

ACTIVATION D'UNE ARGILE SMECTITE TUNISIENNE À L'ACIDE SULFURIQUE : RÔLE CATALYTIQUE DE L'ACIDE ADSORBÉ PAR L'ARGILE

Soumaya Bouguerra Neji, Mahmoud Trabelsi *, Mohamed Hédi Frikha

*Laboratoire de Chimie Appliquée : Hétérocycles, Corps Gras et Polymères, Faculté des Sciences de Sfax,
3038 Sfax, Tunisie*

(Reçu le 26 Janvier 2009, accepté le 13 Octobre 2009)

RESUME: Ce travail concerne l'étude de l'activation d'une argile tunisienne du type smectite et porte essentiellement la mise en évidence du rôle catalytique de l'acide sulfurique adsorbé à sa surface. L'argile activée est utilisée comme catalyseur de l'estérification de l'acide stéarique par l'éthanol. Les modifications structurales apportées aux argiles après leur activation ont été mises en évidence par la diffraction des rayons X (DRX) et par la spectroscopie infrarouge (IR). L'analyse chimique par microanalyse X (MX) révèle la présence de l'acide sulfurique adsorbé à la surface des argiles activées. Il a été montré que ces argiles, utilisées comme catalyseurs pour l'estérification de l'acide stéarique par l'éthanol, font associer deux types d'activité catalytique. Une activité catalytique de surface due aux échanges cationiques et une autre activité catalytique aussi importante due à l'acide sulfurique adsorbé à la surface de l'argile. Ces catalyseurs manifestent une grande stabilité physico-chimique leur permettant d'être utilisés dans plusieurs cycles successifs avec une efficacité catalytique importante.

Mots clés: Activation ; Adsorption ; Acide sulfurique ; Smectite ; Estérification

ABSTRACT: This work aims to study the activation of Tunisian smectite clay with sulfuric acid and to investigate the catalytic role of the sulfuric acid adsorbed onto its surface in the stearic acid esterification by ethanol. The structural modifications brought to the clays after activation have been identified by X-ray diffraction (XRD) and Infrared spectroscopy (IR). The chemical analysis by microanalysis X (MX) reveals the presence of the sulfuric acid adsorbed onto clays surface after activation. It has been shown that these clays, used as catalysts for esterification of stearic acid with ethanol, show two types of catalytic activities. A catalytic activity of surface related to the cationic exchanges and another important related to the sulfuric acid adsorbed onto clay surface. These catalysts show a high stability allowing them to be used several cycles with a sufficient activity.

Keywords: Activation; Adsorption; Sulfuric acid; Smectite; Esterification

INTRODUCTION

Les recherches fondamentales sur les argiles ne cessent d'élargir l'éventail de leurs emplois dans les domaines de l'industrie chimique. Les argiles peuvent être regroupées selon leur composition chimique et leur structure cristalline en familles dont les plus importantes sont la kaolinite l'illite et la smectite. Parmi ces trois groupes, les smectites possèdent la plus haute capacité d'adsorption [1-3]. Les propriétés physiques et chimiques naturelles des argiles comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la porosité et l'acidité de surface sont liées étroitement à leur structure atomique, leur texture intercristalline et leur composition chimique. On procède souvent à des modifications de ces propriétés afin d'obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini des argiles traitées. La substitution des cations échangeables (échange cationique) [4-6], l'insertion de molécules organiques [7] et l'activation par attaque acide se pratiquent de plus en plus sur les matériaux argileux [8-15]. Les argiles activées par attaque acide

* correspondant, e-mail : Mah.Trabelsi@fss.rnu.tn

sont généralement employées pour la préparation des terres décolorantes [10,12-14] et des catalyseurs acides [9,11,16-21].

L'effet de l'attaque par l'acide sulfurique sur les caractéristiques physicochimiques des argiles est fort dépendant des conditions du traitement (concentration de l'acide, température, temps de contact...). L'utilisation de solution d'acide concentré à des températures relativement élevées pendant de longues durées conduit généralement à une destruction profonde du réseau cristallin de l'argile avec la formation de quantité importante de silice amorphe. L'attaque de l'argile par l'acide se déroule selon un mécanisme bien déterminé qui commence par l'adsorption de l'acide sulfurique sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par les protons. Les protons échangés diffusent ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (coupure de liaisons chimiques existantes et formation d'autres liaisons). Les produits solubles de ces réactions chimiques sont par la suite désorbés dans la phase liquide [2-3]. L'attaque chimique s'accompagne d'une dissolution progressive du solide qui peut conduire ensuite à la dislocation, voir l'effondrement, sous des conditions sévères d'attaque, du réseau cristallin et la formation de la silice amorphe [22-25]. Les cations structuraux de l'argile (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) sont remplacés, au cours de l'attaque acide, par des protons H^+ pour conduire à une augmentation substantielle de l'acidité de surface de l'argile.

Tavani et al [26], ont étudié l'adsorption de l'acide sulfurique sur les argiles du type smectite dans le but de préparer des adsorbants pour la dépollution des effluents industriels liquides. Concernant l'emploi des argiles activées comme catalyseurs acides, il a été montré que l'activité catalytique de ces argiles dépend de la nature de l'acide utilisé dans l'étape d'attaque. Les argiles activées à l'acide sulfurique sont dotées d'une activité catalytique plus importante que celles qui sont traitées par les acides nitrique et chlorhydrique. Cette activité plus importante a été attribuée à l'acide sulfurique restant adsorbé à la surface de l'argile au moment de l'activation [27].

Compte tenu de l'importance du phénomène d'adsorption dans les applications des argiles, nous étudions dans ce travail la variation de la quantité d'acide sulfurique susceptible d'être adsorbée à la surface d'une argile du type smectite en fonction de la température et la concentration de l'acide. Les conséquences d'une forte adsorption d'acide sur la structure et la composition chimique du matériau argileux ont été étudiées moyennant la spectroscopie Infrarouge (IR), la diffraction des rayons X (DRX) et la microanalyse X (MX). Le rôle catalytique de l'acide sulfurique, restant adsorbé à la surface des argiles activées, est mis en évidence à travers l'étude de la réaction d'estérification de l'acide stéarique par l'éthanol. Le choix de cette réaction n'est pas arbitraire vu l'importance des esters méthyliques et éthyliques d'acides gras comme intermédiaires très recherchés dans l'industrie lipochimique et leur application comme carburants de substitution dans l'industrie du biodiesel [28].

