- [23] S. Sahnoun, « Synthèses, caractérisations et applications des argiles Organophiles », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (2011).
- [24] N. Bougdah, « Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite », mémoire de magisters, Université 20 Août 55, Skikda (2007).
- [25] L. Youcef, S. Achour, « Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite », Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 03, Université de Biskra (2004).

- [26] S. Achour, L. Youcef, « Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique », Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N° 02, Université de Biskra (2003).
- [27] F. Al Mardini, « Etude de l'adsorption du pesticide Bramai sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles », thèse de doctorat, université de Poitiers (2006).
- [28] F. Bouazza, « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées », mémoire de magistère, Université Abou BekrBelkaid Tlemcen (2012).
- [29] R. Kanouri, A. Labide, « Adsorption du phénol sur la bentonite de maghnia », mémoire master académique, Université KasdiMerbah Ouargla (2013).
- [30] V. Lenoble, « Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants », thèse doctorat, Université de Limoges (2003).
- [31] M. Gautier, « Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes », thèses de doctorat, Université d'Orléans (2008).
- [32] B. Sylvain, « Développement de formulations polyoléfines/ silicates », thèse de doctorat, INSA de Lyon (2004).
- [33] A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, and I. Perrin-Bonnet, « Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturés par différents cations », Bull. soci. fran. min. cristallog., 74:439–455, (1951).
- [34] F. Assassi, « Synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organo modifiée a stabilité thermique améliorée », mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf (2010).
- [35] M. Alexandre, P. Dubois, « Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials », Mater. Sci. And Eng., 28: 1–63, (2000).
- [36] F. Mokhtari-Belkhadem, « Insertion des piliers mixtes Al-M (M=Ti, Cr, Fe) dans l'argile de Maghnia et application catalytique: Alkylation du toluène par le chlorure de Benzyle », thèse de doctorat, Université d'Oran (2006).
- [37] S. Mouaziz, « Préparation et caractérisation des bentonites par sels de bis-imidazolium – application a l'adsorption du bleu telon », mémoire de master, Université Abou BekrBelkaid-Tlemcen (2012).

- [38] S. Boudjemaa, « Préparation et Caractérisation du vox supporté sur la bentonite intercalée au chrome application a l'époxydation du cyclohexene », mémoire master, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen (2011).
- [39] S. Aziri, «Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants », mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou (2012).
- [40] M. attoui, « Etude du mécanisme de réduction de l'oxyde de cobalt : effet du temps de l'hydrotraitement », mémoire d'ingénieur d'état, Université Ferhat Abbas, Sétif (2008).
- [41] A. Aidi, « Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par la salicylidèneaniline », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2013).
- [42] C. Adam, J. Garnier- Laplace, S. Roussei- Debet, « Cobalt et environnement », direction de l'environnement et de l'intervention service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes (2005).
- [43] K. Bachari, R. Bouarab, O. Chérifi, « Production d'hydrogène via le procédé catalytique $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ », Laboratoire CGN, Institut de Chimie, USTHB BP 32, El Alia, 16 111 Bab Ezzouar Alger, ²Dpt des Sciences Fondamentales, ENP, BP 180, 10, Ave H. Badi El Harrach ALGER, Rev. Energ. Ren. Vol.4 (2001) 101-105.
- [44] K. Kouachi, « Catalyseurs métalliques, a base de Ni et Co - réactivité catalytique en reformage sec du méthane et en hydrogénation du citral », thèse de doctorat, l'USTHB (2009).
- [45] F. Gomri, « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols », mémoire magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (2010).
- [46] C. Meiller, « Etude cristalochimique de solutions solides de minéraux argileux », thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie (2013).
- [47] A. Amiri, « Synthèse et caractérisation de la bentonite imprégnée par le vanadium. Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxydation de cyclohexane », mémoire de master, Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen (2011).
- [48] M. Triaki, « Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylènes haute densité /polystyrène », mémoire de magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes (2012).
- [49] A. Ouar, « Synthèse et caractérisation de nano composites polymères –argiles. Cas des montmorillonites », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (2010).

