



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE
L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° D'ORDRE : D.../2016

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN-SCIENCES
SPECIALITE: CHIMIE PHYSIQUE

Par

M^{elle} BESSAHA Fatiha

Modification thermique, chimique et application d'une
argile de type 1:1 à la coadsorption de colorants

Soutenue le 2016 devant la commission d'examen :

Président :	A. IDDOU	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	N. BETTAHAR	Professeur	Université USTO
Examineur :	B. HADDOU	Professeur	Université USTO
Examineur :	A. BENHAMOU	Maître de Conférences A	Université USTO
Examineur :	A. CHOUAIIH	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem

Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2.M.), en collaboration avec le Laboratoire Géoscience Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse) et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP-UMR 7285 CNRS –Université de Poitiers).

Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse Monsieur Amine Khelifa, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Jacques Schott, Directeur de recherches au CNRS, et Dr Isabelle Batonneau-Gener, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers, d'avoir mis à notre disposition l'ensemble des techniques d'analyse disponible dans leur laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur A. Iddou, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury et de consacrer un peu de son temps pour évaluer ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs N. Bettahar et B. Haddou, Professeurs à l'Université USTO, et Monsieur A. Benhamou, Maître de Conférences A à l'université USTO, d'avoir bien voulu examiner ce travail, malgré leurs activités très prenantes.

Je suis également très reconnaissante à Monsieur A. Chouaih, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier Mme K. Marouf, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour son aide multiforme.

Je remercie, enfin, tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse.

Dédicaces

À mes parents

À mes frères

À mes sœurs

À tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
BIBLIOGRAPHIE	3
CHAPITRE I	CONSIDERATIONS GENERALES
I.1. Argiles	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Minéraux argileux	4
I.1.3. Classification	5
I.1.4. Minéraux 1:1	7
I.1.4.1. Kaolinite	7
I.1.4.2. Halloysite	8
I.1.5. Publications sur les halloysites	10
I.2. MODIFICATION DES ARGILES DE TYPE 1:1	11
I.2.1. Traitement thermique	11
I.2.2. Modification chimique des argiles de type 1:1	12
I.2.3. Combinaison du traitement thermique et attaque acide	14
I.2.4. Intercalation	15
I.2.5. Exfoliation	18
I.2.6. Fonctionnalisation	19
I.3. APPLICATION DE L'HALLOYSITE ET KAOLINITE	21
I.3.1. Elimination des métaux lourds	21
I.3.2. Elimination des colorants synthétiques	21
I.3.3. Elimination des antibiotiques	22
I.4. SYNTHÈSE DE ZEOLITE A PARTIR D'HALLOYSITE	22
I.5. PHOTOCATALYSEUR A BASE D'HALLOYSITE	24
I.6. MEMBRANE A BASE D'HALLOYSITE	26

I.7. CONCLUSION.....	28
BIBLIOGRAPHIE.....	29

CHAPITRE II CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE

II.1. INTRODUCTION.....	34
II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE NON TRAITEE.....	34
II.2.1. Composition chimique.....	34
II.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C.).....	35
II.2.3. Distribution granulométrique.....	36
II.2.4. Diffraction des rayons X.....	37
II.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier.....	38
II.2.6. Microscopie Electronique à Balayage.....	40
II.2.7. Propriétés électrocinétiques.....	41
II.2.8. Analyse thermique par TG et ATD.....	44
II.3. MODIFICATION DE 'HALLOYSITE.....	47
II.3.1. Traitements thermique et chimique.....	47
II.3.2. Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission.....	49
II.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	51
II.3.4. Caractérisation par FTIR.....	53
II.3.5. Caractérisation texturale.....	55
II.3.5.1. Isothermes d'adsorption d'azote.....	55
II.3.5.2. Aires spécifique, externe et interne.....	58
II.3.5.3. Caractérisation par la méthode BJH.....	60
II.3.6. Enthalpie libre de la phase adsorbée.....	65
II.3.7. Chaleur isostérique.....	66
II.4. CONCLUSION.....	68
BIBLIOGRAPHIE.....	70

CHAPITRE III ELIMINATION DE VERT MALACHITE ET ROUGE CONGO EN MODE
MONOSOLUTE PAR DES HALLOYSITES MODIFIEES

III.1. INTRODUCTION	72
III.2. ELIMINATION DES COLORANTS	72
III.2.1. Conditions opératoires	72
III.2.2. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE	75
III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRE	77
III.3.1. Effet de la concentration solide/solution	77
III.3.2. Effet du pH	77
III.3.2.1 Vert malachite	77
III.3.2.2. Rouge Congo	79
III.4. CINETIQUE D'ADSORPTION	80
III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre	85
III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre	87
III.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	90
III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION	94
III.6. AFFINITE 'ADSORPTION	99
III.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES	100
III.7.1. Généralités	100
III.7.2. Isotherme de Langmuir	100
III.7.3. Isotherme de Freundlich	104
III.7.4. Modèle de Redlich-Peterson	107
III.8. INFLUENCE DES SELS	114
III.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	117
III.10. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	120
III.11. DESORPTION ET REGENERATION	122
III.11.1. Désorption de vert malachite et rouge Congo par différents solvants	122
III.11.2. Régénération par le méthanol	124
III.12. MECANISME D'ADSORPTION DE RC PROPOSE	126
III.13. CONCLUSION	127
BIBLIOGRAPHIE	129

CHAPITRE IV ELIMINATION DE VERT MALACHITE ET ROUGE CONGO EN MODE
BISOLUTE PAR DES HALLOYSITES MODIFIEES (COADSORPTION)

IV.1. INTRODUCTION	132
IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES	132
IV.2.1. Choix de longueurs d'onde	132
IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage	133
IV.2.3. Paramètres considérés	134
IV.3. EFFET DU pH	137
IV.4. ETUDE CINETIQUE	138
IV.4.1. Cinétique d'adsorption	138
IV.4.2. Adsorptions relative et sélective	142
IV.4.3. Modèle de pseudo-premier ordre	147
IV.4.4. Modèle de pseudo-second ordre	148
IV.4.5. Modèle de diffusion intra-particulaire	151
IV.5. CONDITIONS EQUIMOLAIRES	153
IV.5.1. Isothermes	153
IV.5.2. Affinité	156
IV.5.3. Adsorption en modes binaire et monosoluté à l'équilibre	157
IV.5.4. Mécanisme de coadsorption proposé	160
IV.5.5. Description des isothermes	161
IV.5.5.1. Généralités	161
IV.5.5.1.1. Modèle de Langmuir non modifié	161
IV.5.5.1.2. Modèle de Langmuir généralisé	164
IV.5.6. Isothermes et surfaces tridimensionnelles	171
IV.5.7. Grandeurs thermodynamiques	176
IV.6. CONCLUSION	179
BIBLIOGRAPHIE	181
CONCLUSION GENERALE	183

INTRODUCTION GENERALE

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. Parmi celles-ci, l'industrie des colorants produit annuellement plus de $7 \cdot 10^5$ tonnes de colorants synthétiques. Il est estimé que 10 à 15% de ces composés chimiques sont déchargés dans les effluents industriels. Les colorants sont des molécules organiques récalcitrantes aux conditions environnementales, résistantes à la digestion aérobique, stables à la lumière, la chaleur et aux agents oxydants [1]. Leur présence dans les systèmes aquatiques, détectable même à très faibles concentrations, réduit la pénétration de la lumière, d'où un effet néfaste sur la photosynthèse, conduit à une prolifération d'algues, en plus de leur caractère carcinogène, dû à la présence de groupement aromatique et fonction amine [2]. La dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère, de ce fait, indispensable aussi bien pour la protection de l'environnement, la santé publique, que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles.

L'adsorption constitue une solution très intéressante, en raison de son coût réduit, sa grande efficacité et la facilité de sa mise en oeuvre. En outre, il n'y a pas de formation de boues. Ses autres avantages sont applicabilité aux concentrations très basses et possibilité de régénération, pour un usage en continu ou discontinu. Des adsorbants tels que le charbon actif [3], diatomite [4], carbone nanotube [5], hydroxyapatite [6], zéolites [7] et les argiles [8,9] ont été envisagés.

Les argiles sont des matériaux particulièrement remarquables par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille et leur structure en feuillets offrent une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants. Si les bentonites ont une longue tradition d'utilisation, les argiles kaolinitiques, à l'instar de l'halloysite, sont relativement moins utilisées. Une étude fondamentale s'impose, toutefois, préalablement à toute application.

L'étude présentée dans ce manuscrit est dédiée au matériau DD3 (**D**jebel **D**ebbagh gisement n° **3**). Il s'agit d'une argile de type 1:1, une halloysite, provenant de Djebel Debbagh (Guelma). Cette dernière a été traitée à 600 °C, suivi par attaque acide avec HCl, à différentes

concentrations, soit 0,5, 3, 5 et 7 N. Les solides obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermique (ATD/TG), microscopie électronique à transmission (MET) et analyse texturale par adsorption/désorption d'azote à 77 K. L'échantillon non modifié a, en outre, été caractérisé par diffraction laser (granulométrie) et zétamétrie. Cette étude plus ou moins exhaustive est indispensable, car la caractérisation structurale des halloysites modifiées, leurs propriétés spectroscopique, thermique, morphologique, texturale ... ont une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions. Les parties argile de type 1 :1, étude bibliographique et caractérisation physicochimique ont fait l'objet des chapitres I et II.

Dans le chapitre III, les solides halloysitiques ont servi à la récupération de vert malachite (VM) et rouge Congo (RC), en monosoluté, à partir de phases aqueuses. Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le rapport solide/solution, le temps, la concentration, la température et l'effet de sel. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, modélisation des isothermes, étude thermodynamique, désorption en utilisant différents éluants et régénération.

Beaucoup de travaux se sont focalisés sur l'élimination de colorants en mode monosoluté, soit un polluant par solution. Ce cas de figure est quelque peu inenvisageable dans la nature. La plupart des systèmes sont générés par des polluants multicomposants. Lorsque plusieurs polluants sont présents, des interférences et des phénomènes de compétition, par rapport aux sites d'adsorption, se produisent, rendant l'interprétation des résultats ardue et conduisant à des formulations mathématiques complexes des équilibres. Le but du chapitre IV consiste à étudier ces phénomènes d'adsorption compétitive entre deux colorants de nature différente, soit le VM et le RC. Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, modélisation des isothermes et étude thermodynamique. Une comparaison entre les systèmes à un et à deux polluants est également établie. Une attention particulière a été portée sur la modélisation des isothermes en mode binaire et les surfaces tridimensionnelles qui en résultent. A partir de ces différents paramètres, des hypothèses ont été émises quant à la nature de l'interaction polluant-matériau, que ce soit en mode monosoluté ou binaire.

REFERENCES

- [1] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061–1085.
- [2] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247-255.
- [3] M. Ghaedi, A. Ansari, M.H. Habibi, A.R. Asghari, Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: kinetics and isotherm study, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 17–28.
- [4] M. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S. Allen, Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study, *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 6–13.
- [5] T. Panczyk, P. Wolski, A. Jagusiak, M. Drach, Molecular dynamics study of Congo red interaction with carbon nanotubes, *RSC Adv.* 4 (2014) 47304–47312.
- [6] H. Hou, R. Zhou, P. Wu, L. Wu, Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan, *Chem. Eng. J.* 212 (2012) 336–342.
- [7] S. Wang, E. Ariyanto, Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite, *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 25–31.
- [8] V. Vimonses, B. Jin, C. W.K. Chow, Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 420–427.
- [9] E. Bulut, M. Ozacar, A. Sengil, Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 234–246.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS GENERALES

I.1. ARGILES

I.1.1. Introduction

Une argile est générée majoritairement par altération de roches, puis est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique. Le mot argile est récent, il vient du grec Argilos, dérivé d'Argos, qui veut dire blanc. Ces matériaux sont utilisés dans différents domaines : céramique fine, matériaux de construction... Certaines argiles très pures permettent de rendre la pâte à papier blanche. Dans les peintures, l'ajout en tant que charges minérales permet d'obtenir la rhéologie souhaitée ainsi que la stabilité des suspensions. En fonderie, elles servent à réaliser des moules. Leur intégration dans les polymères améliore les propriétés mécaniques (aux chocs) et thermique (au feu) du composite obtenu. Par ailleurs, différents types d'argiles (verte, blanche et rouge principalement) sont utilisés pour leurs propriétés thérapeutiques [1].

I.1.2. Minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ion O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques O^{2-} et octaédriques (O^{2-} et OH^-) (Figure I.1.). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de taille variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Ces éléments s'organisent pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets consécutifs s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois, de la couche octaédrique, sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand les trois cavités octaédriques sont occupées par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Des substitutions isomorphiques existent dans les couches tétraédrique ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}, Fe^{3+}$) et/ou octaédrique ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}, Fe^{2+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charges qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

I.1.3. Classification

Il existe différentes classifications des argiles qui reposent sur l'utilisation des critères suivantes :

Type de feuillets 1:1 ou 2:1;

Charge globale du feuillet;

Nature des cations interfoliaires.

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes:

- Minéraux à 7 Å: le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est symbolisé par T:O ou type 1:1 (Figure I.1.).

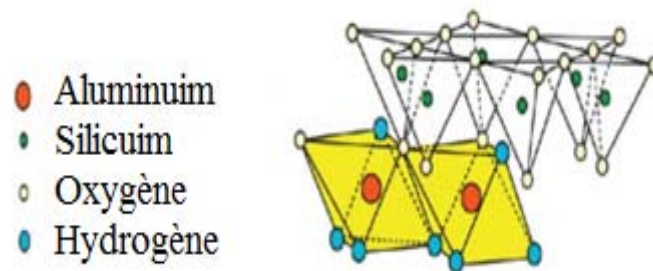


Figure I.1. Minéraux argileux de type 1:1

- Minéraux à 10 Å : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques qui encadrent une couche octaédrique. Il est symbolisé par T:O:T ou type 2:1 (Figure I.2.). Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. La distance basale caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'espace interfoliaire. Dans cette classe, on trouve les smectites, les vermiculites, les illites, ... Il existe un cas particulier, dans cette famille de minéraux argileux, qui est celui de minéraux fibreux.

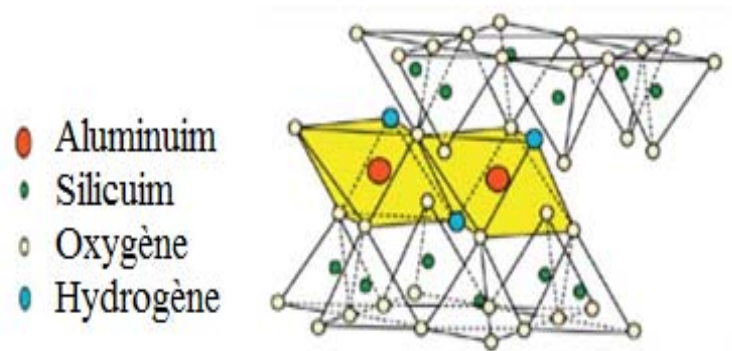


Figure I.2. Minéraux argileux de type 2:1

- Minéraux à 14 Å : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T:O:T et de couche octaédrique interfoliaire (Figure I.3.). Autrement, les minéraux 2:1:1 (ou TOTO) ont une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques, l'espace interfoliaire étant occupé par une couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites.

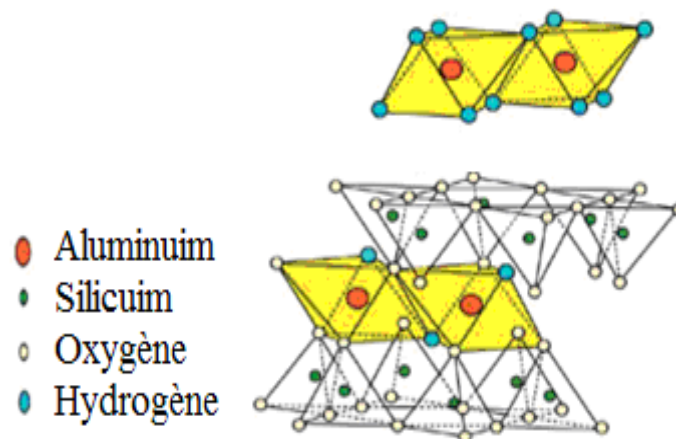


Figure I.3. Minéraux argileux de type 2:1:1

- Minéraux interstratifiés : l'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier, ou irrégulier, d'argiles appartenant aux groupes ci-dessous (Figure I.4.).

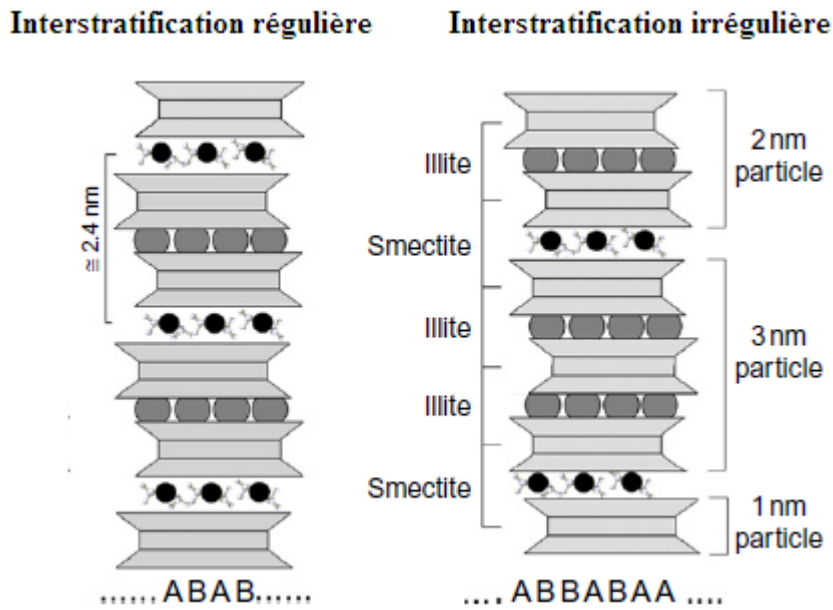


Figure I.4. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier

I.1.4. Minéraux 1:1

I.1.4.1. Kaolinite

La kaolinite est le minéral caractéristique des argiles de type 1:1, de formule chimique $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Elle se présente morphologiquement sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets (Figure I.5.).