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Matières premières utilisées

L'argile locale, faisant l'objet de ce travail, provient de djebel Haidoudi (sud-est Tunisien). La montmorillonite KSF (53,2 % SiO_2 , 18,8 % Al_2O_3 , 5,1 % Fe_2O_3 , 2,9 % CaO , 2,8 % MgO et 6 % H_2SO_4) [29], prise comme référence, est un produit Aldrich. Les réactifs chimiques comme l'acide sulfurique (96 %), l'hydroxyde de sodium en pastilles RP 97 % et l'éthanol absolu sont des produits Prolabo. L'acide stéarique $\text{C}_{18:0}$ (90-95 %), produit Aldrich, a été choisi comme modèle pour l'étude de l'estérification des acides gras en vue de préparer des esters éthyliques d'acides gras.

2. Processus d'activation des argiles

L'argile est activée par une solution d'acide sulfurique, dont la concentration varie de 0,25 mol L^{-1} à 5 mol L^{-1} , aux températures 25°C, 40°C et 70°C, dans les proportions 10 g d'argile pour 100 mL de solution, pendant 3 heures. Le mélange argile/acide est ensuite séparé par centrifugation.

La phase solide est lavée deux fois à l'eau bidistillée chaude pour éliminer l'excès d'acide sulfurique imprégnant sa surface externe, séchée à l'étuve à 80 °C pendant 48 heures, broyée puis conservée à l'abri de l'humidité jusqu'au moment de l'utilisation.

La quantité d'acide, intervenant dans le processus d'activation, est déterminée par un dosage volumétrique à l'aide d'une solution de soude de titre connu. On dose la concentration de l'acide sulfurique dans la solution d'attaque avant et après contact avec l'argile.

3. Caractérisation physico-chimique des matériaux argileux

La composition chimique de l'argile locale brute a été déterminée par la Fluorescence X (FX) et par MX [30], techniques non destructives pour l'analyse des solides. Les principales propriétés physiques de cette argile ont été déterminées par les techniques suivantes :

- la masse volumique (ρ) par la méthode du pycnomètre;
- la surface spécifique (S_p) par la méthode de BET sur un appareil de type FLOW SORB II 2300;
- la capacité d'échange cationique par l'adsorption du complexe de l'éthylène diamine de cuivre.

Les compositions chimiques des argiles activées sont déterminées par MX. Les analyses sont réalisées à l'aide d'un microscope Electronique à Balayage couplé à la Spectrométrie d'Emission X Dispersive en Energie MEB-EDS du type PHILIPS XL30. L'analyse statistique des données est effectuée par un logiciel du type EDAX. Les modifications structurales dans les argiles activées ont été identifiées par :

- la spectroscopie Infrarouge: les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre JASCO FT-IR 420. Les échantillons sont mis sous forme de pastille autocohérente dans KBr (1 %);
- la diffraction des rayons X: les diffractogrammes sont réalisés sur poudre en utilisant un appareil du type Philips PW 3710 (Co $K\alpha$; $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$).

L'acidité totale de l'argile est déterminée par la méthode de thermodésorption de la pyridine (thermogravimétrie ATG) à l'aide d'un appareil « Perkin Elmer thermogravimetric analyser Pyris 6 TGA ». L'échantillon saturé avec la pyridine est séché à l'air, puis mis dans une nacelle en alumine. Le thermogramme de désorption est tracé à une vitesse de chauffe de 10°C min⁻¹. La perte de masse en pyridine dans l'intervalle de température de 150-400°C est convertie en mole d'acide /g d'argile.

4. Mise en œuvre de la réaction d'estérification

La réaction d'estérification est réalisée dans un réacteur semi-continu, constitué d'un tricol de 100 mL équipé d'un agitateur magnétique et d'un thermomètre. L'acide stéarique (2 g) est chargé tout seul dans le réacteur puis chauffé à la température de l'expérience, fixée à 150°C, largement supérieure à celle de l'ébullition de l'éthanol. Ce dernier est ajouté dans le réacteur avec un débit constant à l'aide d'une pompe péristaltique. Le catalyseur (0,2 g) est introduit dans le mélange réactionnel lorsque les équilibres thermiques (température constante) et dynamique (l'alimentation égale à la vaporisation de l'alcool) sont établis. Les vapeurs d'alcool sont condensées à la sortie du réacteur à l'aide d'un réfrigérant horizontal relié à un flacon de récupération. La réaction d'estérification, se déroulant dans ces conditions expérimentales, peut être considérée sans solvant car la quantité d'alcool liquide dans le milieu réactionnel est extrêmement faible.

L'avancement de la réaction est contrôlé par le dosage de l'acide stéarique restant à l'aide d'une solution de soude de titre connu. Le rendement de l'estérification est donné par l'expression suivante:

$$R (\%) = [A_i - A_f / A_i] \times 100$$

Avec

A_i : nombre de mole d'acide stéarique à l'instant initial;

A_f : nombre de mole d'acide stéarique à l'instant final.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Présentation de l'argile locale brute

Tableau I : Composition chimique de l'argile locale brute

Éléments chimiques	Argile locale brute (% atomique)	
	Microanalyse X	Fluorescence X
O	46,09±3,68	49,57±1,98
Si	22,25±1,96	21,91±0,87
Al	7,19±0,63	6,75±0,27
Fe	5,52±0,49	4,48±0,18
Mg	2,59±0,23	1,69±0,07
Ca	13,17±1,16	12,97±0,52
K	2,00±0,18	1,62±0,07
Na	1,18±0,1	1,51±0,06

L'analyse élémentaire déterminée par FX et par MX, montre que l'argile locale brute est relativement riche en silice et en calcium. La présence du potassium (K) et du sodium (Na) peut être attribuée à l'existence du minéral illite dans l'argile. La teneur, relativement importante en magnésium (Mg), est due probablement à la présence de carbonate double et/ou à la substitution de l'ion Al^{3+} par l'ion Mg^{2+} dans les sites octaédriques du matériau argileux. Cela est synonyme d'une présence probable de la smectite. Ces propos peuvent être confirmés par la diffraction des rayons X qui permet d'identifier les principaux minéraux présents dans l'argile locale brute.

Le diffractogramme RX (Figure1) met en évidence une dominance des raies caractéristiques de la smectite (14,71; 4,45; 4,23 ; 3,02 et 2,56 Å) et de l'illite (4,45 et 3,33 Å). Il fait apparaître aussi les raies caractéristiques de la kaolinite (7,51 ; 3,78 ; 2,56 et 2,48 Å) et les raies caractéristiques de la calcite (3,02 ; 2,27 et 2,1 Å) et du quartz (3,33 et 1,87 Å).