- [50] A. Z. Bouyakoub, « Caractérisation de la bentonite intercalée au chrome (III) et au cuivre (II). Application au traitement des eaux usées », mémoire de magister, Université Abou BekrBelkaid Tlemcen (2001).
- [51] F. Hammoud, « Contribution à l'étude de la résistance au cisaillement à l'interface sol cohérent matériau solide dans le domaine des grands déplacements », thèse de doctorat, Université El Hadj Lakhdar De Batna (2006).
- [52] K. Benyoucef, « Préparation de catalyseurs nanostructures à base d'oxydes de (Co, Mo, Ti et Si) par pulvérisation supercritique du sol. Application dans la transformation du cyclohexane », mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara – Boumerdes (2011).
- [53] N. Lahoues, « Propriétés catalytiques d'argiles pontées : synthèse et caractérisation de catalyseurs a base de montmorillonite traitée et modifiée », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (2010).
- [54] L. Chibane, « Approche théorique pour l'étude d'un réacteur membranaire pour la production d'hydrogène. Application pour la réaction du vaporeformage et de l'oxydation du méthane », thèse doctorat d'état, Université Ferhat Abbas-Sétif (2012).
- [55] G. F. Froment, «Coke formation in catalytic processes: Kinetics and catalyst deactivation», *Catalyst Deactivation*, 111 53-68 (1997).
- [56] S. Haag, M. Burgard, B. Ernst, «Beneficial effects of the use of a nickel membrane reactor for the dry reforming of methane: Comparison with thermodynamic predictions », *J. Catalysis*, 252 190-204 (2007).
- [57] J. S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, «A simulative comparaison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane», *Appl. Catal. A: Gen.*, 170 13-22 (1998).
- [58] W. Yu, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, N. Itoh, «Optimal design and operation of methane steam reforming in a porous ceramic membrane reactor for hydrogen production», *Chem. Eng. Sci.*, 62 5627-5631 (2007).
- [59] S. Belaifa, «Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'or supportées sur montmorillonite algérienne activée », mémoire master, Université Ferhat Abbas-Sétif (2012).
- [60] O. Bouras, « Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes », thèse de magister, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida, Algérie (1992).

- [61] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, « Synthesis and characterization of Al pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite», *Microp. Mesop. Mater.* 8, p-141-150 (1997).
- [62] N. D. Hutson, M. J. Hoekstra, R. T. Yang, « Microporous and Mesoporous Materials», Volume 28, Issue 3, p- 447-459 (1999).
- [63] S. Mendioroz, A.B. Martin-Rojo, F. Rivera, J. C. Martin, A. Bahamonde, M. Yates, *Appl. Catal. B: Environmental*, 64, P-161-170 (2006)
- [64] P.H. Hsu, «Heterogeneity of montmorillonite surface and its effects on the nature of hydroxyaluminum interlayers», *Clays Clay Miner*, 16, p-303-311. (1968).
- [65] G. brown, A. C. D. Newman, «Reactions of soluble aluminum with Montmorillonite», *J. Soil Sci*, 24, p-339-354 (1973).
- [66] M. Besson, Claude Descorme IRCELyon, « Oxydation catalytique pour le traitement des polluants organiques », *La Catalyse en France : une Aventure* (2007).

Liste des abréviations

CE	les cations échangeables.
CEC	Capacité échange cationique
O	Couche Octaédrique
T	Couche Tétraédrique
DRX	diffraction des rayons X
R	représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents cations divalents.
λ	la longueur d'onde du rayonnement utilisé
n	l'ordre de réflexion.
d	La distance interarticulaire entre les plans diffractant.
θ	L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.
Sp	surface spécifique (m^2/g).
dp	diamètre de la particule (nm).
ρ_{ox}	masse volumique de l'échantillon (g/cm^3).

Résumé

Ce travail porte sur la préparation des catalyseurs à base de Nickel-Cobalt (MmtPAI-Ni-Co, MmtPFe-Ni-Co, MmtNi-Co- PAI , MmtNi-Co-PFe) à partir des différents supports préparés avec un rapport de 10% , en utilisant le sel précurseur $Ni(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$ sur une argile. Pour cet objectif, la montmorillonite algérienne, purifiée et sodique est utilisée pour élaborer une montmorillonite intercalée par l'aluminium (Mmt-Al), et par le fer (Mmt-Fe). La préparation de ces matériaux est liée au rapport molaire OH/Al et OH/Fe, à la concentration finale et au temps de agitation de la solution pontante à base d'aluminium et à base de fer. Le pontage de la montmorillonite traitée par l'acide joue un rôle très important dans la reconstitution des feuilletts précédemment détruite par l'attaque et donne un matériau qui a une porosité remarquable ainsi qu'une bonne stabilité thermique.

Mots clés: Argiles pontées, montmorillonite, catalyseur, nickel, cobalt

ملخص

هذا العمل يتناول تحضير محفزات تتكون أساسا من النيكل والكوبالت (10 %) كوسط فعال محمول على مونتوريونيت الصوديوم وذلك باستخدام الاملاح نترات النيكل و نترات الكوبالت ($Ni(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$). المحفزات المتحصل عليها: (MmtPAI-Ni-Co, MmtPFe-Ni-Co, Mmt Ni-CoPAI, Mmt Ni-Co-PFe). لهذا الغرض، قمنا بغطس (بتبليل) مونتوريونيت الصوديوم في هذه الاملاح فوق أعمدة غضارية ذات حموضة عالية و مستقرة حراريا. هذه الاخيرة حصلنا عليها بتعميد مونتوريونيت الصوديوم الجزائرية بمحاليل معمة بالالمنيوم و الحديد (MmtPAI , MmtPFe). الطرق المستعملة لدراسة المحفزات المتحصل عليها هي كثيرة منها الاشعة تحت الحمراء.

الكلمات المفتاحية: طين الأعمدة، مونتوريونيت، المحفزات، النيكل، الكوبالت