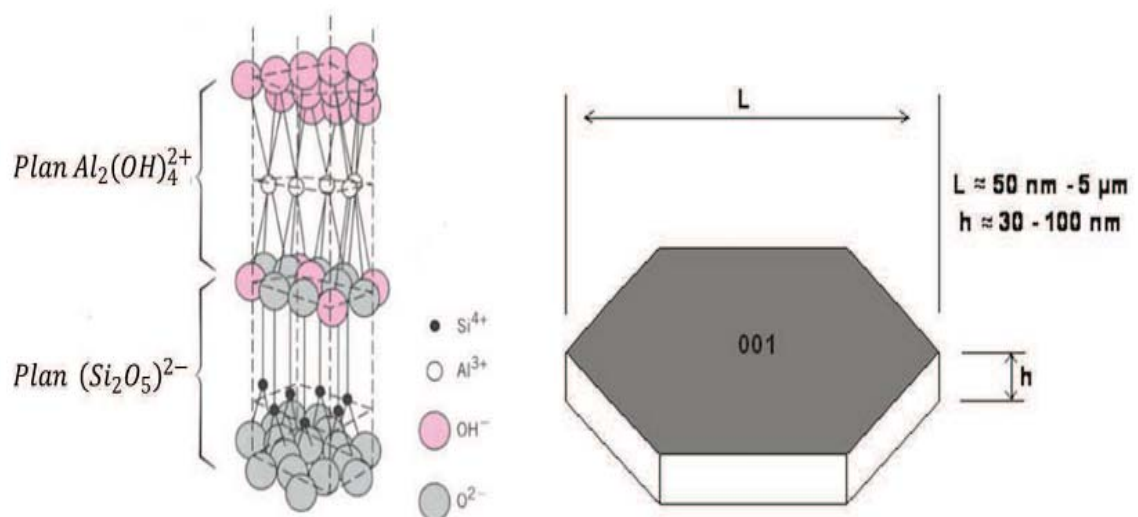


Figure I.5. Structure de kaolinite

I.I.4.2. Halloysite

Le nom halloysite (H) a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. C'est une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau. Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogène comme le montre la figure I.6 [2].

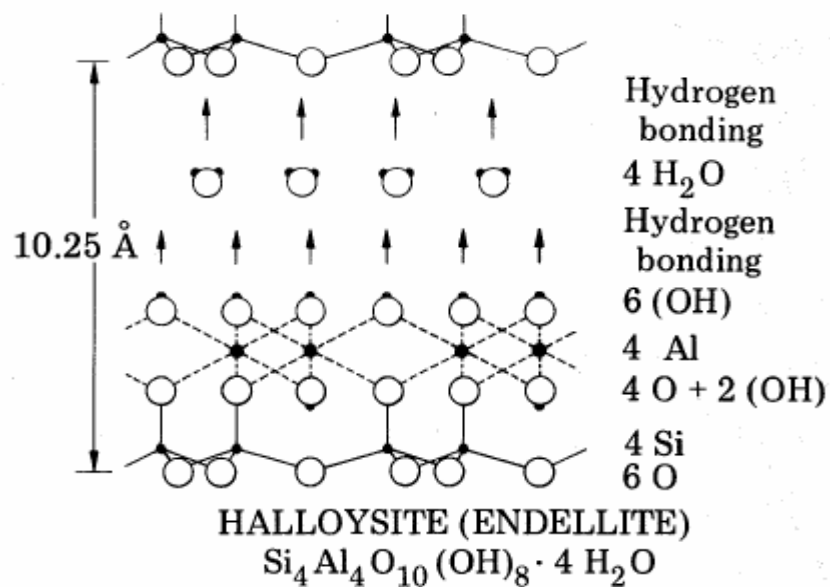


Figure I.6. Structure cristalline et type de liaisons entre feuillets d'halloysite

Du point de vue morphologique, les cristaux s'enroulent sous forme de tubes (Figure I.7.).

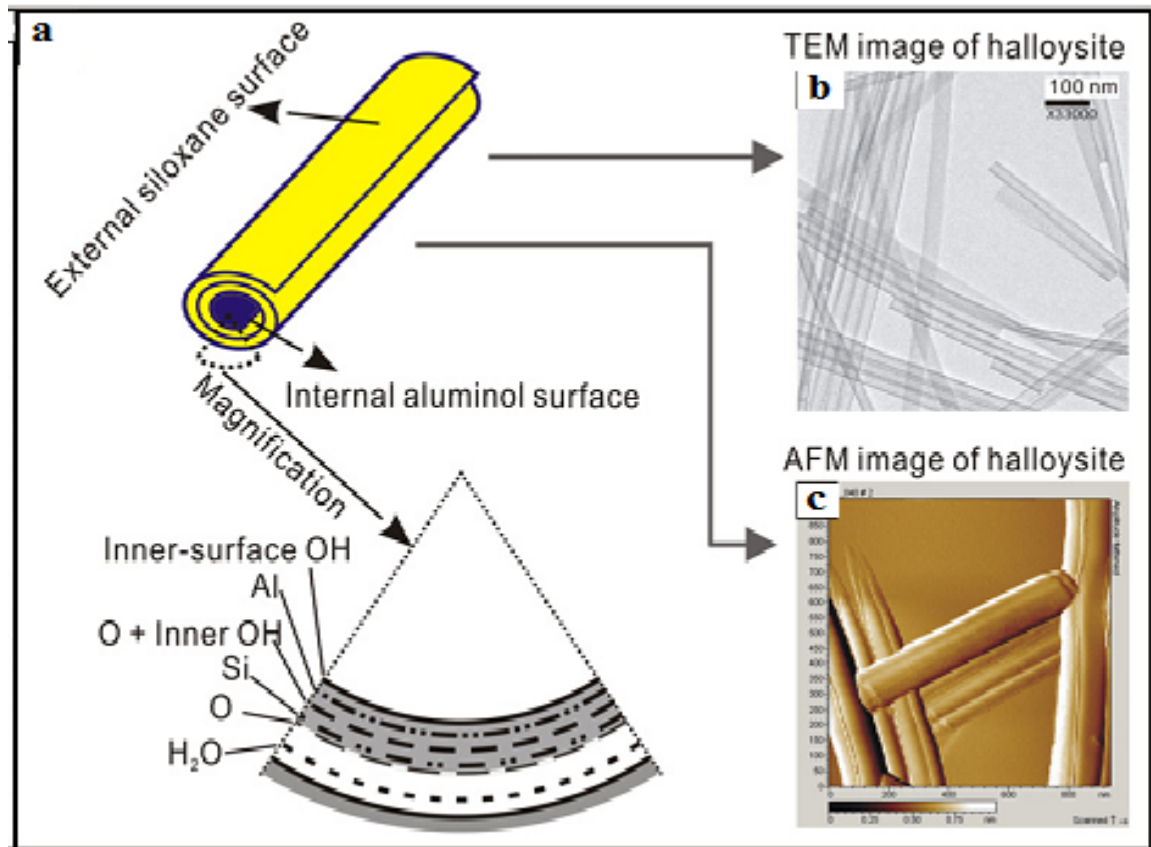


Figure I.7. a: Structure des particules d'halloysite; b,c: Images MET et MFA de l'halloysite [2].

L'halloysite possède une surface spécifique plus élevée et un volume total de pores plus grand que ceux de la kaolinite. Ceci est dû aux différents types de pores disponibles dans l'halloysite. On distingue ainsi :

- les mésopores formés dans le tube lors de la déshydratation, résultant des couches enroulées [3,4].
- les lumens inhérents à la cavité intérieure des cristaux tubulaires (Figure I.8.).
- les vides formés entre les particules agglomérées (50-100 nm) [5,6].

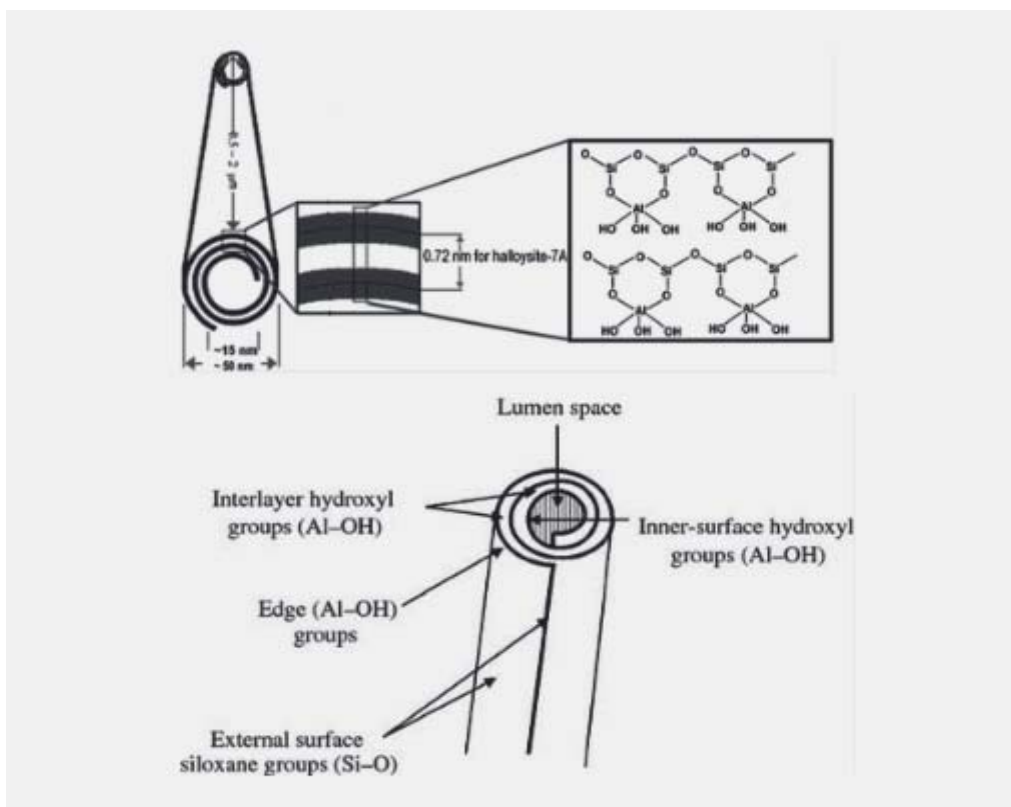


Figure I.8. Morphologie tubulaire de l'halloysite

I.1.5. Publications sur les halloysites

La figure I.9 recense le nombre de publications réalisées sur les halloysites, sur une décennie, soit du 1 janvier 2005 jusqu'au 7 Mai 2015.

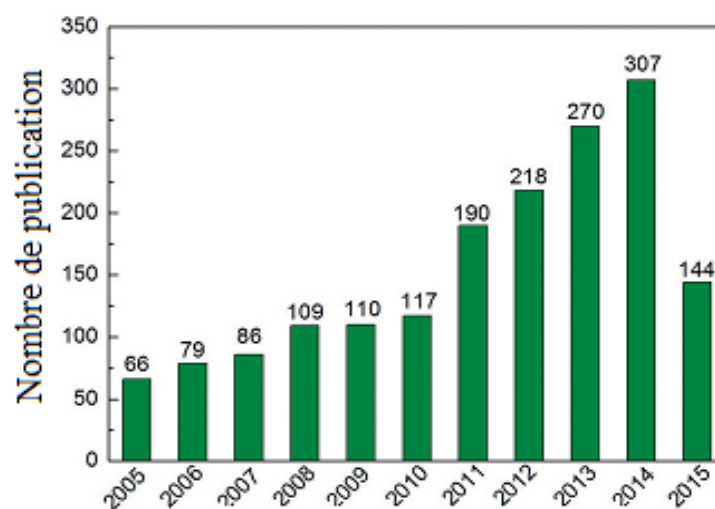


Figure I.9. Nombre annuel de publications sur l'halloysite (2005–7 Mai 2015) [7]

La figure I.9 montre que le nombre de travaux sur l'halloysite, publiés dans le monde, augmente régulièrement. Il était de 66 en 2005 et a atteint 307 en 2014. Le nombre de 144 en 2015 est dû au fait que le recensement s'est arrêté le 7 Mai 2015. Ceci montre l'intérêt croissant de la communauté scientifique sur le matériau halloysite.

I.2. MODIFICATION DES ARGILES DE TYPE 1:1

Les argiles de type 1 :1 modifiées suscitent à nouveau un regain d'intérêt, depuis qu'elles ont été à l'origine de l'obtention de matériaux nanocomposites susceptibles d'être appliqués à l'échelle industrielle [8-10]. Par rapport à la kaolinite, l'halloysite se distingue par la présence de groupes siloxane, Si-O-Si, sur la paroi externe des tubes, de groupes aluminol, Al-O-H, sur la paroi interne des tubes, et un cylindre creux, appelé lumen. Ces différentes possibilités font que l'halloysite, une fois modifiée, peut révéler d'intéressantes propriétés physicochimiques.

I.2.1. Traitement thermique

Le traitement thermique constitue la technique la plus utilisée pour activer un solide. Il permet l'augmentation de la surface accessible aux réactifs tout en la rendant réactionnelle. Comme conséquence, une surface enrichie en défauts avec une meilleure activité spécifique.

Le comportement thermique de la kaolinite a été étudié par de nombreux chercheurs [11,12]. Lors de ce processus, la kaolinite perd son eau structurée, pour donner naissance à une structure déshydroxylée. La calcination aboutit à un caractère plus hydrophobe du matériau. La température maximale de déshydroxylation dépend du degré de désordre de la structure [13], de la pression et de la pression partielle de vapeur d'eau [14,15], vitesse de chauffage [16] et des traitements mécanique et par ultrasons de l'échantillon [17,18]. La cristallinité et les dimensions des particules influencent fortement la température de déshydroxylation : des particules de petite taille et mal cristallisées conduisent à des températures de déshydroxylation basses et vice versa [19].

Qiu et al. [20] ont montré que le traitement thermique de la kaolinite à 980 °C résulte en la formation de silice amorphe SiO₂ et à la recristallisation en mullite, à une température supérieure, soit 1100 °C.

Koyuncu et al. [21] ont étudié la modification de la kaolinite à 600 °C. Ils ont constaté que la surface spécifique diminue de 24,95 à 14,98 m²/g. Le matériau obtenu a servi à l'élimination de 3-méthoxybenzaldehyde.

Si la kaolinite a suscité beaucoup d'attention, il existe peu de travaux dédiés à la modification de l'halloysite. Cependant, un certain nombre d'études a été consacré à ce minéral argileux, notamment au niveau du laboratoire de matériaux SEA2M. C'est ainsi que Kadi et al. [22] ont étudié le comportement d'une halloysite, de provenance de Guelma, en fonction de la température, dans un intervalle allant de 200 à 1000 °C. Le traitement à 600 °C permet la déshydroxylation de l'halloysite (élimination de OH de la structure). A 1000 °C, il y a la formation de γ -Al₂O₃ et de silice amorphe, SiO₂. En parallèle, le traitement thermique affecte peu la surface spécifique. En effet, ce paramètre reste constant, à environ 63 m²/g, pour l'ensemble des échantillons, sauf pour celui traité à 1000 °C, où elle chute à 17,8 m²/g. Les matériaux obtenus ont été utilisés pour la récupération de Pb(II) et Cd(II), en single et bisoluté.

I.2.2. Modification chimique des argiles de type 1:1

Il faut distinguer les traitements qui affectent la composition et l'organisation du solide de ceux qui ne les modifient pas. La modification de la surface de l'argile de type 1:1, par une activation chimique, est réalisée en immergeant le solide dans des solutions acides, telles que l'acide chlorhydrique (HCl), acide sulfurique (H₂SO₄), acide nitrique (HNO₃) ou sulfate d'aluminium (Al₂(SO₄)₃), des solutions basiques telles que les hydroxydes de sodium (NaOH), de potassium (KOH), de calcium [Ca(OH)₂], d'aluminium [Al(OH)₃], ou des sels ioniques comme le dihydrogenophosphate de potassium (KH₂PO₄). La modification chimique permet l'amélioration des propriétés des surfaces externe et interne et catalytique. Elle provoque également l'augmentation de la surface spécifique, la porosité, la désagrégation des particules et l'élimination des impuretés. Le traitement des halloysites par les acides conduit à l'élimination de Al³⁺ (désalumination de la structure), tandis que le traitement par les bases élimine le silicium (figure I.10).

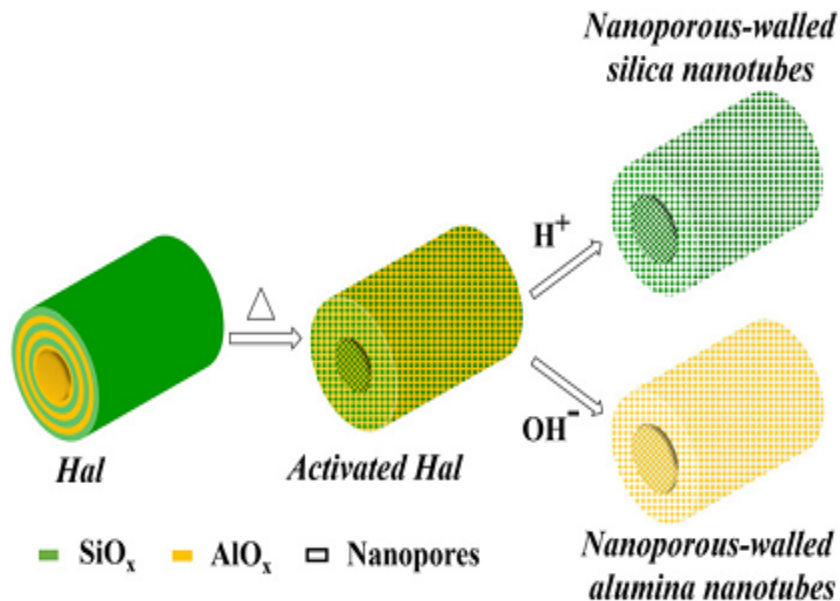


Figure I.10. Comportement de l’halloysite (nanotube) en fonction des traitements acide et basique [2]

Bhattacharyya et al. [23] ont étudié la modification de la kaolinite par l’acide sulfurique. Les matériaux ont servi, par la suite, à la récupération de Pb(II). Les auteurs ont obtenu des capacités d’adsorption de 11,5 et 31,4 mg/g, pour les échantillons non traité et traité, respectivement.