La caractérisation d'un minéral argileux nécessite à côté de ces analyses chimique et minéralogique, d'autres données apportées par la DRX sur lame orientée à l'air et par la DRX sur lame orientée glycolée [31]. Ces deux dernières analyses, réalisées dans un travail antérieur de notre équipe [32], confirment que l'argile brute est un interstratifié smectite-illite à dominance smectite renfermant la kaolinite, la calcite et le quartz comme impuretés.

Ces types de matériaux argileux sont caractérisés par une surface spécifique relativement faible et une capacité d'échange cationique relativement importante. Les principales caractéristiques physiques de l'argile locale brute à savoir sa masse volumique (ρ), sa surface spécifique (S_p) et sa capacité d'échange cationique (CEC), données dans le tableau II, confirment ces propos. Il est à signaler que les argiles, renfermant une fraction smectitique importante, se prêtent généralement à une activation acide qui conduit à l'augmentation de leur surface spécifique et leur acidité de surface. La connaissance de la quantité totale d'acide sulfurique consommée au cours de l'activation, la détermination de la composition chimique et de la structure cristalline de l'argile activée sont des données très importantes pour le choix des conditions d'attaque les plus favorables conduisant à l'objectif recherché par l'activation de l'argile.

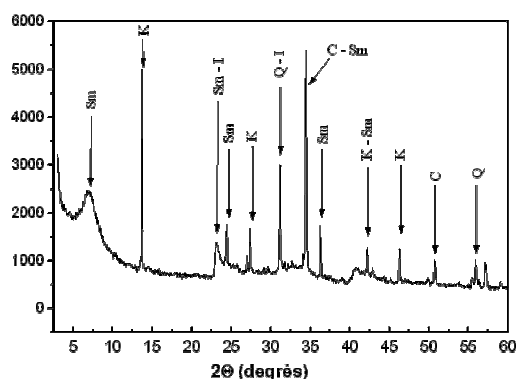


Figure 1 : Diffractogramme de rayons X de l'argile locale brute. Sm : smectite ; K : kaolinite ; I : illite ; Q : quartz ; C : calcite

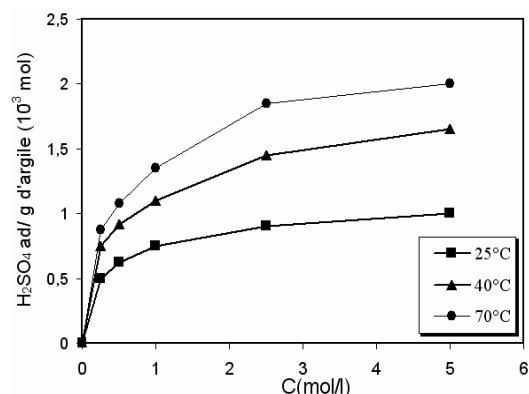


Figure 2: Variation de la quantité d'acide sulfurique intervenant dans le processus d'activation en fonction de la température et de la concentration de la solution d'attaque

Tableau II : Caractéristiques physiques de l'argile locale brute

ρ (gcm ⁻³)	S_p (m ² g ⁻¹)	CEC (mécq/100g)
2,34	68,25	64,28

2. Variation de la quantité d'acide sulfurique intervenant dans le processus d'activation en fonction de la température et de la concentration de la solution d'attaque

L'activation par l'acide sulfurique est généralement réalisée dans des conditions d'attaque très sévères (température pouvant atteindre jusqu'à 90°C, concentration de la solution acide allant jusqu'à 15N et une durée d'attaque très longue arrivant jusqu'à 10 heures) [13,33]. Dans ces conditions l'argile subit des modifications chimiques très profondes conduisant généralement à la destruction de son réseau cristallin [34]. Afin de limiter la destruction du réseau cristallin de l'argile, nous avons choisi de travailler dans un domaine de concentration d'acide sulfurique variant de 0,25 mol L⁻¹ à 5 mol L⁻¹, dans un intervalle de températures allant de 25°C à 70°C. La durée de l'activation est fixée à 3 heures. La figure 2 traduit la variation de la quantité d'acide sulfurique consommée, exprimée en millimole par un gramme d'argile, en fonction des paramètres température et concentration. Cette quantité augmente aussi bien avec la température qu'avec la concentration de la solution d'attaque.

Compte tenu du mécanisme d'attaque [26] une partie de l'acide sulfurique, adsorbé à la surface du solide, assure l'échange des cations métalliques de l'argile contre les protons H⁺ avec la formation de sulfates métalliques qui sont solubles dans la solution d'attaque. Pour valider ce mécanisme nous avons déterminé les compositions chimiques des argiles après leur activation acide.

3. Composition chimique des argiles activées

Les compositions chimiques de l'argile locale brute et des argiles activées dans différentes conditions expérimentales sont déterminées par MX et présentées dans le tableau III.

Les résultats obtenus montrent que les compositions chimiques des argiles activées subissent une modification très profonde par rapport à celle de l'argile locale brute. La présence du soufre dans toutes les argiles activées confirme le processus d'adsorption. L'acide sulfurique adsorbé à la surface de l'argile fait partie du solide et figure dans sa composition chimique. La variation du pourcentage atomique du soufre montre que la quantité d'acide adsorbé augmente aussi bien avec la concentration de la solution d'acide qu'avec la température d'attaque. On note, parallèlement a

Tableau III: Variation de la composition chimique des argiles activées en fonction de la température et de la concentration d'acide sulfurique

Conditions d'activation	Composition chimique (% atomique)								
	O	S	Al	Fe	Mg	Si	K	Ca	Na
Argile brute	46.09	-	7.2	5.52	2.59	22.25	2.00	13.17	1.18
0.5M/25°C	45.02	3.21	7	5.23	2.3	23.14	1.86	11.24	1
0.5M/70°C	44.47	3.85	6.8	5.12	2.18	24.41	1.65	10.80	0.72
1M/25°C	45.43	4.54	6.7	4.82	2	25.41	1.4	9.7	-
1M/70°C	44.85	5.77	6.2	4.64	1.86	26.20	1.2	9.28	-
2.5M/25°C	43.4	7.12	5.85	4	1.33	30	1.18	7.12	-
2.5M/70°C	41.65	8.40	5.26	3.34	1.5	32.48	1	6.37	-
2.5M-70°C*	47.58	-	4.57	2.97	1	37.28	0.78	5.82	-
5M/25°C	40.03	11.87	4.5	2.7	0.95	35.19	0.51	4.25	-
5M/70°C	39.14	13.07	3.88	2.04	0.75	36.72	0.4	4	-