La kaolinite a été traitée par l’acide sulfurique à des concentrations allant de 1 à 8 N, à 80°C, pendant 2h [24]. Le traitement acide provoque la formation de silice amorphe et la diminution de la capacité d’échange cationique (CEC), avec augmentation de la surface spécifique jusqu’à un maximum de 212 m²/g.

Les propriétés mécaniques de l’halloysite changent avec le traitement acide. Abdullayev et al. [25] ont estimé que la rigidité à la flexion et la résistance à la traction sont dues à la diminution de l’épaisseur des parois, conséquence de l’attaque acide. Cependant, une évaluation plus précise des effets du traitement acide pourrait être réalisée en mesurant directement le module de Young du matériau, selon des méthodes basées sur la microscopie électronique à transmission (MET) [26] et microscopie à force atomique (AFM) [27]. Après traitement, le matériau a été utilisé comme adsorbant de bleu de méthylène [28].

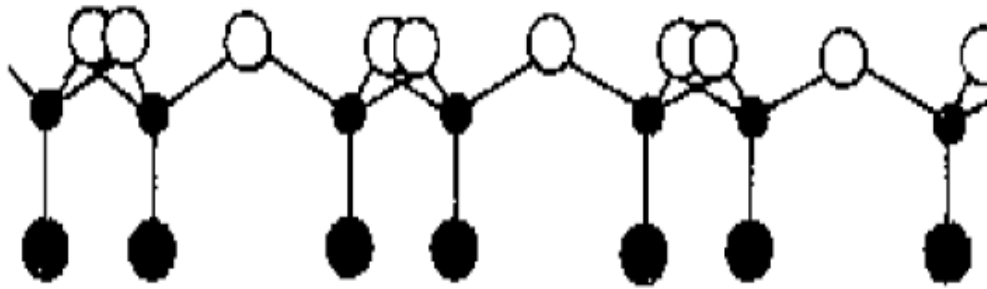


Figure I.11. Structure d'halloysite après attaque acide [28].

I.2.3. Combinaison du traitement thermique et attaque acide

La modification chimique et thermique de la kaolinite a été étudiée par Panda et al. [29]. En premier lieu, la kaolinite a subi une attaque acide par l'acide sulfurique à différentes concentrations (1 à 10 M). Par la suite, les solides obtenus ont été calcinés à 500 °C. Le traitement conduit à l'élimination de Al^{3+} de la couche octaédrique et les autres impuretés. A partir d'une concentration de 5 M, les auteurs ont remarqué une amorphisation résultant de la formation de silice amorphe. Par ailleurs, le traitement acide augmente le rapport Si/Al de 0,65 à 8,09 et la surface spécifique de 23 à 143 m^2/g . Les solides obtenus ont été utilisés comme adsorbants et supports catalytiques.

Volzone et Ortiga [30] ont également étudié la modification thermique de la kaolinite à 600°C et chimique par l'acide sulfurique. Comme conséquence, il y a eu une augmentation de la capacité d'adsorption des gaz: SO_2 (0,914–1,242 mmol/g), C_2H_2 (0,450–0,721 mmol/g) et CO_2 (0,437–0,602 mmol/g). Melo et al. [31] ont étudié l'effet du traitement thermique à 500 °C, suivi par attaque via les acides nitrique et sulfurique. Le traitement thermique augmente légèrement la surface spécifique, de 35,3 à 37,8 m^2/g , et favorise la formation d'un matériau amorphe. Par contre, l'attaque acide n'affecte pas la structure de la kaolinite dont la surface spécifique demeure inchangée.

Les traitements thermique (750 °C) et mécanique (100 oscillations à 50 Hz), suivis d'une activation chimique par HCl 6 M ont été réalisés par Cristobal et al. [32], sur une kaolinite. En combinant les traitements mécanique et acide, la surface spécifique a augmenté de 63 à 533 m^2/g , avec augmentation des volumes de micropores et mésopores. Pour le traitement

thermique suivi de l'attaque acide, la surface spécifique est passée de 47 à 189 m²/g. Karaoglu et al. [33] ont traité la kaolinite par l'acide sulfurique, avec des concentrations de 0,2 à 0,6 M. Les échantillons obtenus ont été calcinés, à différentes températures, jusqu'à 800 °C. L'attaque acide provoque la destruction partielle du matériau. En parallèle, la modification thermique montre un pic endothermique, à environ 530 °C, qui correspond à la kaolinite déshydroxylée.

Contrairement à la kaolinite, il existe peu de travaux consacrés à l'halloysite. Le DD3, constitué essentiellement d'halloysite, a été traité thermiquement à 600 °C pendant 2 h suivi d'une attaque par HCl, à différentes concentrations. La surface spécifique a augmenté significativement, dépassant 500 m²/g. Les échantillons ont servi à la récupération de violet cristal [34].

I.2.4. Intercalation

La plupart des études qui ont concerné la kaolinite ont porté sur la modification de sa surface ainsi que son intercalation/exfoliation. L'intercalation est un processus réversible qui permet à une espèce invitée, molécule ou ion, de se loger au sein de la structure. Au cours de l'intercalation, les caractéristiques structurales de la matrice sont généralement conservées. Le processus est fortement dépendant des coefficients de diffusion des espèces à intercaler. Parfois, afin d'augmenter la mobilité des espèces en solution, les réactions d'intercalation sont réalisées à des températures légèrement supérieures à l'ambiante, dans une gamme où la matrice inorganique utilisée demeure stable. La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée, pour vérifier la pénétration des cations organiques dans l'espace intercalaire. Cette insertion est mise en évidence en suivant l'augmentation de la distance basale d_{001} .

La littérature scientifique rapporte différents exemples de molécules relatives à l'intercalation de kaolinite tels que: les amines [35], amides [36], polyols [37], les solvants tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) [38]. Des ions organiques, tels que l'actétate de potassium et le chlorure d'éthylpyridinium [39].

Les molécules s'intercalant dans la kaolinite se divisent en trois groupes :

- i) Les composés qui forment des liaisons hydrogène. Ils doivent avoir deux groupements distincts, pouvant accepter ou donner des protons, pour pouvoir rompre des liaisons hydrogène interfeuillet. C'est le cas de l'urée ou de la formamide;
- ii) Les composés à moment dipolaire élevé tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou la pyridine-N-oxyde;

iii) Les sels d'ammonium, de potassium, de rubidium et de césium, des acides gras à courtes chaînes carbonées (acétate, propionate...).

A titre d'illustration, nous avons représenté le schéma d'une kaolinite intercalée par DMSO [40].

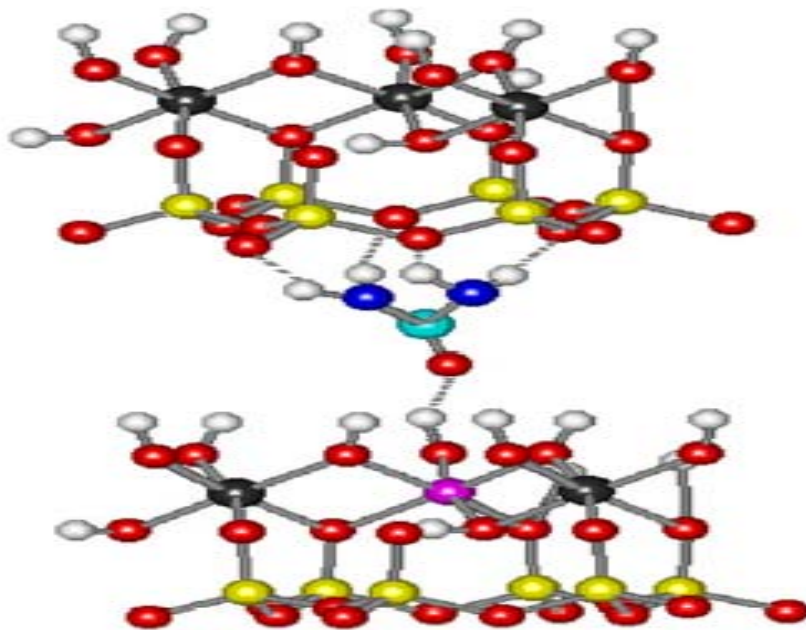


Figure I.12. Intercalation de DMSO sur une kaolinite [40]

Les molécules de DMSO intercalées forment des liaisons hydrogène plus fortes avec les feuillets de kaolinite, par rapport à celles qui existent entre feuillets. Il existe de nombreuses études qui concernent l'intercalation des kaolinites. Les cas où cette dernière ne peut pas être intercalée sont rares.

L'intercalation de l'halloysite de Djebel Debbagh (Algérie) a été réalisée par le diméthylsulfoxyde (DMSO), sous diverses conditions. Au préalable, l'argile a subi un traitement par ultrasons. Le taux maximum d'intercalation a atteint 95%. Un degré d'expansion aussi élevé que 11,8 Å a été obtenu. L'adsorption du violet cristal par les halloysites intercalées par DMSO a abouti à des résultats très intéressants. Une quantité de 94 mg/g a été atteinte [41].

L'intercalation de DD3 par les acétates $M^{n+}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ ($M = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ or Pb^{2+}) a été réalisée par Mellouk et al. [42]. Cette modification est accompagnée d'une augmentation

considérable de la surface spécifique, passant de 58 m²/g pour le matériau non modifié à 884 m²/g pour l'échantillon intercalé par l'acétate de sodium. L'intercalation a également modifié la morphologie des cristallites. Le nombre de feuillets a sensiblement augmenté. Cette exfoliation serait la conséquence de l'augmentation de l'espace interfoliaire, laquelle affaiblirait l'interaction entre deux feuillets structurels consécutifs. Les matériaux intercalés ont été utilisés pour l'adsorption de Cu(II) [43]. Les auteurs ont constaté que le NaCH₃COO intercalé dans l'halloysite a une capacité de 2,2 plus grande, comparativement à l'halloysite non intercalée.

L'intercalation de l'halloysite hydratée augmente l'espacement basal à 10,9 Å, pour éthylène glycol/halloysite [44] et 10,4 Å pour formamide/kaolinite [45]. L'insertion de formamide et hydrazine, dans une kaolinite, a conduit à un espacement basal de 10,10 et 11 Å, respectivement [46]. Carrado [45] a intercalé la kaolinite avec des chaînes de poly(éthylène glycol) (PEG). Lors de la procédure, la kaolinite prétraitée par DMSO a été mixée avec les molécules de PEG, à sec, et chauffée sous air, jusqu'à fusion du polymère, à l'issue de plusieurs jours. Le produit obtenu a ensuite été purifié par des lavages à l'eau. Cette procédure relativement simple a permis d'intercaler la kaolinite par des chaînes de PEG. D'autres composés chimiques ont été proposés pour intercaler la kaolinite. Komori et al. [47] ont proposé une procédure en trois étapes, pour intercaler ce minéral argileux par des alkylamines, de différents poids moléculaires. Dans une première étape, la kaolinite a été intercalée par N- méthylformamide (NMF). Dans une seconde étape, le NMF a été substitué par le méthanol. Enfin, ce dernier a été substitué par des alkylamines de différentes tailles. Par cette procédure, les auteurs ont pu augmenter l'espace interfeuille jusqu'à 14 Å. Ils ont également établi un lien direct entre la distance interfeuille et la taille des chaînes d'alkylamines. Toutefois, les polymères ne peuvent s'intercaler dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux que s'il y a compatibilité entre ces macromolécules et l'environnement interfoliaire. En raison du caractère organophile de la plupart des polymères, il est généralement nécessaire de modifier, au préalable, l'espace interfoliaire en le rendant organophile, afin d'assurer une affinité entre le polymère et le substrat inorganique. Pour les argiles, ce problème est généralement résolu, de façon satisfaisante, par l'intercalation de surfactants.

I.2.5. Exfoliation

Depuis les années 1990, de nombreuses modifications de surface ont été décrites. La plupart sont basées sur l'utilisation de composés alcoxysilanes, d'agents cationiques ou anioniques ; le but étant d'aboutir à des structures intercalées par des molécules organiques. Plus récemment, l'intercalation n'est plus devenue une finalité, mais une étape intermédiaire pour arriver à l'exfoliation.

Les minéraux argileux sont une famille de phyllosilicates capable de s'exfolier. L'exfoliation est la propriété des particules primaires d'argile à s'écarter les unes des autres, jusqu'à la séparation. Dès lors, on obtient des monofeuillets dont le comportement des uns des autres est indépendant (Figure I.13).

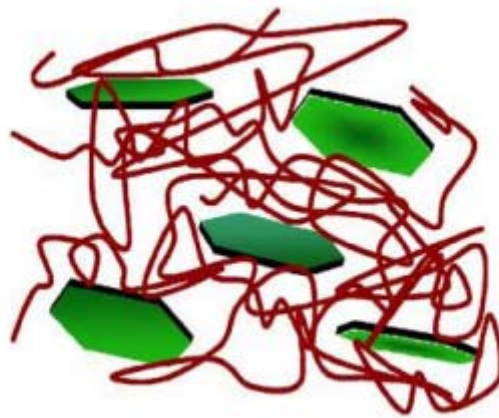


Figure I.13. Structure exfoliée

Ces argiles exfoliées sont largement utilisées comme matériaux précurseurs pour l'adsorption et la catalyse, électrodes et pour l'amélioration des propriétés mécaniques ou barrière de composites polymères. Cette amélioration des propriétés de polymères est due à la grande surface spécifique obtenue après exfoliation, par rapport aux argiles non exfoliées. Parmi les argiles, la montmorillonite est la charge minérale la plus utilisée, grâce à sa capacité à s'exfolier facilement. A l'opposé, la kaolinite présente des feuillets asymétriques, suite à la combinaison d'une couche siliceuse et d'une couche alumineuse. Cette asymétrie crée des dipôles importants entre les feuillets, ce qui conduit à une énergie de cohésion très forte. Pour cette raison, l'exfoliation de la kaolinite est plus difficile à mettre en oeuvre. Cependant, malgré la disponibilité de plusieurs méthodes d'exfoliation, il n'est pas toujours aisé d'obtenir une bonne dispersion et/ou intercalation/exfoliation. Une des méthodes consiste à exfolier et à traiter la surface de la kaolinite par broyage en présence d'urée. Ce traitement mécanique a

pour but d'introduire des molécules d'urée entre les feuillets de la kaolinite [48]. Anne et al. [49] ont utilisé cette approche, afin d'exfolier la kaolinite et d'étudier les propriétés barrières d'un polyamide 6, en comparaison avec la montmorillonite organo-modifiée.

Gardolinski et Lagaly [50] ont proposé une procédure d'exfoliation en trois étapes. Ils ont utilisé, dans une première étape, une kaolinite intercalée avec du méthanol. Par la suite, ce dernier a été substitué par n-octadécylamine, suivi par une dispersion dans le toluène. Ce traitement a permis l'exfoliation de la kaolinite. Letaief et Detellier [51] ont utilisé une approche plus complexe. Ils ont combiné un traitement chimique à base d'un mélange de polyélectrolytes à un traitement mécanique. Cette procédure permet d'obtenir une kaolinite exfoliée, en se basant sur les résultats de diffraction des rayons X. Cette technique n'a, en effet, pas mis en évidence une réflexion 001.

Sugahara et al. [52] ont intercalé une kaolinite avec des chaînes de poly(vinylpyrrolidone), par une procédure simple. L'étape préliminaire a consisté à intercaler le DMSO. Ce dernier a été, ensuite, substitué par l'acétate d'ammonium qui, à son tour, a été remplacé par des chaînes de poly(vinylpyrrolidone). L'insertion de poly(vinylpyrrolidone) a été validée par DRX et RMN. Les chaînes de poly(vinylpyrrolidone) interagissent avec la surface du matériau via des interactions physiques.

Avila et al. [53] ont utilisé deux silanes différents : le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane. La procédure utilisée comprend une étape classique d'intercalation par DMSO [54], suivie par un traitement avec des composés de silane, à 200 °C. L'analyse par DRX a montré que l'espace interfeuillelet a augmenté de 7,16 Å (caractéristique de la kaolinite non intercalée) à 18,42 Å, ce qui confirme l'exfoliation. Toutefois, une augmentation de l'espace interfeuillelet n'est pas toujours synonyme d'exfoliation.

Ces études consacrées à l'intercalation et l'exfoliation se sont focalisées essentiellement sur le développement de nouveaux modes opératoires et sur la caractérisation des modifications apportées. Très peu d'études ont été dédiées à l'influence de ces traitements sur les propriétés mécaniques ou sur le comportement thermique des matrices polymères.

I.2.6. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation des minéraux argileux par des surfactants organiques a été largement étudiée. Les matériaux hybrides obtenus ont un caractère organophile, et, par conséquent, sont faciles à disperser dans des solvants organiques. Le caractère organophile

développé est d'autant plus prononcé que la taille de la chaîne alkyle du surfactant est importante. La fonctionnalisation consiste à lier, par liaison covalente, des molécules organiques au support solide. Ce traitement a une importance, du fait qu'il permet d'améliorer la compatibilité des minéraux avec des composés ou polymères organiques. La modification d'argile par greffage d'organosilane a été peu étudiée, notamment pour les halloysites; le but étant de créer des liaisons covalentes entre l'organosilane et l'halloysite. En d'autres termes,, après hydrolyse, les silanes deviennent des silanols et peuvent réagir avec les groupements hydroxyle, afin de former des liaisons siloxane. Par ailleurs, la surface interne du lumen de l'halloysite (groupes Al-OH) a une activité chimique élevée vis-à-vis de beaucoup de composés organiques, tels que des organosilanes.

Yuan et al. [55] ont étudié le greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) sur la surface de lumen. Pour cela, le mélange d'APTES avec l'halloysite a conduit à la formation d'une liaison covalente Al-O-C, à travers la condensation des groupes Al-OH (halloysite) et des groupes hydroxyle hydrolysés (APTES). La greffe d'APTES favorise la fonctionnalité au détriment, toutefois, de la porosité. La surface d'une halloysite, greffée avec des molécules de APTES, présente des groupes amine qui ont une activité chimique élevée, pouvant réagir avec d'autres groupes fonctionnels. Ceci a pour conséquence l'obtention de nanocomposites susceptibles d'avoir d'importantes applications en catalyse, dans la libération contrôlée de médicaments, dans les produits de beauté... [56].

L'halloysite a été modifiée par un surfactant : l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA). Le résultat montre que les cations ammonium quaternaire sont greffés sur la surface des nanotubes [57].

La maîtrise de la structure obtenue après modification organophile est une tâche complexe, car les chaînes alkylammonium peuvent adopter différentes conformations au sein de l'espace interfoliaire. Le type d'arrangement obtenu dans cet espace est fonction de la concentration initiale en alkylammonium, par rapport à la CEC du matériau.

Matusik et al. [58] ont fonctionnalisé une halloysite par le diéthanolamine (DEA, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$) et triéthanolamine (TEA, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$), et utilisé les matériaux obtenus dans l'adsorption de Cd, Pb, Cu et Zn. Les résultats montrent que l'espacement basal a augmenté de 3,1 et 3,6 Å pour DEA et TEA, respectivement (figure I.14). L'adsorption a augmenté de 10 fois, pour l'un des cations métalliques.

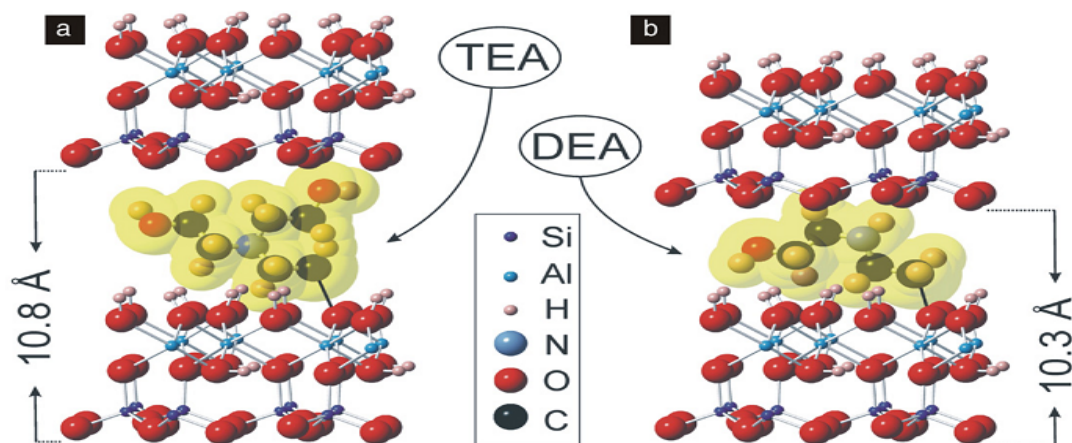


Figure I.14. Modification de l'halloysite par diéthanolamine (DEA) et triéthanolamine (TEA) [58]

I.3. APPLICATION DE L'HALLOYSITE ET KAOLINITE

L'halloysite nanotubulaire a d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne biocompatibilité. Ces avantages ont permis une série d'applications potentielles.

I.3.1. Elimination des métaux lourds

L'exposition aux quantités excessives de métaux nocifs constitue une grande menace sur l'environnement et peut, parfois, mener à des problèmes de santé publique, même pour des concentrations à l'état de traces. Kadi et al. [22] ont étudié l'élimination de plomb par des halloysites modifiées thermiquement. Mellouk et al. [43] se sont intéressés à la récupération de cuivre par une halloysite intercalée par des acétates. L'halloysite modifiée par HDTMA a été utilisée pour la récupération de Cr(VI) [57]. Bhattacharyya et Gupta [59] ont modifié une kaolinite et l'ont appliquée dans l'élimination d'une série de métaux lourds.

I.3.2. Elimination des colorants synthétiques

Des polluants organiques sont largement produits, à partir de processus industriels, et bon nombre d'entre eux sont très nocifs aux êtres vivants et aux micro-organismes. L'élimination de polluants organiques a, ainsi, reçu une attention particulière ces dernières décennies. Les colorants synthétiques sont les contaminants organiques les plus étudiés, vraisemblablement parce qu'ils sont employés abondamment dans diverses industries, telles que le papier, textile,

cuir, impression, nourriture et plastique. Leur rejet dans les effluents pose un sérieux problème écologique, lié à leur caractère carcinogène et à leur toxicité vis-à-vis de la vie aquatique [60]. L'adsorption d'une série de molécules par l'halloysite, telles que le bleu de méthylène [61], rouge neutre [62], violet méthyle [63], orange méthylique [64,65] et vert malachite [66], a été reporté.

Les résultats montrent que l'halloysite pourrait être employée comme un adsorbant peu coûteux et efficace pour l'adsorption de contaminants. La capacité de rétention est, en effet, comparable avec celle d'autres adsorbants synthétiques, dotés de grandes surfaces spécifiques, à l'instar du charbon actif [67]. En plus de colorants synthétiques, l'adsorption des contaminants organiques, tels que le naphthalène [68], l'ammonium [69] et chloroaniline [70], a été également étudiée.

I.3.3. Elimination des antibiotiques

L'utilisation sous tous azimuts des antibiotiques, dans les pays en voie de développement, et la difficulté de gérer les stocks importants de produits périmés, menacent sérieusement la vie aquatique et la chaîne alimentaire qui en résulte. Wang et al. [71] ont étudié l'adsorption d'ofloxacine par l'halloysite. Dai et al. [72] ont préparé un nanomatériau hybride, à base d'halloysite, pour l'adsorption de tétracycline. Ce nanomatériau qui présente une bonne stabilité et une régénération aisée, pourrait être utilisé à l'échelle pratique, pour le traitement des eaux résiduaires, la purification des molécules et la fixation de médicaments. L'adsorption de diclofénac de sodium a, par ailleurs, été étudiée par Krejčová et al. [73].

I.4. SYNTHÈSE DE ZEOLITE A PARTIR D'HALLOYSITE

Une série de zéolithes, telles que NaA [74-76], NaX [75] et NaY [77], a été synthétisée à partir d'halloysite, par une méthode hydrothermale (figure I.15). La morphologie tubulaire de l'halloysite a changé en cubique ou sphérique (figure I.16), avec une cristallinité élevée et des canaux de forme régulière. Les zéolithes synthétisées, constituées de phases minérale et organique (hybride), ont montré une capacité et une cinétique élevées vis-à-vis de l'adsorption d'ions ammonium (NH_4^+).

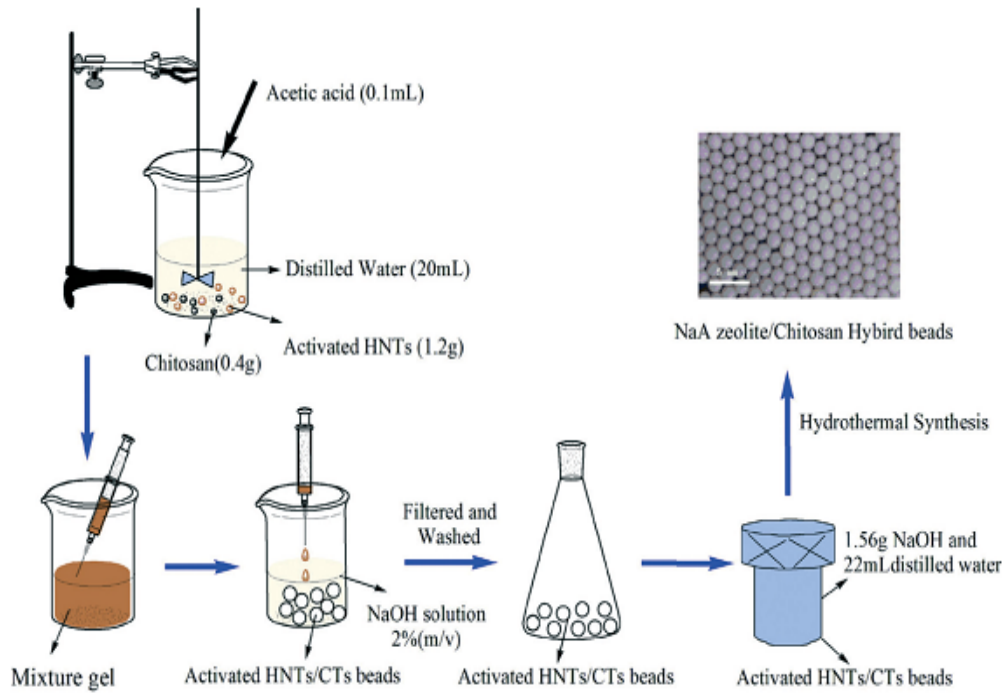


Figure I.15. Processus de synthèse de zéolithe NaX/perles chitosan hybride.

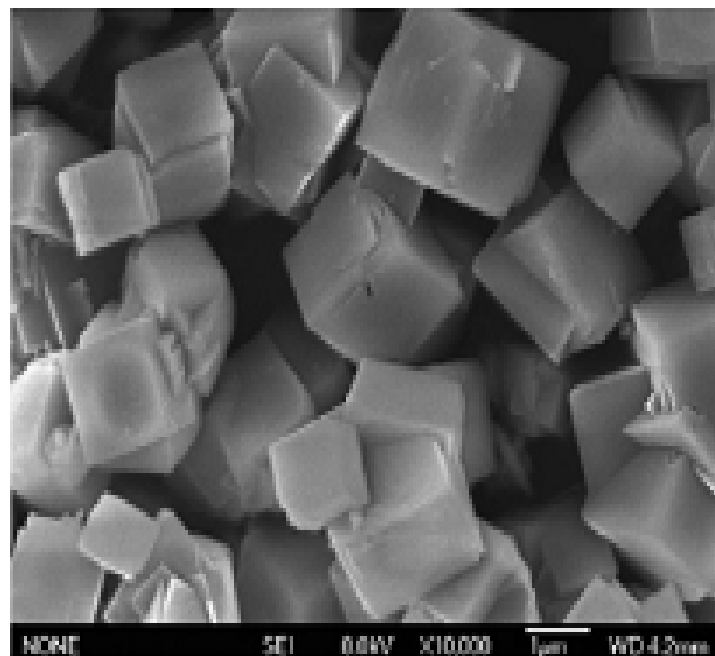


Figure I.16. Image MEB d'une zéolithe synthétisée à partir d'halloysite nanotube.

I.5. PHOTOCATALYSEUR A BASE D'HALLOYSITE

Beaucoup de travaux concernant l'élimination de colorants sont basés sur le mécanisme d'adsorption. Cependant, certains auteurs ont proposé la fonctionnalisation de l'halloysite par TiO_2 [78], ZnO [79], Ag^+ [80] et CeO_2 [81]. Le but est d'éliminer des colorants par un mécanisme d'adsorption/photodégradation. Du et Zheng [78] ont déposé l'anatase TiO_2 sur la surface de l'halloysite pour un processus adsorption/photodégradation de bleu de méthylène. Les résultats montrent que le composé halloysite/ TiO_2 a une activité photocatalytique efficace dans la décomposition du bleu de méthylène. Zhang et al. [79] ont synthétisé un nanocomposite halloysite/oxydes métalliques/carbone, par dépôt de nanoparticules d'oxydes métalliques (ZnO et TiO_2) sur une halloysite modifiée par carbone. Le nanocomposite a été utilisé pour la photodégradation du bleu de méthylène. Ils ont étudié l'effet du carbone sur l'activité photocatalytique. Les résultats ont montré que le carbone graphitique pourrait améliorer la conductivité de l'halloysite et mener à une amélioration significative des propriétés photocatalytiques. Li et al. [81] ont préparé un nanocomposite hybride de CeO_2 - AgBr , fixé sur une halloysite par micro-onde (figure I.17). Les effets de CeO_2 et AgBr ont considérablement favorisé l'activité photocatalytique et l'introduction des espèces AgBr (figure I.17).

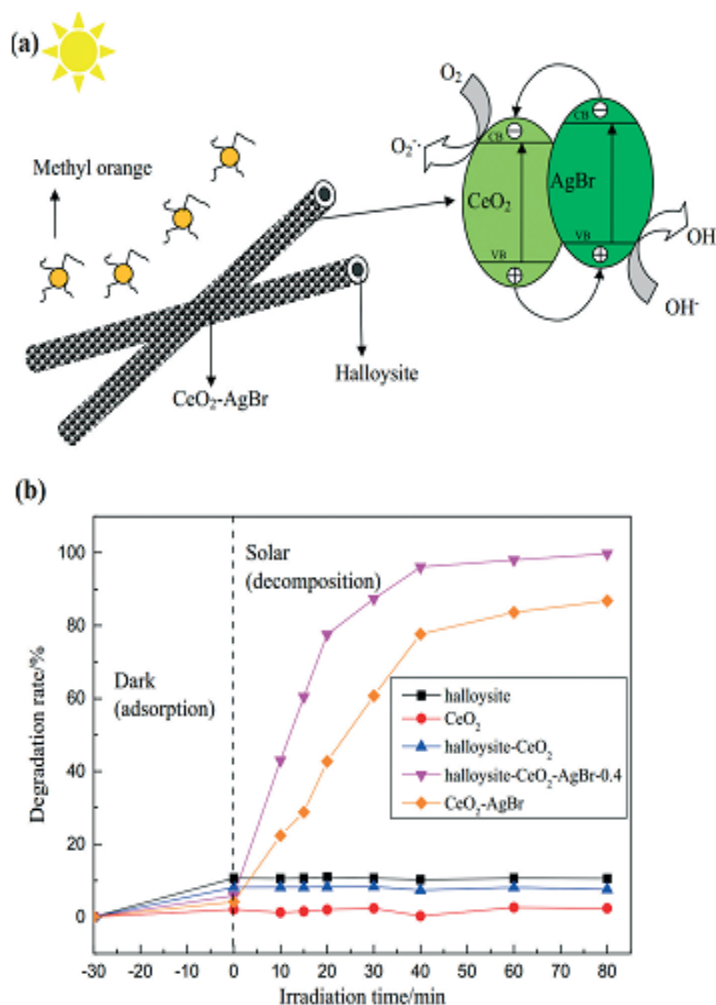


Figure I.17. a) Mécanisme de synthèse de nanocomposite de halloysite/ CeO_2 / AgBr ,
 b) dégradation photocatalytique de méthyle orange à partir de phase aqueuse
 sous irradiation de la lumière solaire.

Zou et al. [80] ont étudié des nanoparticules de Ag et utilisés l'halloysite comme support. Le but est de décomposer photocatalytiquement le bleu de méthylène, en utilisant des polyphénols en tant que reducteur (figure I.18). Le matériau a montré une bonne activité catalytique avec une capacité d'élimination élevée vis-à-vis du bleu de méthylène. En moins de 60 min, presque 90% du colorant a été décomposé par photocatalyse, grâce au catalyseur H/AgNPs.

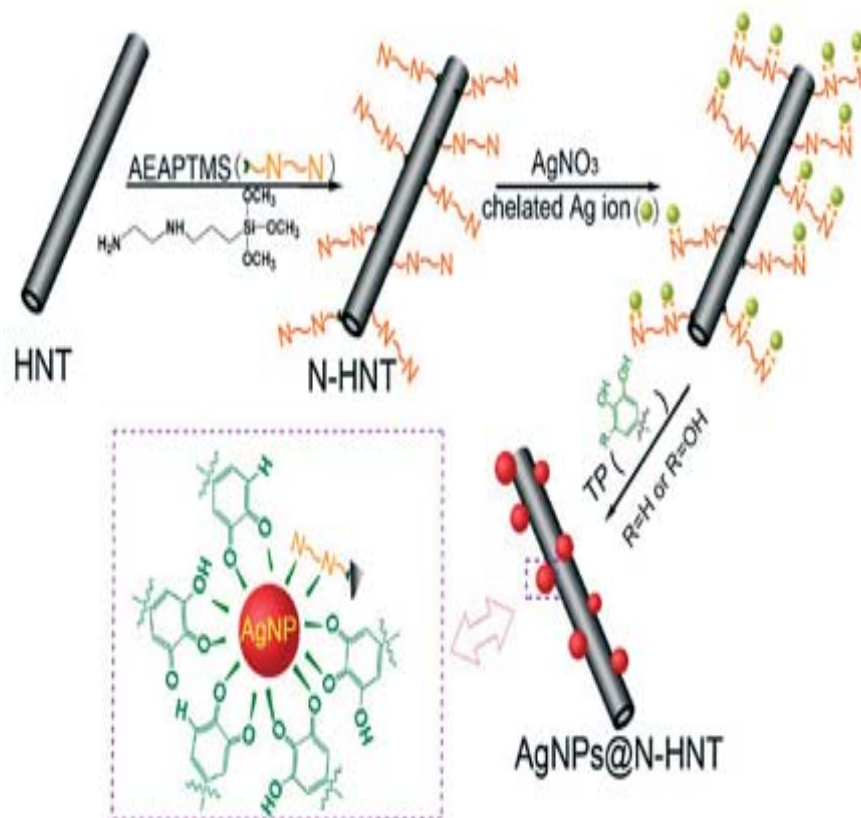


Figure I.18. synthèse d'un catalyseur de AgNPs sur l'halloysite.

I.6. MEMBRANE A BASE D'HALLOYSITE

Il a déjà été montré que l'halloysite nanotubulaire est capable d'améliorer la force mécanique, la stabilité thermique et les propriétés séparatives, à partir d'un mélange halloysite–membrane polymère. Il existe différents mécanismes de séparation membranaire, tels que : ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse, membrane à réacteur, nanofibre et membrane à microfibre. Généralement, ces membranes sont de type organiques et comme rapporté ci-dessus, elles sont moins performantes que des membranes à base d'halloysite (figure I.19) [82]. Ceci est dû aux caractéristiques intéressantes de l'halloysite nanotube. Un facteur important est l'hydrophilicité de ce matériau qui peut avoir comme conséquence une augmentation de la solubilisation et la diffusion des molécules d'eau, dans la matrice de la membrane, facilitant, de ce fait, la pénétration de l'eau dans des membranes. En outre, la formation de pores à l'interface et la présence du lumen fournissent des voies plus courtes pour la pénétration des molécules d'eau.