* argile activée puis lavée jusqu'à l'élimination totale des ions sulfates

l'augmentation du pourcentage de soufre, une diminution graduelle des pourcentages atomiques relatifs aux cations interfoliaires (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) et structuraux (Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+}) traduisant la dissolution progressive de la couche octaédrique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Mathers et al [35] qui ont montré que la cinétique d'attaque augmente avec la concentration de l'acide et la température quelle que soit l'argile smectitique utilisée. Par ailleurs, la comparaison de la composition chimique de l'argile brute et celle de l'argile activée puis lavée plusieurs fois jusqu'à la disparition des ions sulfates (2.5M-70°C*), permet de mettre en évidence une perte assez importante au niveau des cations structuraux dans la composition chimique de l'argile activée (tableau III). Ces pertes, de l'ordre de 36,52 % pour l'aluminium, 46,19 % pour le fer et 61,38 % pour le magnésium, sont conformes à l'ordre de libération des ions $\text{Mg} \gg \text{Fe} \gg \text{Al}$ et peuvent être expliquées par les forces des liaisons métal-oxygène ($E_{\text{Mg-O}} = 362,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{\text{Fe-O}} = 408,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_{\text{Al-O}} = 507,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) [14]. L'attaque acide, consistant à extraire une partie des oxydes composants l'intercouche et les couches octaédrique et tétraédrique, ne sera pas sans effet sur la structure cristalline de l'argile.

4. Influence des paramètres d'activation sur la structure cristalline de l'argile

Les techniques d'analyse DRX et l'IR permettent de mettre en évidence les modifications structurales qui sont la conséquence d'un changement de la composition chimique durant le processus d'activation acide [36-41].

4.1. Étude des modifications structurales des argiles activées par diffraction des Rayons X

Les figures 3 et 4 représentent les spectres de DRX correspondant aux argiles activées à différentes concentrations (0,5 à 5 mol L⁻¹) et à différentes températures (25°C à 70°C). Ces spectres révèlent des modifications structurales très significatives dues soit à l'effet de la concentration d'acide, soit aussi à l'effet de la température. L'intensité du pic (001), relatif à la smectite et à la kaolinite, commence à diminuer à 25°C à partir de la plus faible concentration 0,5

mol L⁻¹. La diminution de l'intensité de ce pic est plus importante lorsque la concentration de la solution d'acide augmente jusqu'à 5 mol L⁻¹. Pour cette concentration le pic (001) disparaît

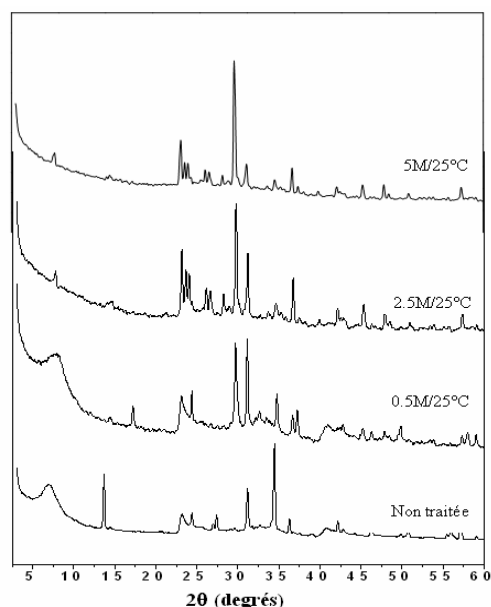


Figure 3: Diffractogrammes des rayons X des argiles activées à 25°C

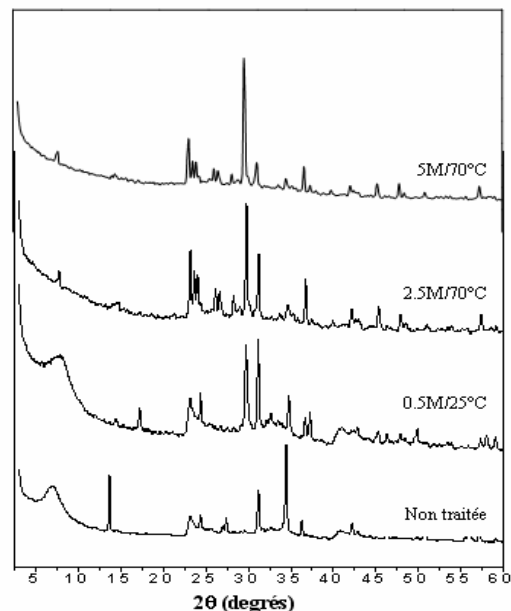


Figure 4: Diffractogrammes des rayons X des argiles activées à 70°C

complètement lorsque la température atteint 70°C. Dans ces conditions, malgré la disparition complète du pic (001) de la smectite, les bandes (hk) caractéristiques de ce minéral restent présentes, ce qui prouve que les couches d'argiles ne sont pas complètement dissoutes [36]. On note, en plus un élargissement au niveau des sommets des pics traduisant une augmentation du désordre dans les argiles activées à haute température et avec des concentrations d'acides relativement élevées. La plupart des pics, correspondant aux argiles (smectite, illite, kaolinite, calcite), diminuent d'intensité sous l'effet de la concentration de la solution d'acide et de la température à l'exception des intensités des pics caractéristiques du quartz. La formation de la silice amorphe peut être vérifiée [37] par l'augmentation du bruit de fond dans l'intervalle entre 16 et 30 2θ [38, 39].

4.2. Étude par infrarouge des modifications structurales des argiles activées

La spectroscopie infrarouge, appliquée aux matériaux argileux, permet de différencier entre les molécules d'eau d'hydratation et les hydroxyles de constitution et de suivre les changements structuraux au cours de l'activation acide [40].