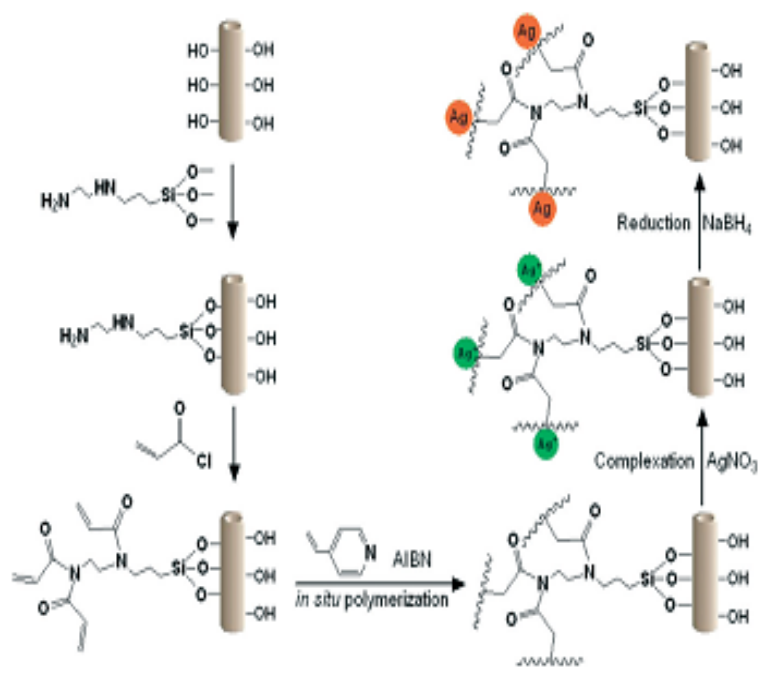


Figure I.19. Fabrication de membrane antimicrobienne par halloysite-AgNPs [82].

I.7. CONCLUSION

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté les propriétés structurale et texturale de minéraux argileux, particulièrement ceux de type 1:1. Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à la modification thermique et chimique des minéraux argileux, leur intercalation ainsi que leur exfoliation. Une attention particulière a été prêtée aux travaux réalisés au niveau du laboratoire SEA2M, par notre équipe de recherche.

Au final, nous avons exposé les différentes applications de l'halloysite et de la kaolinite dans le domaine de la récupération des substances nocives, telles que les métaux lourds et les colorants qui sont largement utilisés dans diverses industries. Par ailleurs, l'halloysite est utilisée dans la synthèse des zéolithes, comme support catalytique et en la combinant à des membranes dans le traitement des eaux. Ces différentes applications doivent leur existence aux propriétés fortes intéressantes des argiles, notamment l'halloysite, une fois modifiées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Argile, Wikipedia, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Argile>.
- [2] Z. Shu, Y. Chen, J. Zhou, T. Li, D. Yu, Y. Wang, *Appl Clay Sci*, 112 (2015) 17–24.
- [3] N. Kohyama, K. Fukushima, A. Fukami, *Clay Clay Miner.* 26 (1978) 25–40.
- [4] G.J. Churchman, T.J. Davy, L.A.G. Aylmore, R.J. Gilkes, P.G. Self, *Clay Miner.* 30 (1995) 89–98.
- [5] M.X. Liu, B.C. Guo, M.L. Du, X.J. Cai, D.M. Jia, *Nano technology* 18 (2007) 455703.
- [6] J. Forsgren, E. Jamstorp, S. Bredenberg, H. Engqvist, M. Stromme, *J. Pharm. Sci. U.S.* 99 (2010) 219–226.
- [7] L. Yu, H. Wang, Y. Zhang, B. Zhang, J. Liu, *RSC-nano* 2015, DOI:10.1039/c5en00149h.
- [8] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, *Spectrochim. Acta, Part A*, 56 (2000) 1191.
- [9] J.E. Gardolinski, H.P. Martins Filho, F. Wypych, *Quím. Nova*, 26 (2003) 30.
- [10] L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron, R. Gavara, J.J. Saura, *Polymer*, 45 (2004) 5233.
- [11] G.W. Brindley, M. Nakahira, *Kinetics J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 346–350.
- [12] P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandstetr, F. Soukal, T. Opravil, *Powder Technol.* 204 (2010) 222–227.
- [13] K. Heide, M. Foldvari, *Thermochim. Acta* 446 (2006) 106–112.
- [14] K. Nahdi, P. Llewellyn, F. Rouquerol, R.J.N.K. Ariguib, M.T. Ayedi, *Thermochim. Acta* 390 (2002) 123–132.
- [15] I. Lapidés, S. Yariv, N. Lahav, M. Dvorachek, *Acta* 318 (1998) 251–263.
- [16] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart, *Int.* 27 (2001) 517– 522.

- [17] É. Kristóf, A.Z. Juhász, I. Vassányi, *Clays Clay Miner.* 41 (1993) 608–612.
- [18] R.L. Frost, E. Horváth, É. Makó, J. Kristóf, Á. Rédey, *Thermochim. Acta* 408.
- [19] J.G. Cabrera, M. Eddleston, *Thermochim. Acta* 70 (1983) 237–247.
- [20] G. Qiu, T. Jiang, G. Li, X. Fan, Z. Huang, *Scandinavian J. metallurgy* 33 (2004) 121-128.
- [21] H. Koyuncu, A.R. Kul, N. Yildiz, A. Calimli, H.Ceylan, *J. Hazard Mater* 141 (2007) 128-139.
- [22] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Gener-Batonneau, A. Khelifa, *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 47–54.
- [23] G.K. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Colloids surf A : Physicochem. Eng. Aspects* 277 (2006) 191-200.
- [24] J.P. Nguetnkam, R. Kamga, F. Villiéras, G.E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, J. Yvon, *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 122–132.
- [25] E. Abdullayev, A. Joshi, W.B. Wei, Y.F. Zhao, Y. Lvov, *ACS Nano*, 6 (2012) 7216–7226.
- [26] D. Lu, H.B. Chen, J.S. Wu, C.M. Chan, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2010) 7789–7793.
- [27] B. Lecouvet, J. Horion, C.D. Haese, C. Bailly, B. Nysten, *Nanotechnology* 24 (2013) 10.
- [28] R.D. White, D.V. bavykin, F.C. Walsh, *Nanotechnology* 23 (2012) 6.
- [29] A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. singh, *Colloids surf A : Physicochem. Eng. Aspects* 2010.
- [30] C. Volzone, J. Ortiga, *Appl clay Sci*, 32 (2006) 87-93.
- [31] J.D.D. Melo, T.C.C. Costa, A. Medeiros, C.A. Paskocimas, *Ceramics Inter.*, 36 (2010) 33-38.
- [32] A.G. Cristobal, R. Castello, M.A.M. Luengo, C. Vizcayno, *Mater. Res Bulletin*, 44 (2009) 2103-2111.

- [33] M.H. Karaoglu, M. Dogan, M. Alkan, *Microporous Mesoporous Mater.* 122 (2009) 20-27.
- [34] K. Belkassa, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J.D. Comparot, A. Khelifa, *Colloids Surf. A.* 421 (2013) 26– 33.
- [35] T. Itagaki, Y. Komori Y. Sugahara K. Kuroda, *J. Mater Chem.* 11 (2001) 3291–3295.
- [36] R.L. Frost, E. Horváth E. Makó J. Kristóf T. Cseh, *J. Colloid Interface Sci.* 265 (2003) 386–395.
- [37] K.B.T.A. Brandt Elbokl, C. Detellier *J. Mater Chem.* 13 (2003) 2566-2572.
- [38] J. J. Tunney, C. Detellier, *Chem. Mater.* 5 (1993) 747–748.
- [39] S. Letaief, T.A. Elbokl, C. Detellier, *J. Colloid Interface Sci.* 302 (2006) 254–258.
- [40] C.R. Budziak Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 537.
- [41] N. Mahrez, S. Bendenia, K.Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A Khelifa, *Composite Interfaces*, 22 (2015) 403–417.
- [42] S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, *Appl. Clay Sci.* 44 (2009) 230–236.
- [43] S. Mellouk, A. Belhakem, K. Marouf, J. Schott, A. Khelifa, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 716–724.
- [44] S. Hillier, P.C. Ryan, *Clay Mine.* 37 (2002) 487-496.
- [45] K.A. Carrado, *Appl Clay Sci.* 17 (2000) 1-23.
- [46] K.J. Range, A. Range, A. weiss, *Proceedings of the international clay conference 1969* Tokyo
- [47] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Appl Clay Sci.* 15(1999) 241- 252.
- [48] E. Horvath, R.L. Frost, E. Mako, J. Kristof, T. Cseh, *Thermochimica Acta*, 404 (2003) 227-234.
- [49] A. Anne, J.H. Anita, A.L. Kelly, T. J. *Appl Polymer Sci.* 104 (2007) 1377-1381.

- [50] J. Gardolinski, G. Lagaly. *Clay Mine*, 40 (2005) 547-556.
- [51] S. Letaief, C. Detellier, 25 (2009) 10975-10979.
- [52] Y. Sugahara, T. Sugiyama, T. Nagayama, K. Kuroda, C. Kato, Intercalation compound. *Nip-pon seramikkusu kyokai gakujutsu ronbunshi*, 100 (1992) 413-416.
- [53] L.R. Avila, E.H. de Faria, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar, P.S. Calefi, M. Vicente, R. Trujillano, *J. Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 186-193.
- [54] T.A. Elbokl, C. Detellier, *J. Physics Chem Solids*, 67 (2006) 950-955.
- [55] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 15742–15751.
- [56] Y. Joo, Y. Jeon, S.U. Lee, J.H. Sim, J. Ryu, S. Lee, H. Lee, D. Sohn, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 18230–18235.
- [57] W. Jinhua, Z. Xiang, Z. Bing, Z. Yafei, Z. Rui, L. Jindun, C. Rongfeng, *Desalination*, 259 (2010) 22–28.
- [58] J. Matusik, A. Gawel, E. Bielanska, W. Osuch, K. Bahranowski, *Clay Clay Miner.* 57 (2009) 452–464.
- [59] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 6698–6723.
- [60] D. Liu, P. Yuan, D. Tan, H. Liu, T. Wang, M. Fan, J. Zhu, H. He, *J. Colloid Interface Sci.* 388 (2012) 176–184.
- [61] M.F. Zhao, P. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 419–424.
- [62] P. Luo, B. Zhang, Y.F. Zhao, J.H. Wang, H.Q. Zhang, J.D. Liu, *J. Chem. Eng.* 28 (2011) 800–807.
- [63] R.C. Liu, B. Zhang, D.D. Mei, H.Q. Zhang, J.D. Liu, *Desalination* 268 (2011) 111–116.
- [64] Y.F. Xie, D.Y. Qian, D.L. Wu, X.F. Ma, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 959–963.
- [65] X. Li, C. Yao, X. Lu, Z. Hu, Y. Yin, C. Ni, *Appl. Clay Sci.* 104 (2015) 74–80.
- [66] G. Kiani, M. Dostali, A. Rostami, A.R. Khataee, *Appl. Clay Sci.* 54 (2011) 34–39.

- [67] D. Liu, W. Yuan, P. Yuan, W. Yu, D. Tan, H. Liu, H. He, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 838–843.
- [68] S.Y. Lee, S.J. Kim, *Appl. Clay Sci.* 22 (2002) 55–63.
- [69] Y.A. Zheng, A.Q. Wang, *J. Macromol. Sci. A.* 47 (2010) 33–38.
- [70] B. Szczepanik, P. Słomkiewicz, M. Garnuszek, K. Czech, *Appl Clay Sci.* 101 (2014) 260–264.
- [71] Q. Wang, J. Zhang, Y. Zheng, A. Wang, *Colloids Surf. B.* 113 (2014) 51–58.
- [72] J. Dai, X. Wei, Z. Cao, Z. Zhou, P. Yu, J. Pan, T. Zou, C. Li, Y. Yan, *RSC Adv.* 4 (2014) 7967–7978 .
- [73] K. Krejčová, P.B. Deasy, M. Rabišková, *Čes. slov. Farm.* 62 (2013) 28–34.
- [74] Y. Zhao, B. Zhang, X. Zhang, J. Wang, J. Liu and R. Chen, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 658– 664.
- [75] Y. Zhao, B. Zhang, X. Zhang, J. Wang, J. Liu and R. Chen, *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 937– 946.
- [76] K. Yang, X. Zhang, C. Chao, B. Zhang, J. Liu, *Carbohydr. Polym.* 107 (2014) 103–109.
- [77] Y. Zhao, B. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, J. Liu, R. Chen, *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 1066 –1075.
- [78] Y. Du, P. Zheng, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 2051–2056.
- [79] Y. Zhang, J. Ouyang, H. Yang, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 252–259.
- [80] M. Zou, M. Du, H. Zhu, C. Xu, Y. Fu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 325302.
- [81] X. Li, C. Yao, X. Lu, Z. Hu, Y. Yin, C. Ni, *Appl. Clay Sci.* 104 (2015) 74–80.
- [82] J. Zhang, Y. Zhang, Y. Chen, L. Du, B. Zhang, H. Zhang, J. Liu, K. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 3081–3090.

CHAPITRE II

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE D'UNE HALLOYSITE MODIFIEE THERMIQUEMENT ET CHIMIQUEMENT

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation physicochimique d'une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement. Le matériau a été traité, en premier, à 600 °C puis par l'acide chlorhydrique, à différentes concentrations. Les solides préparés ont été analysés par différentes techniques.

La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X. La morphologie des cristallites a été déterminée par microscopie électronique à transmission (MET). Grâce à l'ATG-ATD, nous avons pu suivre le comportement thermique de l'halloysite de référence. L'analyse granulométrique par diffraction laser, spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier et texturale par adsorption d'azote, à 77 K, parachève l'étude physicochimique. A travers l'adsorption d'azote, l'analyse de l'allure des isothermes d'adsorption-désorption, le calcul de la surface spécifique par BET, le suivi de la distribution des pores par la méthode BJH et la détermination des grandeurs thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie d'adsorption, ont été examinés.

Cette étude plus ou moins exhaustive est indispensable, car la caractérisation structurale des halloysites modifiées, leur comportement thermique, leur morphologie, leur porosité, leurs propriétés spectroscopiques... ont une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions.

II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE NON TRAITEE

II.2.1. Composition chimique

Le DD3 (Djebel Debbagh gisement n°3) est une argile de type halloysite de couleur grise, onctueuse au toucher, utilisée essentiellement pour la fabrication de produits céramiques

traditionnels et de briques réfractaires. Sa composition chimique, déterminée par fluorescence X, est représentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	P.F.*
Proportions (%)	46,34	37,96	0,05	0,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45

*P. F. : Perte au feu

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de ce matériau. Le rapport massique SiO₂/Al₂O₃ est de 1,22, au lieu de 1,18, dans le cas d'une halloysite de référence, de formule: 2SiO₂.Al₂O₃. 2H₂O + nH₂O. Ce faible écart suggérerait la présence de silice libre (quartz) dans ce produit.

La perte au feu est assez élevée. Elle est due à l'élimination de l'eau de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates et à la combustion des matières organiques.

Cette composition chimique est quelque peu différente de celle trouvée récemment par Senoussi et al. [1]. Cette dernière est, toutefois, moins fiable. Elle a été déterminée par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX), couplée à un microscope électronique à balayage. La technique EDX permet d'obtenir la composition de zones localisées dans le matériau.

II.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C.)

La capacité d'échange cationique a été déterminée par dosage conductimétrique. 2 g d'halloysite sont suspendus dans 50 mL de chlorure de baryum, 0,01 M. La suspension est mise sous agitation énergique pendant 24 heures, puis filtrée. On procède à 3 lavages successifs du substrat par 20 mL d'eau distillée, à chaque fois, suivis par un séchage à 60°C, pendant une heure. Par la suite, le solide est resuspendu dans 50 mL de chlorure de baryum 0,01 M et agité pendant 48 heures. 5 lavages successifs à l'eau distillée sont effectués, suivis

par un séchage à 80 °C pendant 24 heures. 1 g d'argile échangé au baryum est suspendu dans 10 mL d'eau distillée et agité pendant 48 heures, puis complété jusqu'à 40 mL avec l'eau distillée. Un dosage conductimétrique avec une solution de sulfate de magnésium 0,02 M est effectué afin de déterminer la C.E.C. La variation du volume de sulfate de magnésium versé en fonction de la conductivité est représentée sur la figure II.1.

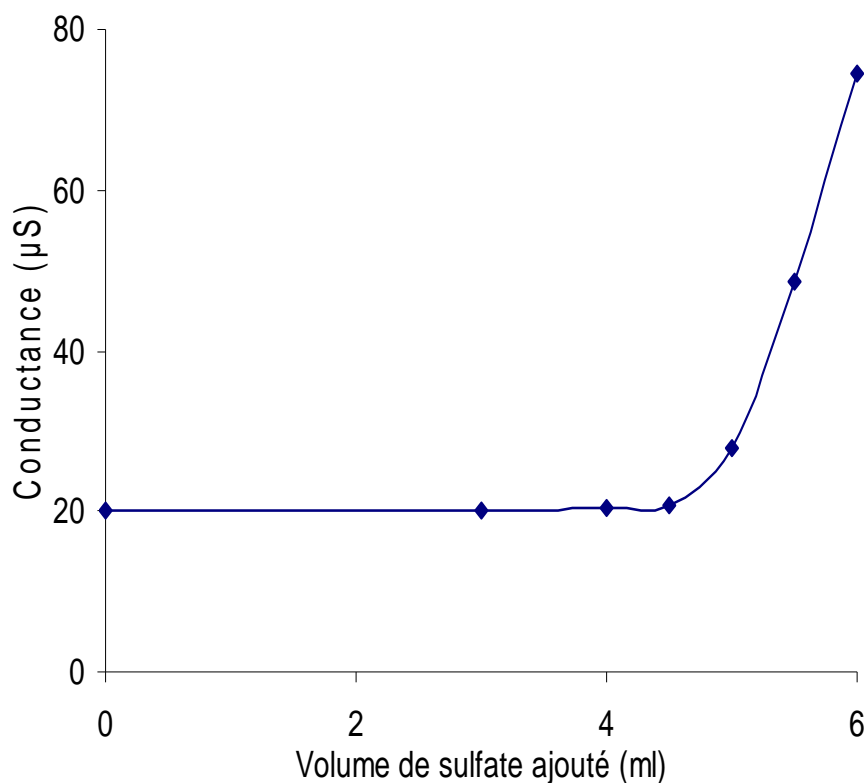


Figure II.1: Dosage conductimétrique de l'halloysite de référence

Le calcul donne un volume au point équivalent égal à 4,8 mL de sulfate 0,02 M, ce qui correspond à une capacité d'échange cationique de 19,2 méq / 100 g d'halloysite.

II.2.3. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser de type Beckman Coulter LS 230. Le résultat relatif à l'halloysite est représenté sur la figure II.2.