Le spectre IR de l'argile locale brute est pris comme référence pour interpréter toutes éventuelles modifications structurales au niveau des argiles activées dans les différentes conditions expérimentales. Les bandes de vibrations [Al-OH-Al] de valence à 3620 cm⁻¹ et de déformation à 915 cm⁻¹, figurant dans ce spectre, indiquent que l'argile brute est dioctaédrique [41]. Le massif d'absorption vers 3400 cm⁻¹ et la bande de déformation à 1630 cm⁻¹ sont caractéristiques des vibrations de l'eau d'hydratation de l'argile. Le spectre IR de l'argile brute montre, en plus, la présence d'une bande à 470 cm⁻¹ caractéristique de la silice amorphe et une bande vers 522 cm⁻¹ caractéristique de la liaison Al-O-Si. Les bandes vers 840 et 870 cm⁻¹, caractéristiques de la couche octaédrique, sont attribuées respectivement à [Mg, Al-OH] et [Fe, Al-OH]. La bande vers 672 cm⁻¹ est relative au quartz. Les fortes bandes situées à 1100 et 1000 cm⁻¹ sont caractéristiques des vibrations de valence de [Si-O] dans le plan et en dehors du plan. Il a été constaté (tableau III) que l'acide sulfurique, attaque la structure lamellaire de l'argile et conduit à une libération graduelle des

ions Mg^{2+} , Fe^{2+} et Al^{3+} des sites octaédriques et Al^{3+} , Fe^{2+} des sites tétraédriques. Les spectres IR (Figures 5 et 6) des argiles activées confirment ces propos. Les groupements OH, associés aux

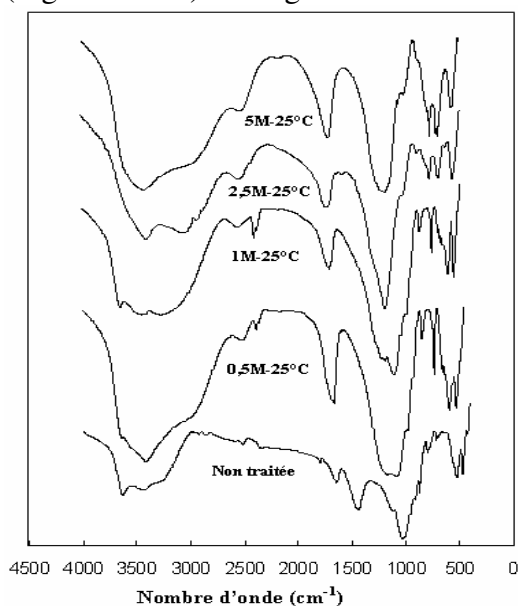


Figure 5: Spectres Infrarouges des argiles activées à 25°C

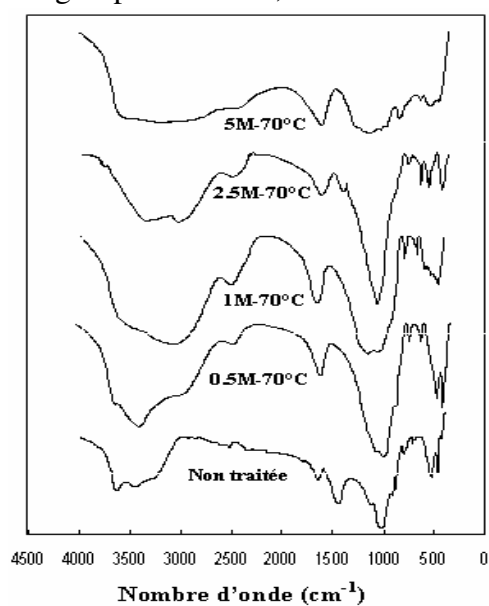


Figure 6: Spectres Infrarouges des argiles activées à 70°C

métaux cités, sont graduellement libérés en conduisant à la diminution des intensités des bandes à 870 cm^{-1} [Fe, Al-OH] et à 840 cm^{-1} [Mg, Al-OH]. La disparition rapide de ces bandes lorsque la concentration de la solution d'acide sulfurique augmente et la diminution de l'intensité de la bande vers 915 cm^{-1} [Al-OH-Al], traduisent l'attaque de la couche octaédrique. La diminution de l'intensité de la bande vers 3620 cm^{-1} , caractéristique de la liaison [Al-OH-Al], indique la libération progressive des ions Al^{3+} et la disparition de cette bande pour une concentration d'acide sulfurique de $2,5\text{ mol L}^{-1}$ confirme aussi l'attaque de cette couche. La couche tétraédrique est également attaquée car la bande vers 522 cm^{-1} [Al-O-Si] diminue d'intensité alors que la bande à 470 cm^{-1} , caractéristique de la silice amorphe, devient plus intense. Cette attaque est également confirmée par l'augmentation de l'intensité de la bande vers 672 cm^{-1} caractéristique du quartz. Il est à signaler que la bande vers 1100 cm^{-1} augmente d'intensité avec la concentration de la solution d'acide et avec la température au dépend du massif à 1000 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de valence de la silice. Cela traduit la rupture des liaisons tétraédriques [Si-O-Si] pour conduire à la formation de la silice amorphe [Si-O].

Outre la mise en évidence des modifications structurales dans le matériau argileux, la spectroscopie infrarouge permet de confirmer la présence de l'acide sulfurique retenu à la surface de l'argile. La bande vers 2500 cm^{-1} , caractéristique du groupement S-OH, apparaît dans tous les spectres IR, à l'exception de celui de l'argile naturelle (figures 5 et 6). Cette bande ne figure pas également dans le spectre IR d'une argile activée ($2.5M-70^\circ\text{C}$) puis lavée jusqu'à la disparition totale des ions sulfates (Figure 7).

Les argiles activées à l'acide sulfurique, utilisées comme catalyseur, sont généralement lavées jusqu'à la disparition complète des ions sulfate pour ne garder que l'acidité de surface due à l'échange des cations métalliques contre les protons H^+ de l'acide sulfurique. Ce lavage conduit à l'élimination de l'acide sulfurique, restant adsorbé à la surface de l'argile au moment de l'activation, qui peut jouer un rôle catalytique très important comme dans le cas des acides supportés sur des solides (H_2SO_4/SiO_2 ; $H_3PO_3-BF_3-H_2SO_4/SiO_2$; PMA/ SiO_2 ; HPA/silice; HPA/carbone; HPA/argile) [42-45]. La suite de ce travail concerne la mise en évidence du rôle catalytique de l'acide sulfurique qui reste adsorbé à la surface de l'argile après l'activation.

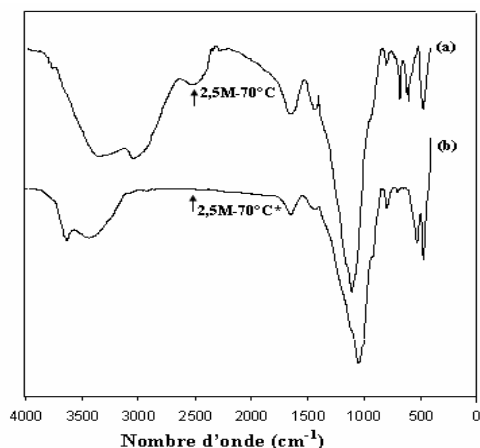


Figure 7 : Spectres infrarouges d'une argile activée (2.5M-70°C)
 (a) après deux lavages
 (b) après plusieurs lavages successifs.

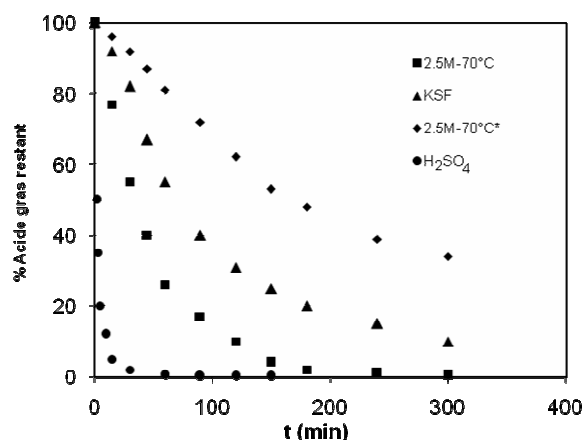


Figure 8: Variation du pourcentage d'acide stéarique résiduel en fonction du temps : Rôle catalytique de l'acide sulfurique vis-à-vis de la réaction d'estérification

5. Mise en évidence du rôle catalytique de l'acide sulfurique adsorbé

L'argile locale est activée pendant 3 heures par une solution d'acide sulfurique 2,5 mol L⁻¹ à 70°C. Une première partie de l'argile activée, notée (2.5M-70°C), est rincée deux fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide sulfurique libre imprégnant sa surface. La deuxième partie de l'argile activée, notée (2.5M-70°C*), est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la disparition complète des ions sulfate dans l'eau de lavage. Les compositions chimiques des deux argiles ainsi préparées (tableau III) montrent une absence totale du soufre dans la composition chimique de l'échantillon (2.5M-70°C*) lavée plusieurs fois à l'eau distillée. L'échantillon d'argile activée et rincée deux fois à l'eau distillée (2.5M-70°C) garde un pourcentage très important de soufre dans sa composition chimique. Les deux échantillons d'argiles (2.5M-70°C et 2.5M-70°C*) ont été utilisés, dans strictement les mêmes conditions expérimentales, comme catalyseurs de la réaction d'estérification de l'acide stéarique avec l'éthanol. La figure 8, représente la variation du pourcentage d'acide stéarique résiduel en fonctions du temps dans le cas de ces deux échantillons d'argiles, la montmorillonite KSF et l'acide sulfurique 2,5 mol L⁻¹.

Il est clair, d'après la figure 8, que la réaction d'estérification est plus rapide en présence d'acide sulfurique 2,5 mol L⁻¹. Il s'agit dans ce cas d'une catalyse homogène qui débute, selon le mécanisme d'Ingold, par l'étape de protonation de l'acide gras. Dans le cas de l'argile (2.5M-70°C) la protonation de l'acide gras ne peut s'effectuer qu'après son adsorption à la surface de l'argile selon un processus de catalyse hétérogène. L'étape d'adsorption de l'acide gras limite le processus catalytique et entraîne une diminution de la vitesse globale de la réaction. On note, par ailleurs, que la réaction en présence de l'argile (2.5M-70°C*) est plus lente que celle avec l'argile (2.5M-70°C). Dans ce cas l'acide gras doit s'adsorber à la surface de l'argile puis diffuser vers les sites acides (protons échangés dans les couches interfoliaires) pour être protonné. Cette analyse tend à attribuer l'amélioration de l'activité catalytique de l'échantillon d'argile (2.5M-70°C) à la présence de l'acide sulfurique adsorbé sur sa surface externe. Les acidités totales des deux argiles (2.5M-70°C ; 2.5M-70°C*), déterminées par gravimétrie, sont respectivement 0,65 et 0,52 mmol g⁻¹. Ces valeurs montrent que l'acide sulfurique, adsorbé à la surface de l'argile, constitue une source d'acidité très importante [43]. Le lavage excessif de l'argile conduit à la désorption de l'acide et entraîne une diminution du nombre de sites acides forts sur sa surface [19]. L'acidité totale, provenant de l'acide sulfurique adsorbé à la surface de l'argile additionnée à celle due aux échanges cationiques, conduit à une conversion quasi-totale de l'acide stéarique au bout de 180 min. On note par ailleurs que l'argile (2.5M-70°C) présente une activité catalytique plus importante que celle de l'argile

commerciale KSF, utilisée fréquemment en tant que catalyseur solide acide très efficace en chimie organique. Il est également important de noter que la montmorillonite KSF est aussi activée par l'acide sulfurique et qu'elle conserve un pourcentage massique 6 % de H₂SO₄ adsorbé à sa surface [29].

La quantité d'acide sulfurique, adsorbée à la surface de l'argile, fort dépendante des conditions d'activation, n'est pas sans effet sur l'activité catalytique de l'argile et par voie de conséquence sur la vitesse de la réaction. Pour élucider ces propos, la réaction d'estérification de l'acide stéarique par l'éthanol a été réalisée en présence d'échantillons d'argiles activées dans différentes conditions expérimentales et comportant différents taux de soufre dans leurs compositions chimiques. Les rendements en ester éthylique, déterminés au bout d'une durée de réaction, fixée à 180 min, montrent que l'activité catalytique de l'argile augmente avec le taux de soufre apparaissant dans sa composition chimique (tableau IV).