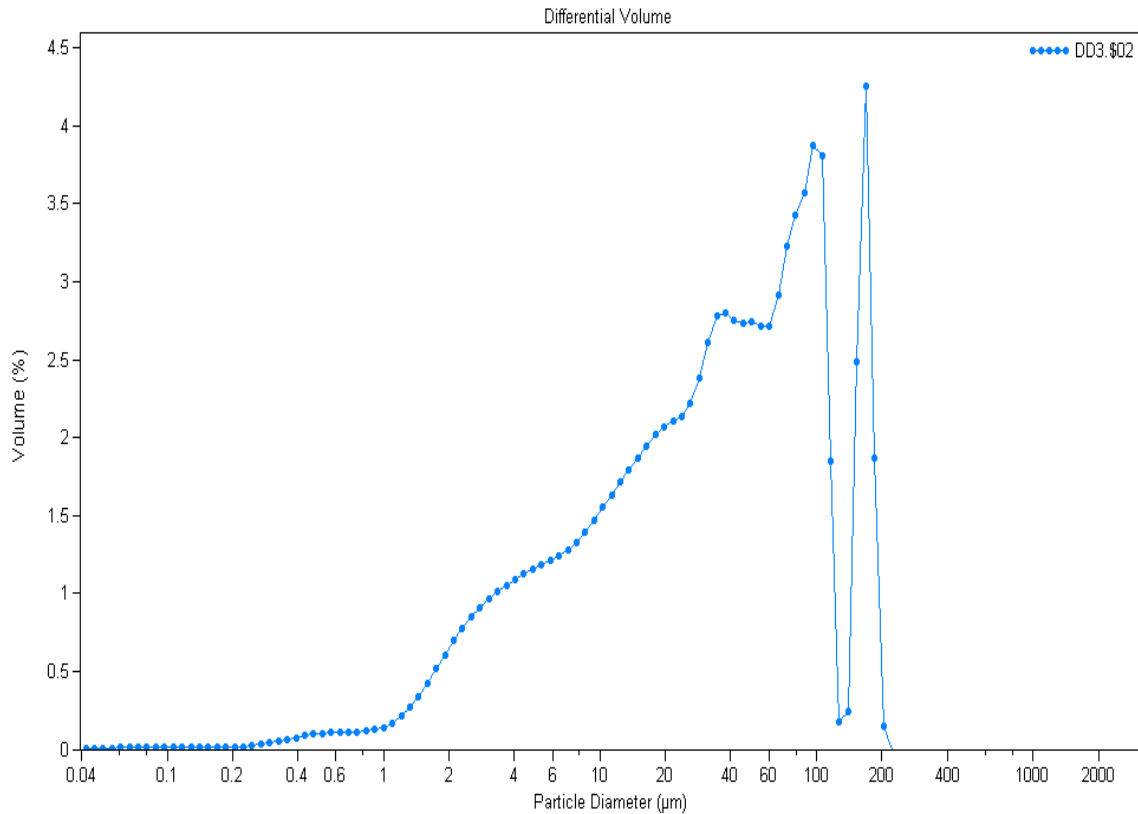


Figure II.2: Evolution de la distribution granulométrique de l'halloysite de référence

La distribution granulométrique de l'halloysite de référence montre une évolution en dent de scie. Nous observons ainsi deux épaulements suivis par deux pics distincts, ensuite par une chute abrupte. Cette dernière est relayée juste après par un pic bien distinct. Ceci prouve que la distribution granulométrique de ce matériau est hétérogène. Cette hétérogénéité s'expliquerait par le fait qu'on a affaire à une argile brute extraite à partir de gisements provenant de cavités karstiques [2].

II.2.4. Diffraction des rayons X

L'identification minéralogique de l'argile a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type Philips PW 1830, utilisant la radiation $\text{CoK}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$. Les résultats ont été obtenus suite à un balayage effectué entre 5 et 90° . Cet intervalle a été choisi afin d'identifier les pics principaux et secondaires.

Le spectre DRX de l'halloysite de référence (figure II.3) montre une réflexion basale, h, à $7,6 \text{ \AA}$ et une autre, hh, de très faible intensité, à 10 \AA . Cette dernière indique que l'argile est

partiellement hydratée. La réflexion de forte intensité, observée à environ $23,5^\circ$, correspondante à une distance interréticulaire de $4,4 \text{ \AA}$, est caractéristique des halloysites de morphologie tubulaire. Ce pic asymétrique est, par ailleurs, associé aux plans (020/110). Les réflexions (101) et (110) de quartz (q), à $3,343$ et $2,456 \text{ \AA}$, ainsi que celles (104) et (113) de calcite (c), à $3,036$ et $2,284 \text{ \AA}$, ont également été détectées. Leur faible intensité indique leur présence à l'état de traces.

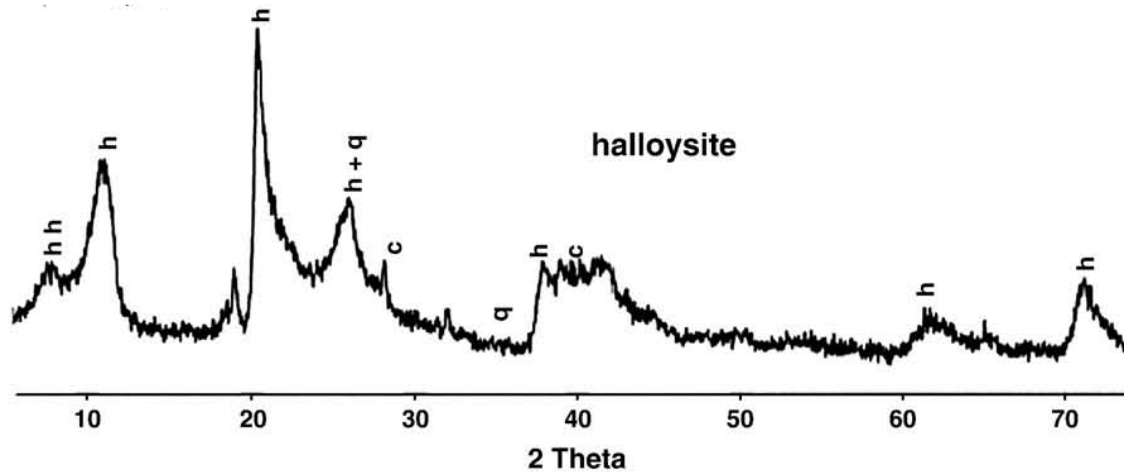


Figure II.3: Spectre DRX de l'halloysite de référence

II.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier

Afin de confirmer les hypothèses émises à travers la diffraction des rayons X, nous avons eu recours à l'analyse infrarouge. Le spectre IR est enregistré en utilisant un spectromètre à transformée de fourier. L'appareil utilisé est un Nexus NICOLET, de type ATR (Attenuated Total Reflection) multi-réflexions, associé au logiciel EZ OMNIC. L'échantillon dispersé sur un cristal à haut indice de réfraction, de type séléniure de zinc, est placé dans un compartiment où est purgé de l'air sec. Un total de 256 scans est obtenu. Les données sont collectées tous les 2 cm^{-1} . Nous avons représenté, sur la figure II.4., le spectre relatif à l'halloysite non traitée.

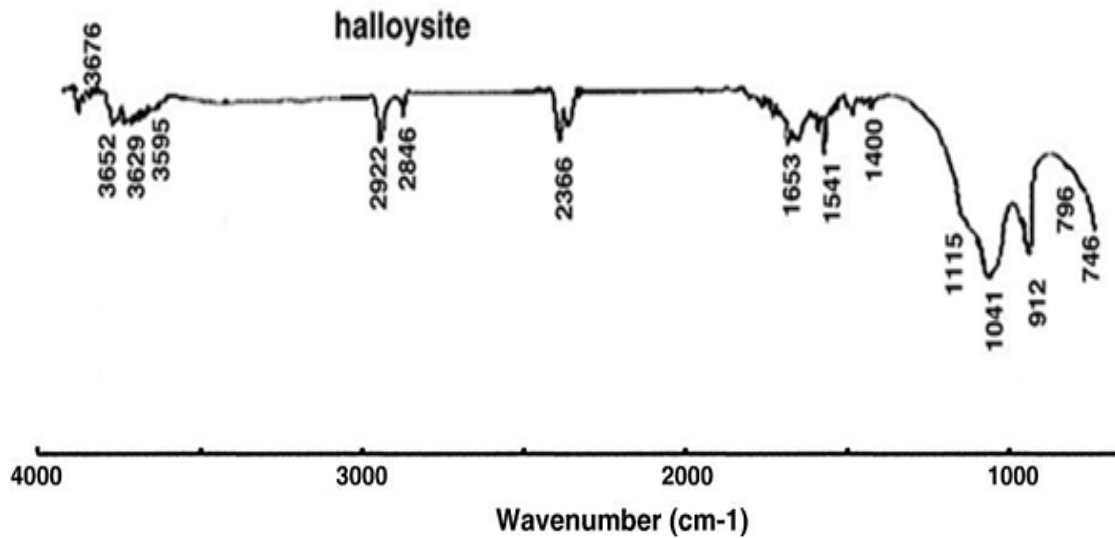


Figure II.4: Spectre FTIR de l'halloysite de référence

La figure II.3 met en évidence trois bandes dans la région spectrale 3700–3600 cm^{-1} , caractéristiques d'une halloysite, relatives aux groupements OH. A titre comparatif, la kaolinite, un minéral argileux de la même famille que l'halloysite, présente quatre bandes d'absorption pour les mêmes groupements et dans le même domaine spectral [3]. L'intervalle 800-750 cm^{-1} permet également de distinguer une halloysite d'une kaolinite bien cristallisée. Cette dernière présente deux bandes, à 796 et 746 cm^{-1} , à peu près d'égale intensité, tandis que pour l'halloysite, la bande à 796 cm^{-1} est très réduite, parfois elle se résume à une légère inflexion.

Les trois bandes observées à 3676, 3652 et 3629 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) des liaisons OH. Les deux premières sont dues aux OH de la surface interne. Les bandes à 3629 et 3595 cm^{-1} sont assignées aux OH internes et à l'eau interfoliaire, respectivement [4].

Les bandes de déformation (bending) H-O-H se situent dans la gamme 1700-1500 cm^{-1} . Elles sont plus intenses et plus larges dans l'halloysite, en comparaison avec la kaolinite [5]. La large bande centrée autour de 1653 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des molécules d'eau adsorbées [6]. L'épaule à 1115 cm^{-1} est dû au mode d'élongation de Si-O apical, tandis que les bandes à 1041 et 912 cm^{-1} sont causées par les vibrations d'élongation Si-O-Si et de déformation Al-O-H, respectivement [7].

Les bandes observées à 2922, 2846 et surtout 1400 cm^{-1} révèlent la présence de calcite dans le matériau [8]. La présence de la calcite a aussi été mise en évidence par diffraction des rayons X. La bande à 2366 cm^{-1} confirme la présence de quartz, corroborant également l'analyse par DRX. Ce résultat n'est pas étonnant, étant donné que la majorité des argiles contiennent la calcite et le quartz à l'état de traces [8].

II.2.6. Microscopie Electronique à Balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un microscope de type JEOL, JSM-6360, avec un agrandissement de 25000 et 50000 fois (figures II.5 et II.6., respectivement). Les particules argileuses se présentent sous forme de tubes, orientés aléatoirement, de 2,5 μm de longueur et 0,1 μm de diamètre. Il s'agit vraisemblablement d'halloysite. Ce résultat est en conformité avec les valeurs théoriques de ces minéraux argileux, soit une longueur de tubes comprise entre 2 et 3 μm et un diamètre compris entre 0,01 et 1 μm [9,10]. La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de choix, dès lors qu'il s'agit de distinguer une halloysite d'une kaolinite. Les particules de cette dernière se présentent, en effet, sous la forme de plaquettes hexagonales, voire allongées, parfois réduites à des losanges.

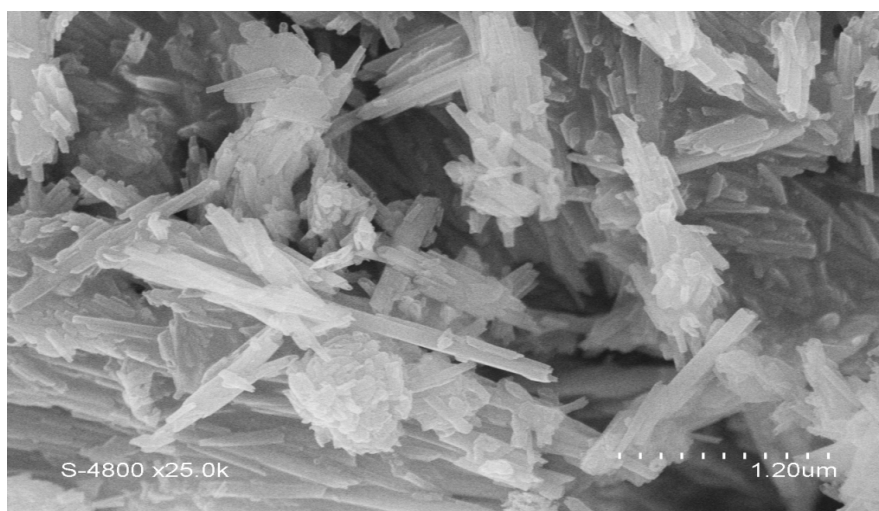


Figure II.5: Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 25000 fois

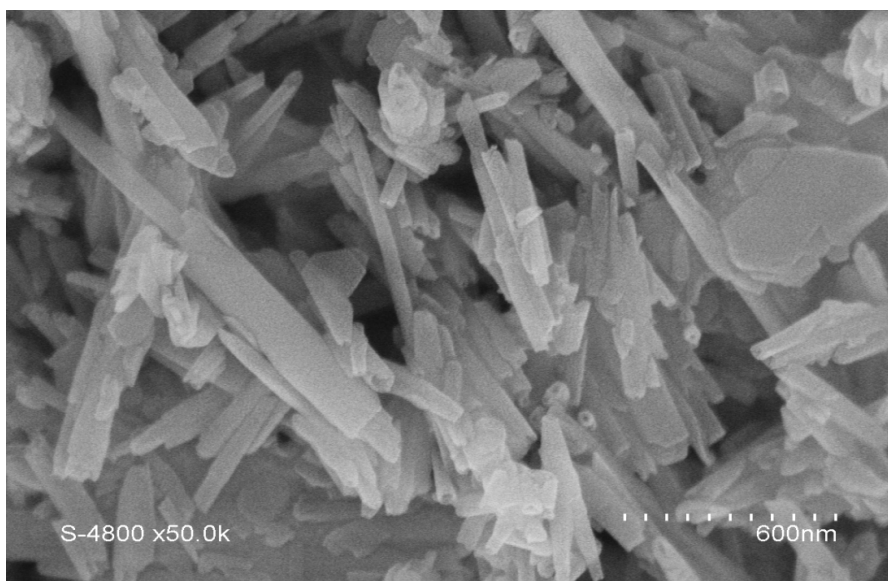


Figure II.6: Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 50000 fois

II.2.7. Propriétés électrocinétiques

La plupart des solides rencontrés dans les solutions naturelles présentent une charge de surface. Cette dernière doit être compensée par des ions de signe opposé. Ce processus de compensation de charges aura pour effet de modifier localement les concentrations ioniques en solution saline, par suite d'effets d'attraction-répulsion. Le potentiel zêta mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Il donne une description détaillée du mécanisme de la dispersion et constitue un élément essentiel dans le contrôle de la dispersion électrostatique, laquelle est à l'origine de la stabilité des suspensions. L'instabilité peut se matérialiser par leur agglomération. La figure II.7 met en évidence l'évolution du potentiel zêta de l'halloysite de Djebel Debbagh, mise en contact avec des solutions aqueuses à différent pH.

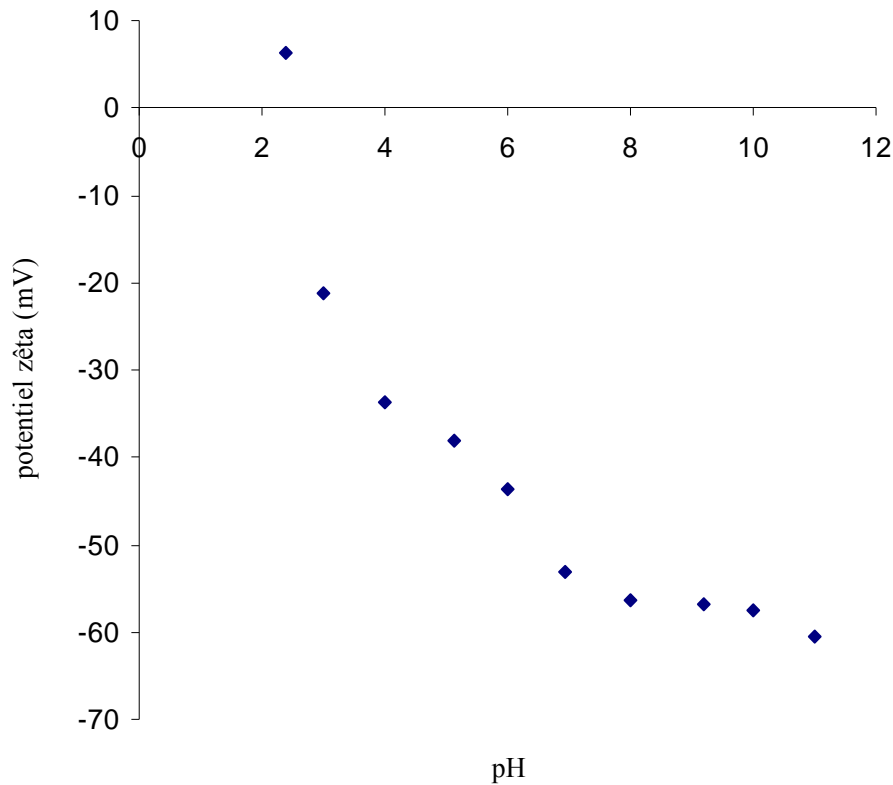


Figure II.7: Evolution du potentiel Zêta de l'halloysite en fonction du pH

D'après la figure II.7, le potentiel zêta de l'halloysite varie considérablement en fonction du pH de la solution. A pH= 2,4, le potentiel est égal à 6,24 mV, tandis qu'à 11, il est de -60,49 mV. Par ailleurs, la charge de la surface de ce minéral est légèrement positive à très faible valeur de pH. Une telle évolution a déjà été reportée dans le cas d'une halloysite provenant d'un gisement situé en Nouvelle Zélande (Figure II.8.) [8], idem pour celle issue de Portugal [5].