Tableau IV : Rendements de l'estérification en fonction du taux de soufre dans les compositions chimiques des argiles activées

Concentration de H ₂ SO ₄	Conditions d'activation							
	0,5 mol L ⁻¹		1 mol L ⁻¹		2,5 mol L ⁻¹		5 mol L ⁻¹	
Température d'attaque	25°C	70°C	25°C	70°C	25°C	70°C	25°C	70°C
% atomique de soufre	3,21	3,85	4,54	5,77	7,12	8,4	11,87	13,07
Rendements en esters	63 %	66 %	75 %	77 %	92 %	95 %	99 %	99 %

La figure 9, comportant les rendements en ester éthylique en fonction du taux de soufre dans la composition chimique de l'argile, fait apparaître deux domaines de variation. Le premier est linéaire et s'étend jusqu'à un pourcentage de soufre d'environ 10 %. Au delà on assiste à un deuxième domaine représenté par un palier où l'excès de soufre dans la composition chimique de l'argile devient sans influence sur le rendement de la réaction. Des résultats semblables ont été enregistrés dans le cas de l'estérification de l'acide oléique par le méthanol en présence de l'acide paratoluène sulfonique [46] et dans le cas de la neutralisation des huiles d'olives par l'estérification des acides gras libres par l'éthanol en présence de résines échangeuses d'ions acides [47]. Dans les deux cas, les auteurs ont constaté que tout excès de catalyseur est sans influence sur la vitesse de la réaction.

Ces résultats illustrent le rôle catalytique de l'acide sulfurique, restant adsorbé à la surface de l'argile au moment de l'activation, vis-à-vis de l'estérification. Pour compléter cette étude il convient de contrôler la stabilité du composé soufré adsorbé au cours de la réaction d'estérification.

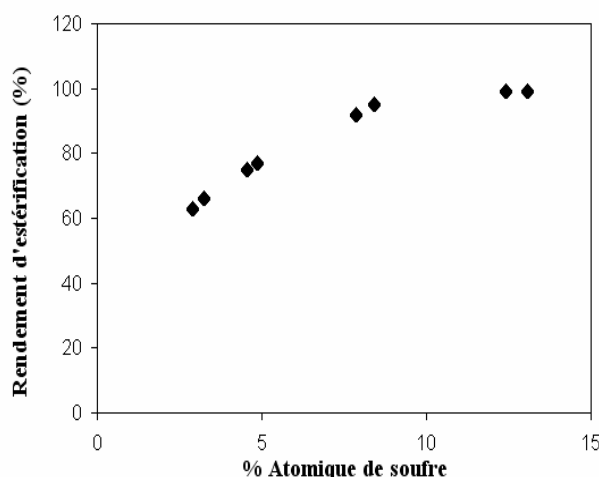


Figure 9: Rendement de l'estérification en fonction du pourcentage atomique de soufre dans la composition chimique de l'argile

6. Stabilité de l'acide sulfurique à la surface de l'argile

Un échantillon d'argile, activée par une solution d'acide sulfurique 2,5 mol L⁻¹ à 70°C, a été utilisé comme catalyseur trois fois successives. Le rendement en ester éthylique est déterminé à chaque fois au bout d'une durée de réaction de 180 min. On détermine aussi à chaque fois la composition chimique de l'argile par MX. Les résultats obtenus (tableau V) montrent que le taux de soufre, dans les compositions chimiques des échantillons d'argile, diminue légèrement d'un cycle à un autre. Cette diminution, d'environ 5,5 % au premier cycle et de 9 % au deuxième cycle, n'affecte pas d'une manière très significative l'activité catalytique de l'argile. On remarque, par ailleurs, qu'une faible quantité de cations Al³⁺ et Ca²⁺, échangées au moment de l'activation et qui reste retenue à la surface de l'argile quitte celle-ci au cours de l'estérification. Les faibles variations des teneurs en Al et en Ca qui accompagnent l'utilisation de l'argile peuvent être considérées sans effet sur son activité catalytique. En effet, ces éléments présents en proportions importantes dans l'argile brute (non traitée) ne présentent aucune activité catalytique.

Tableau V : Composition chimique d'une argile activée (2.5M-70°C) après chaque cycle catalytique

Cycles	Composition chimique en (%) atomique									Rendement en esters
	O	S	Al	Fe	Mg	Si	K	Ca	Na	
1	41,65	8,40	5,26	3,34	1,5	32,48	1	6,37	-	95 %
2	44,62	7,94	4,46	3,20	1,2	32,71	-	5,87	-	90 %
3	45,65	7,19	4,36	2,98	1,05	33,15	-	5,62	-	84 %

L'utilisation du réacteur semi-continu permet de conserver exceptionnellement l'activité catalytique du catalyseur solide durant plusieurs cycles de réaction (84% après 3 cycles). Ces résultats mettent en évidence la performance de ce type de réacteur dans le cas de l'estérification des acides gras par un alcool léger (éthanol). Il permet d'une part de travailler au dessus de la température d'ébullition de l'eau et de l'alcool en provoquant un déplacement de l'équilibre dans le sens de l'estérification. D'autre part, il permet d'opérer en présence d'une très faible concentration d'alcool en évitant la dégradation du catalyseur par le départ de l'acide sulfurique retenu à la surface de l'argile. Cela est très important dès l'instant où il a été constaté, à travers l'étude de la transestérification de l'huile de colza, en présence d'excès d'alcool, que les argiles perdent généralement leurs activités catalytiques après un seul cycle de réaction et doivent être réimprégnées une nouvelle fois par l'acide pour être utilisée dans un deuxième cycle de réaction [48].

CONCLUSION

La préparation d'un catalyseur acide solide, dotée d'une activité catalytique très importante vis-à-vis de la réaction d'estérification des acides gras par des alcools légers, était l'objectif principal de ce travail. Une argile tunisienne du type smectite a été activée par l'acide sulfurique dans des conditions d'activation différentes. Comme toutes les activations classiques d'une argile par les solutions acides, une partie de l'acide sulfurique assure le processus d'attaque par l'échange des cations interfoliaires puis des cations structuraux de l'argile avec des protons H⁺. Les conséquences de l'attaque sur la structure du matériau argileux sont identifiées par les techniques spectrales DRX et IR. A ce stade, les résultats obtenus s'accordent bien avec tous les travaux portant sur l'activation acide des minéraux argileux. Cependant, les analyses chimiques par MX montrent qu'une quantité d'acide sulfurique, fort dépendante des conditions d'activations, reste adsorbée à la surface de l'argile.

Des échantillons d'argiles, préparés dans différentes conditions d'activation, ont été employés comme catalyseurs pour la réaction d'estérification de l'acide stéarique par l'éthanol. L'utilisation de ces catalyseurs a permis de mettre en évidence une activité catalytique très importante de l'acide sulfurique restant adsorbé à la surface de l'argile au moment de l'activation. Il a été vérifié, par ailleurs, que l'acide sulfurique reste en grande partie adsorbé à la surface de l'argile durant la réaction d'estérification. Ceci a permis d'envisager l'utilisation du catalyseur plusieurs fois successives sans que son activité catalytique ne soit significativement modifiée.

Les argiles activées à l'acide sulfurique constituent une gamme de catalyseurs acides particulièrement intéressants du fait qu'ils peuvent associer à la fois une activité catalytique due à l'acidité de surface (échange cationique) et une autre activité catalytique due à l'acide sulfurique qui reste adsorbé à la surface au moment de l'activation. Ces catalyseurs, fonctionnant en mode hétérogène, sont faciles à extraire du milieu réactionnel, réutilisables et non polluants.

REFERENCES

- [1] M. D. LaGrega, P. L. Buckingham, J. C. Evans, *Hazardous waste management*, McGraw-Hill, New York, **1994**.
- [2] H. L. Bohn, B. L. McNeal, G. A. O'Connor, *Química del suelo*, Editorial Limusa, México, **1993**.
- [3] S. Yariv, H. Cross, *Geochemistry of colloid systems*, Springer-Verlag, Berlin, **1979**.
- [4] L. Jancovic, P. Komadel, *J. Catal.*, **2003**, *218*, 227.
- [5] C. Ravindra Reddy, P. Lyengar, G. Nagendrappa, B. S. Jai Prakash, *Catal. Lett.*, **2005**, *101*, 87.
- [6] D.R. Brown, C. N. Rodhes, *Catal. Lett.*, **1997**, *45*, 35.
- [7] A. Bakhti, Z. Derriche, A. Iddou, M. Larid, *Eur. J. Soil Sci.* **2001**, *52*, 683.
- [8] M. B. Makki, C. Flicoteaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 15.
- [9] C. Breen, R. Watson, *Appl. Clay Sci.*, **1998**, *12*, 479.
- [10] A. Gannouni, A. Bellagi, M. Bagane, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **1999**, *24*, 407.
- [11] K. R. Sabu, R. Sukurmar, R. Rekha, M. Lalithambika, *Catal. Today*, **1999**, *49*, 321.
- [12] E. L. Foletto, C. Volzone, L. M. Porto, *Lat. Am. Appl. Res.*, **2006**, *36*, 37.
- [13] W. Jahouach, K. Essid, M. Trabelsi, M.H. Frikha, *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, *54*, 7137.
- [14] E. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi, *Appl. Clay Sci.*, **2000**, *17*, 71.
- [15] A. O. Oboh, O. C. Aworh, *Food Chem.*, **1988**, *27*, 311.
- [16] R. Mokaya, W. Jones, *J. Catal.*, **1995**, *153*, 76.
- [17] N. F. Shah, M. S. Bhagwat, M. S. Sharma, *React. Polym.*, **1994**, *22*, 19.
- [18] N. F. Shah, M. M. Sharma, *React. Polym.*, **1993**, *19*, 181.
- [19] M. Perissinotto, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, *J. Mol. Catal. A*, **1997**, *121*, 103.
- [20] F. C. Silva, M. C. B. V. de Souza, V. F. Ferreira, S. J. Sabino, O. A. C. Antunes, *Catal. Communications*, **2004**, *5*, 151.
- [21] F.C. Silva, V. F. Ferreira, R. S. Rianelli, W. C. Perreira, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1165.
- [22] A. Gannouni, A. Bellagi, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2001**, *4*, 1357.
- [23] G.J. Ross, *Can. Mineral*, **1968**, *9*, 522.
- [24] A. Numan, E. W. Charles, *Clays Clay Miner.*, **1969**, *17*, 169.
- [25] D. R. Taylor, D. B. Jenkins, *Transactions*, **1988**, 282, 1901.
- [26] E. L. Tavani, C. Volzone, *Ceramica*, **1999**, *45*, 133.
- [27] U. Rodseanglung, S. Laosookathit, *31st Congress on Science and Technology of Thailand*, **2005**.
- [28] Y. Liu, E. Lotero, J. G. Goodwin, *J. Catal.*, **2006**, *243*, 221.
- [29] D. Habibi, O. Marvi, *Catal. Communications*, **2007**, *8*, 127.
- [30] M. Choel, K. Deboudt, J. Osan, P. Flament, R. V. Grieken, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 5686.
- [31] N. Hamdia, M. Della, E. Srasra, *Desalination*, **2005**, *185*, 523.
- [32] M. Chtourou, M. H. Frikha, M. Trabelsi, *Appl. Clay Sci.*, **2006**, *32*, 210.
- [33] K. Okada, N. Arimitsu, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. J. D. Mackenzie, *Appl. Clay Sci.*, **2006**, *31*, 185.
- [34] E. L. Foletto, C. Volzone, L. M. Porto, *Braz. J. Chem. Eng.*, **2003**, *20*, 139.
- [35] A. C. Mathers, S. B. Weed, N. T. Coleman, *Clays and Clay Minerals Proceedings of the Third National Conferences of Clay*.
- [36] J. P. Nguetkam, R. Kamga, F. Villiéras, G. E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, J. Yvon, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *289*, 104.
- [37] M. Habile, P. J. Barlow, M. Hole, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1992**, *69*, 379.
- [38] M. Suarez Barrios, L. V. Flores Gonzalez, M. A. Vicente Rodriguez, J. M. Martin Pozas, *Appl. Clay Sci.*, **1995**, *10*, 247.
- [39] G. E. Christidis, P. W. Scott, A. C. Dunham, *Appl. Clay Sci.*, **1997**, *12*, 329.

- [40] B. Tyagi, C. D. Chudasma, R. V. Jasra, *Spectrochim. Acta Part A*, **2006**, *64*, 273.
- [41] P. Pushpalettha, S. Rugmini, M. Lalithambika, *Appl. Clay Sci.*, **2005**, *30*, 141.
- [42] N. C. Marziano, L. Ronchin, S. Ronchin, M. Ferrari, *Catal. Communications*, **2000**, *1*, 25.
- [43] G. Canxiong, L. Shijun, Q. Zaihu, T. Kozo, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1994**, *107*, 239.
- [44] J. S. Yadav, M. Satyanarayana, E. Balanarsaiach, S. Raghavendra, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 6095.
- [45] G. D. Yadav, N. Kirthivasan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 20.
- [46] M. Zhou, B. Gilot, S. Sommenech, *Entropie*, **1984**, 3.
- [47] M. H. Frikha, M. Ben Zina, M. Salem, *Entropie*, **1997**, 48.
- [48] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J.G. Goodwin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 5353.