Le point de charge nulle, noté PCN ou PZC (point of zero charge), de notre matériau, est approximativement égal à 2,5. Il correspond au pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire où Σ (charges positives) = Σ (charges négatives), et où il n'y a plus de répulsion électrique entre les différentes particules. Dans le cas de la mobilité électrophorétique, c'est-à-dire un PCN déterminé à partir de la courbe potentiel zêta = f(pH), il est plus approprié de le nommer point isoélectrique (IEP).

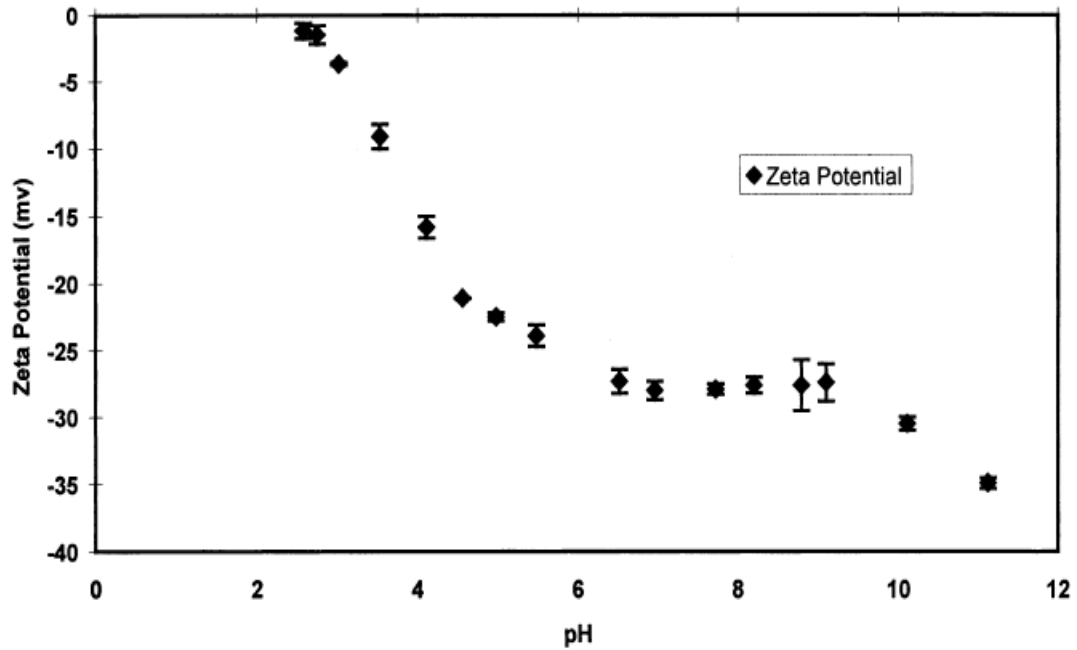


Figure II.8: Evolution du potentiel zêta de l'halloysite de Nouvelle Zélande en fonction de pH

Sachant que l'IEP de DD3 est à peu près égal à 2,5, la charge de surface de l'halloysite devient négative au-delà de ce pH. Autrement dit les cations seront fortement adsorbés, au-delà de 2,5. Les valeurs de PZC trouvées dans la littérature scientifique ne sont pas les mêmes, mais varient selon l'origine de l'argile kaolinitique ainsi que la méthode de mesure. Des valeurs de 2 [9], < 2,4 [11], 2,8 [12], 4 [13] et 5,5-6 [14], ont été reportées.

La courbe de tendance de l'halloysite de Djebel Debbagh est de forme logarithmique (Figure II.9.). La même tendance a été trouvée dans le cas d'un kaolin qui est également une argile de type 1:1, à l'instar de l'halloysite. Le tableau II.2. regroupe les paramètres de régression de ce type d'allure.

Tableau II.2: Paramètres de régression relatifs à la forme logarithmique

Minéral type 1 :1	Courbe de tendance	Coefficient de détermination (R^2)
Halloysite Djebel Debbagh	$y = - 38,713 \ln(x) + 27,122$	0,9117
Kaolin	$y = - 33,63 \ln(x) + 23,96$	0,968

L'équation de potentiel en fonction du pH, pour l'halloysite de Djebel Debbagh, s'écrit :

$$\zeta = - 38,713 \ln \text{pH} + 27,122 \quad (\text{II.1})$$

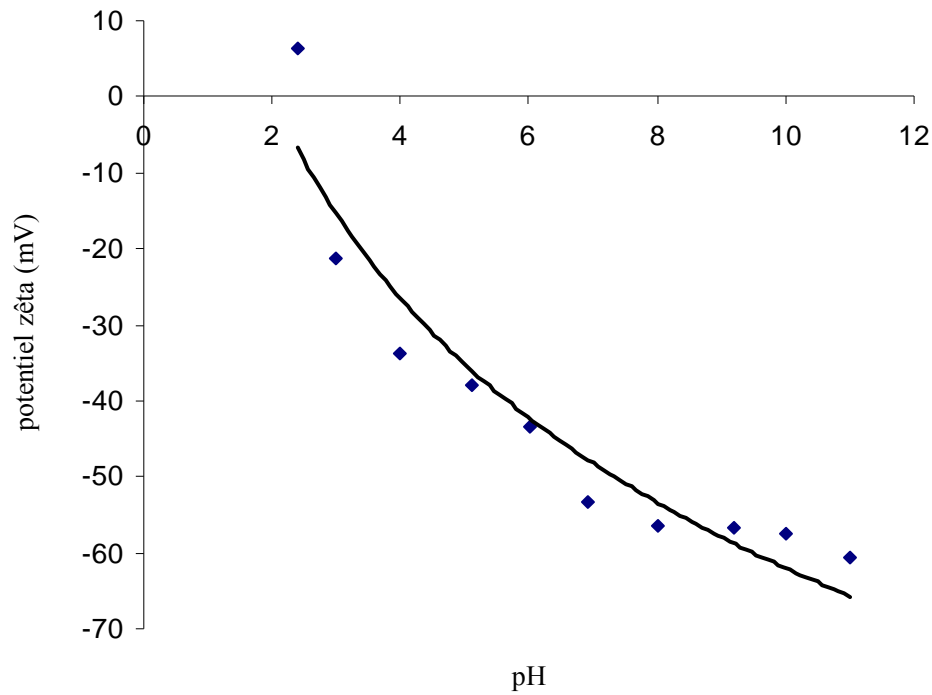


Figure II.9: Courbe de tendance de l'évolution du potentiel zêta de l'halloysite

II.2.8. Analyse thermique par TG et ATD

Les analyses thermodifférentielle, A.T.D., et thermogravimétrie, A.T.G., ont été réalisées sur un appareil SDT Q600 TA Instruments. L'analyse est effectuée sous flux d'air de 60 mL/min, dans un intervalle de températures compris entre 25 et 1100 °C, avec une rampe de 20 °C/min. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets thermiques que peut produire une élévation de température sur notre matériau. Les courbes ATD-TG sont présentées sur la figure II.10.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est caractérisée par trois effets:

1) Un pic endothermique s'étalant entre 50 et 240 °C, correspondant au départ de l'eau. Cette dernière se subdivise en deux catégories:

a- Eau d'imbibition (d'hydratation): cette eau est éliminée à une température d'environ 100 °C.

b- Eau zéolithique: elle est éliminée entre 100 et 240 °C. Il s'agit d'une eau liée physiquement, sous forme de H₂O, logée dans des lacunes de réseau, de dimensions suffisantes.

2- Un pic endothermique entre 480 et 640 °C, due à la déshydroxylation de la structure.

Dans cet intervalle de températures s'effectue l'élimination de l'eau de constitution. Il s'agit non pas de molécules, mais des groupements OH intégrés à la structure du cristal et liés à la composition chimique. Le départ de deux groupements donne lieu à une molécule d'eau et un oxygène qui reste lié à la structure, ce qui entraîne la naissance d'un nouveau matériau. L'élimination de deux OH serait précédée d'une délocalisation suivie d'une rotation des octaèdres d'alumine, autour de l'arête commune reliant deux OH. Les octaèdres tournés s'assembleraient ainsi deux par deux par une face, entraînant une déformation sur le plan tétraédrique de la silice. La configuration hexagonale est néanmoins conservée avec formation de lacunes réticulaires. Le désordre intérieur qui en résulte et qui va croître au fur et à mesure de l'élimination de cette eau, augmente considérablement le potentiel énergétique, donc la réactivité.

3- Un pic exothermique entre 940 et 1040 °C et correspond à la formation de nouvelles phases, soit la silice amorphe et l'alumine γ .

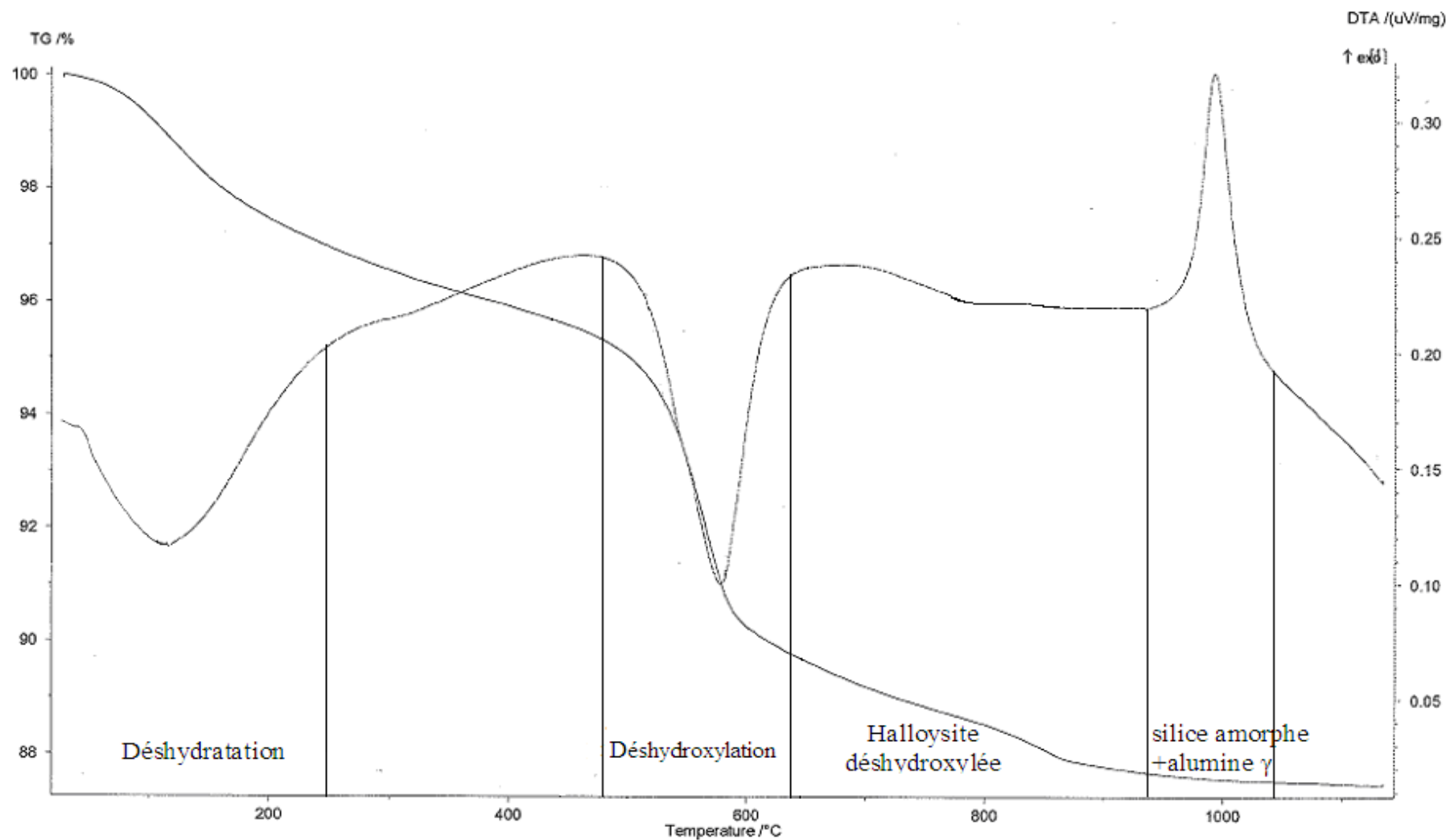
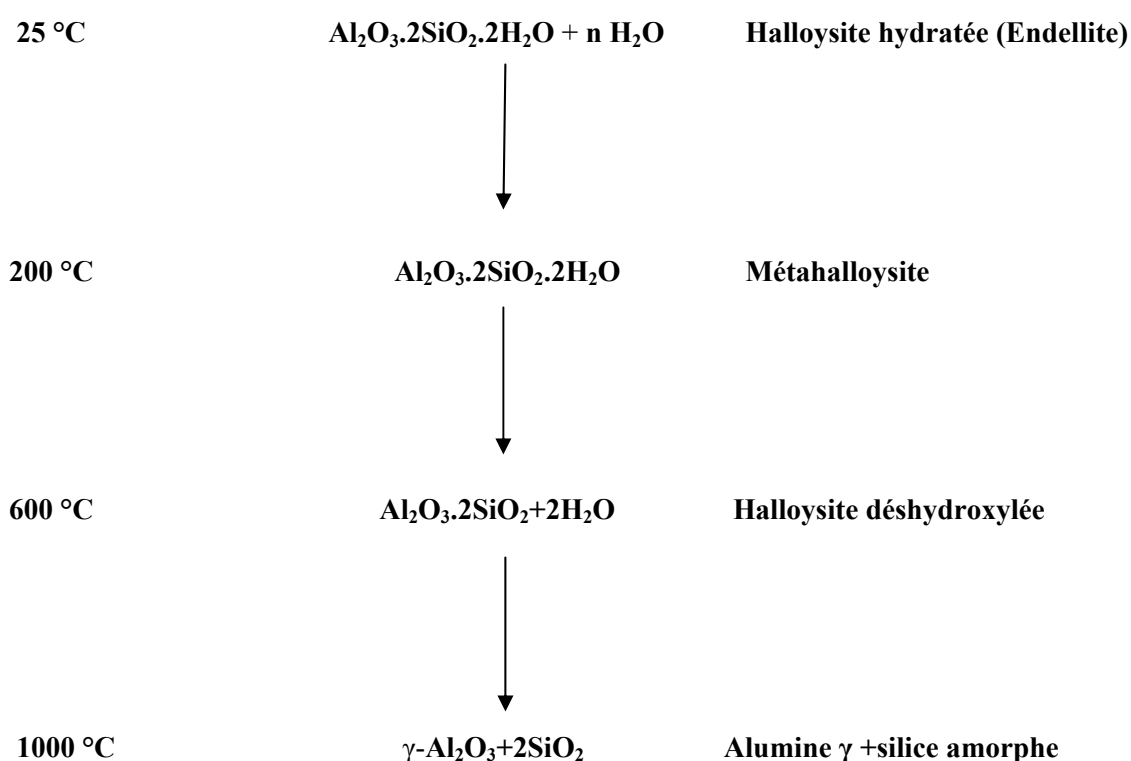


Figure II.10 : Analyse thermique TG et ATD de l'halloysite

La courbe thermogravimétrique, TG, met en évidence une perte de masse continue entre 25 et 1100 °C. La perte totale est de 12,5%. Dans le domaine de déshydroxylation, la pente de la courbe TG est abrupte. C'est ainsi que 6,7% d'eau ont été éliminées, entre 400 et 700 °C. Elle est due au départ des OH de la charpente halloysitique conduisant, de ce fait, à une nouvelle structure.

L'action de la chaleur sur une halloysite peut être schématisée comme suit:



II.3. MODIFICATION DE L'HALLOYSITE

II.3.1. Traitements thermique et chimique

400 g de DD3 sont traités thermiquement à 600 °C pendant 2 h. Dans une seconde étape, la poudre calcinée subit une activation acide en faisant réagir, sous agitation magnétique, différents échantillons de cette poudre avec une solution de HCl de normalité croissante, pendant 4 h et à 70 °C; le rapport solide/liquide étant de 1/25. Pour des raisons pratiques, chaque échantillon est réparti en trois sous-échantillons de 15 g chacun et mis dans un volume

d'acide de 375 mL dans des bouteilles hermétiquement fermées. Les sous-échantillons sont, par la suite, filtrés et lavés 5 fois avec 50 ml d'eau distillée, puis placés dans une étuve toute une nuit à 110 °C. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau II.3. H a trait à l'halloysite, 600: la température de traitement et nN: HCl de normalité n. A titre d'exemple, H600-5N indique une halloysite traitée à 600 °C et mise en contact avec une solution de HCl 5 N.

Tableau II.3: Conditions opératoires lors de la préparation des échantillons

Echantillons	Masse (g)	Rapport Solide/Solution	Température solution (°C)	Agitation (h)	Concentration HCl (N)	Perte de masse (%)
H600-0N	45	-	-	-	-	-
H600-0,5N	45	1/25	70	4	0,5	22,1
H600-3N	45	1/25	70	4	3	40,4
H600-5N	45	1/25	70	4	5	41,6
H600-7N	45	1/25	70	4	7	41,7

Après traitement thermique et activation acide, on obtient une poudre fine occupant un grand volume, comparé à la poudre calcinée. La blancheur de cette poudre augmente avec l'acidité de la solution. La perte de masse croît également de façon significative jusqu'à une concentration 3 N, au-delà, elle reste plus ou moins constante, autour de 41%. Grâce à la technique ICP-AES (Spectroscopie d'Emission Atomique Inductivement Couplée de Plasma), nous avons suivi l'évolution de la composition chimique de chacun des échantillons. Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous (Tableau II.4).

Tableau II.4: Evolution de la composition chimique des différents échantillons modifiés

Echantillons	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	Rapport molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃
H600-0N	44,71	39,69	0,65	0,45	0,32	0,05	2,01	0,34	1,92
H600-0,5N	57,31	26,46	0,26	0,43	0,17	0,02	1,09	0,11	3,68
H600-3N	72,2	5,15	0,12	0,16	0,12	0,01	0,82	0,25	23,83
H600-5N	73,03	4,59	0,03	0,09	0,30	0,003	0,05	0,16	27,11
H600-7N	73,28	4,49	0,02	0,08	0,26	0,002	0,03	0,14	27,75

Nous remarquons que le traitement acide entraîne une augmentation de la teneur en SiO₂ au détriment de celle de Al₂O₃. Il existe, ainsi, une lixiviation des ions aluminium au fur et à mesure que l'acidité de la solution augmente. La désalumination provoque une augmentation du rapport SiO₂/Al₂O₃, passant, ainsi, de 1,92 à 27,75. La composition chimique change considérablement jusqu'à une concentration 3 N, laquelle est à corrélérer avec la perte de masse. La lixiviation réduit également la teneur en impuretés, telles que CaO, MnO et Fe₂O₃. A titre d'illustration, elle passe de 0,45 à 0,09% pour l'oxyde ferrique.

II.3.2. Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission

Les échantillons ont été observés sous un Microscope Electronique à Transmission de type JEOL 2100. Au préalable, les échantillons sont dispersés par ultrasons dans l'éthanol durant 5 minutes. L'agrandissement des différents clichés varie de 8000 à 500000. Les images de H600-0N et H600-5N sont représentées sur les figures II.11 et II.12.

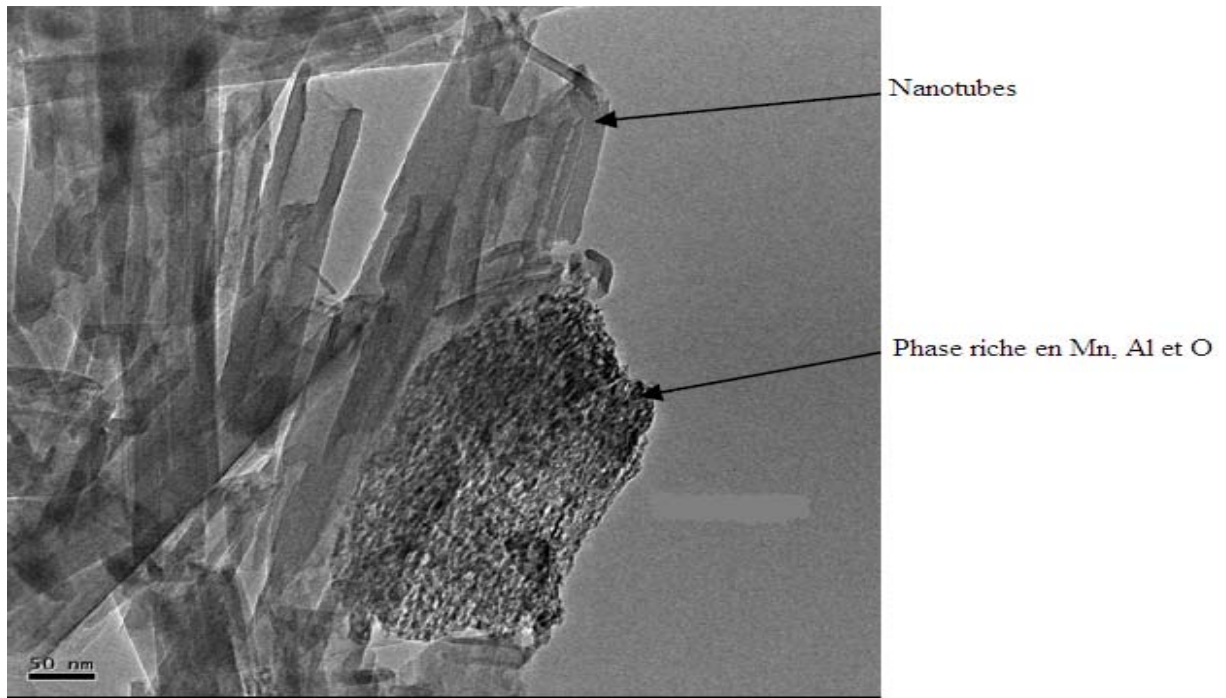


Figure II.11: Image MET de H600-0N

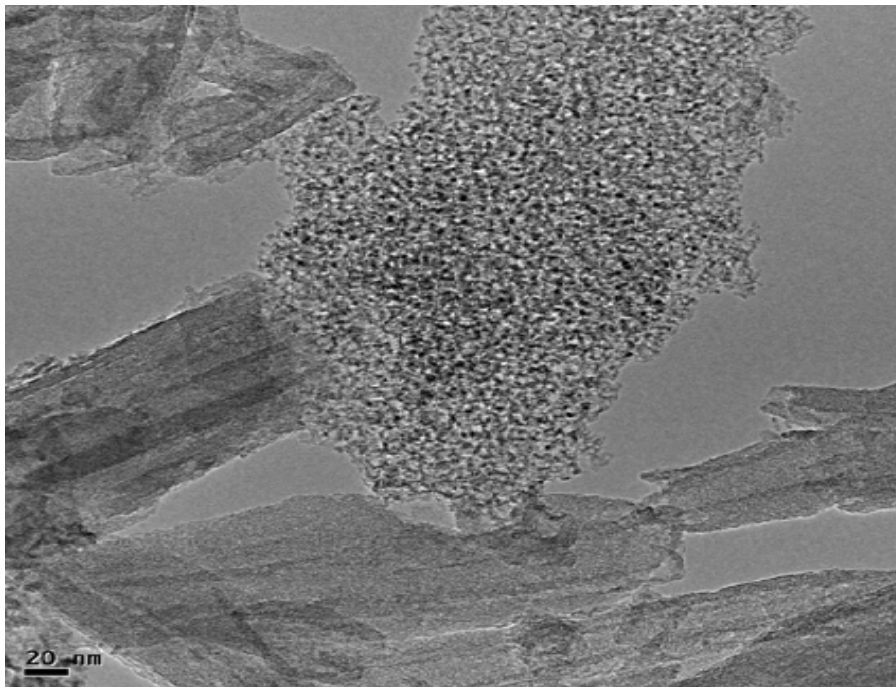


Figure II.12: Image MET de H600-5N

Dans le cas de l'halloysite traitée à 600 °C (Figure II.11), on observe des nanotubes riches en Si, Al et O. Leur section externe varie de 30 à 180 nm. Leur cœur varie de 10 à 30 nm de diamètre. Une phase riche en Mn, Al et O est également à signaler. Cette phase est composée de petites plaquettes agglomérées de l'ordre de 10 nm de diamètre. D'autre part, le traitement à 600 °C de l'argile ne détruit pas sa morphologie tubulaire, quoique l'espace interfeuillelet n'est pas simple à mettre en évidence. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les feuillettes se détruisent immédiatement sous le faisceau d'électrons.

Le traitement avec une solution HCl 5N (H600-5N, Figure II.12) aboutit également à une morphologie tubulaire, quoiqu'il s'agit de nanotubes abîmés. Le phénomène de déshydroxylation associé à la lixiviation des ions Al^{3+} altère la morphologie tubulaire des halloysites.

II.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure II.13. Comparativement au matériau de départ, des changements structuraux importants ont été obtenus après modification thermique (H600-0N). Une structure pratiquement amorphe a été obtenue pour ce dernier échantillon. Cette amorphisation est due à la déshydroxylation de l'halloysite, suite au départ des -OH associés à la structure. Une comparaison entre les échantillons H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N met en évidence une large bande, centrée autour de 25°. L'intensité de cette bande augmente avec la concentration de HCl. Elle est vraisemblablement due à l'amorphisation progressive de la structure. Un pic à 23,5°, correspondant à une distance interréticulaire de 4,4 Å, est présent pour l'ensemble des échantillons. Ceci signifie que les différentes structures maintiennent leur morphologie tubulaire. Ce résultat confirme celui obtenu par Microscopie Electronique à Transmission.

En première approximation, on observe une augmentation de l'intensité du pic à 29° ($d=3,58$ Å) au fur et à mesure que la concentration de HCl croît. Elle correspondrait à la réflexion du plan réticulaire occupé par les siliciums. Il est généralement établi que le traitement acide attaque principalement la couche octaédrique dont les centres sont occupés par Al^{3+} ; la couche tétraédrique constituée de SiO_4 étant préservée. Un résultat identique a été trouvé dans le cas d'une kaolinite calcinée à 600 °C et traitée par H_2SO_4 [15]. La présence d'un pic fin à 3,58 Å avec une largeur à mi-hauteur faible s'explique par le fait qu'une halloysite traitée thermiquement et chimiquement ne se comporte plus comme un minéral argileux: la structure est déshydroxylée et devient très désordonnée.

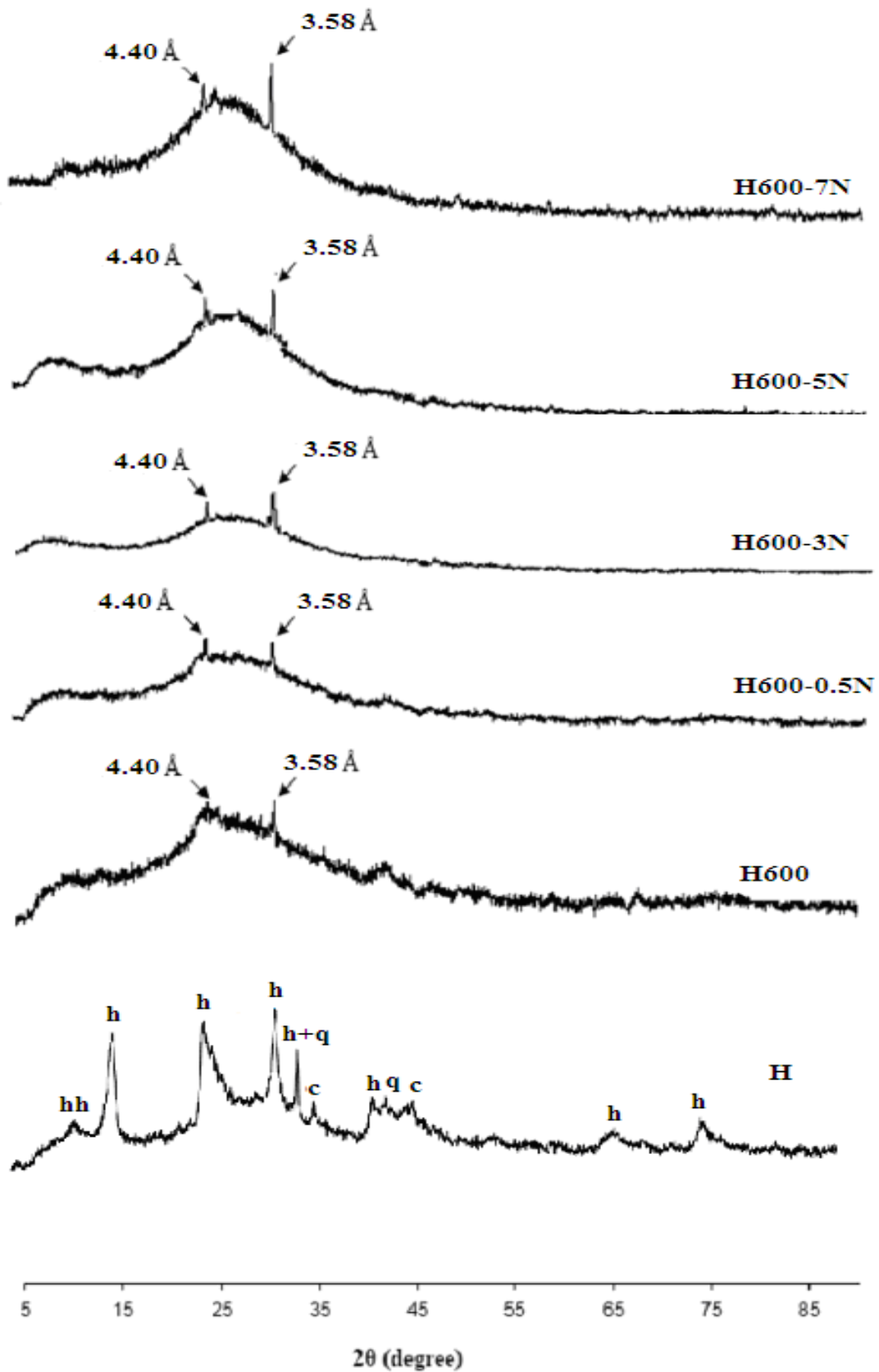


Figure II.13: Diffractogrammes des halloysites modifiées. hh: halloysite hydratée; h: halloysite; c: calcite; q: quartz.

II.3.4. Caractérisation par FTIR

Les spectres FTIR de l'halloysite brute et modifiée sont représentés sur la Figure II.14. L'indexation des bandes du matériau de départ, H, a été discutée précédemment (§. II.2.5.) ainsi que dans une publication [16].

Des changements significatifs se produisent pour H600-0N. Les bandes à 3704 et 3632 cm^{-1} disparaissent, indiquant un dégagement des OH radicalaires, en raison de la déshydroxylation de l'halloysite [17]. La bande à 922 cm^{-1} , correspondant à Al-O-H, disparaît, indiquant que les groupes aluminol sont concernés par la déshydroxylation.

Après traitement thermique et activation acide, une large bande dans la gamme 3700-3100 cm^{-1} apparaît. Cette bande devient intense pour H600-5N, avec un maximum situé à 3429 cm^{-1} . Abdullayev et al. [18] ont montré qu'elle est due à la formation de nanoparticules de silice. La disparition de la bande à 1115 cm^{-1} , correspondant au mode d'élongation de Si-O apical, montre que l'oxygène, qui relie le silicium à l'aluminium de la couche octaédrique, est perturbé par l'attaque acide. La DRX a également établi que le traitement acide attaque principalement la couche octaédrique dont les centres sont occupés par Al^{3+} . L'élargissement de la bande à 1042 cm^{-1} (vibration d'élongation Si-O-Si), avec un maximum à 1077 cm^{-1} pour H600-5N, indiquerait une amorphisation de la structure.

La disparition des bandes à 682 cm^{-1} (Si-O-Al) et 760 cm^{-1} (élongation perpendiculaire de Si-O-Al), et le déplacement de la bande à 794 cm^{-1} (élongation symétrique de Si-O-Si, à l'origine à 780 cm^{-1} pour l'halloysite brute), indiquent la formation de silice amorphe [19] et la dépopulation de la couche octaédrique, à la suite de la dissolution de l'alumine [18].

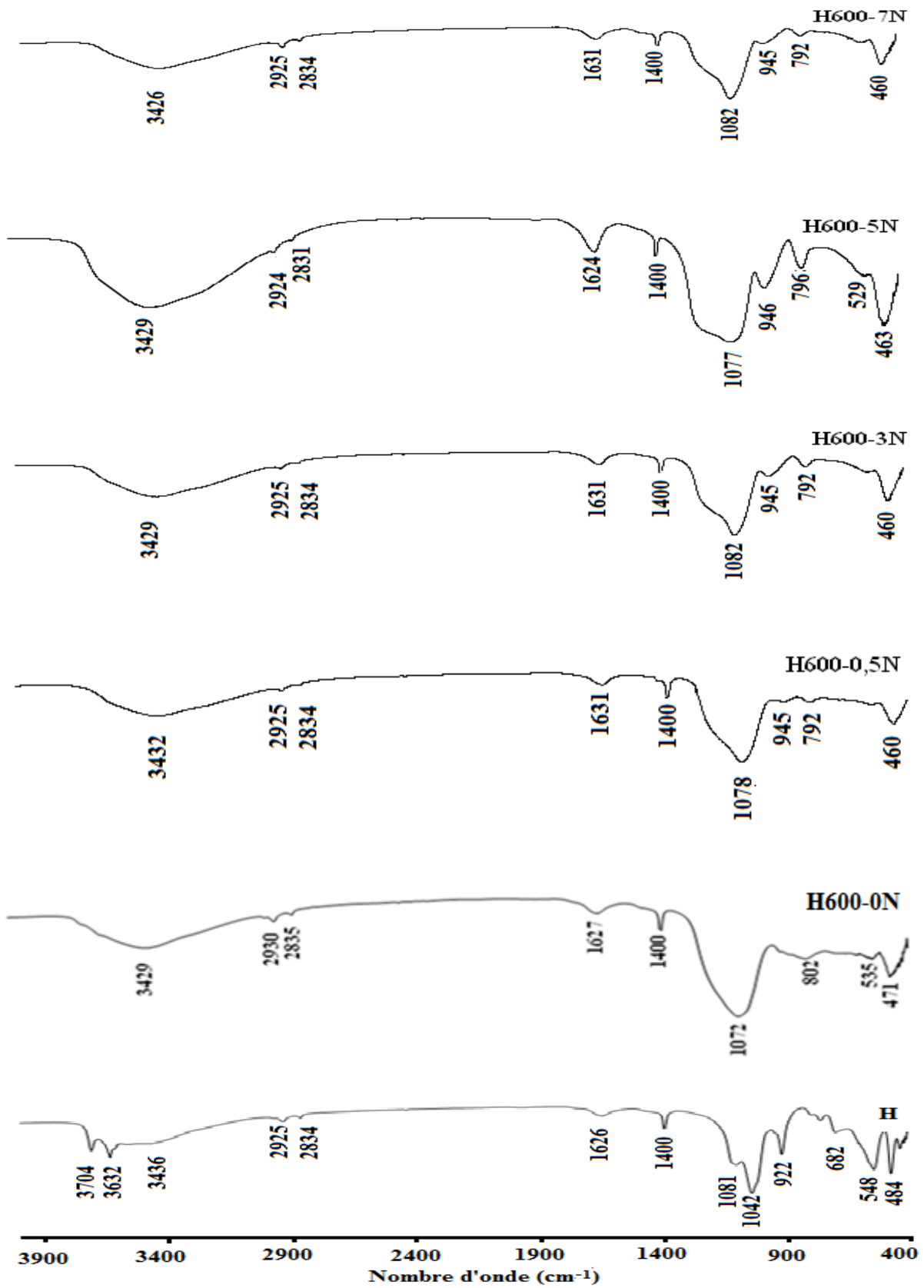


Figure II.14: Spectres FTIR des solides halloysitiques

II.3.5. Caractérisation texturale

II.3.5.1. Isothermes d'adsorption d'azote

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique ASAP 2010 de la société Micromeritics, Norcross, GA, USA. Les isothermes d'adsorption d'azote par l'halloysite traitée thermiquement à 600 °C et chimiquement par HCl à différentes concentrations sont représentées en coordonnées volume adsorbé (cm^3/g STP) = f (pression d'équilibre), sur les figures II.15 à II.17.

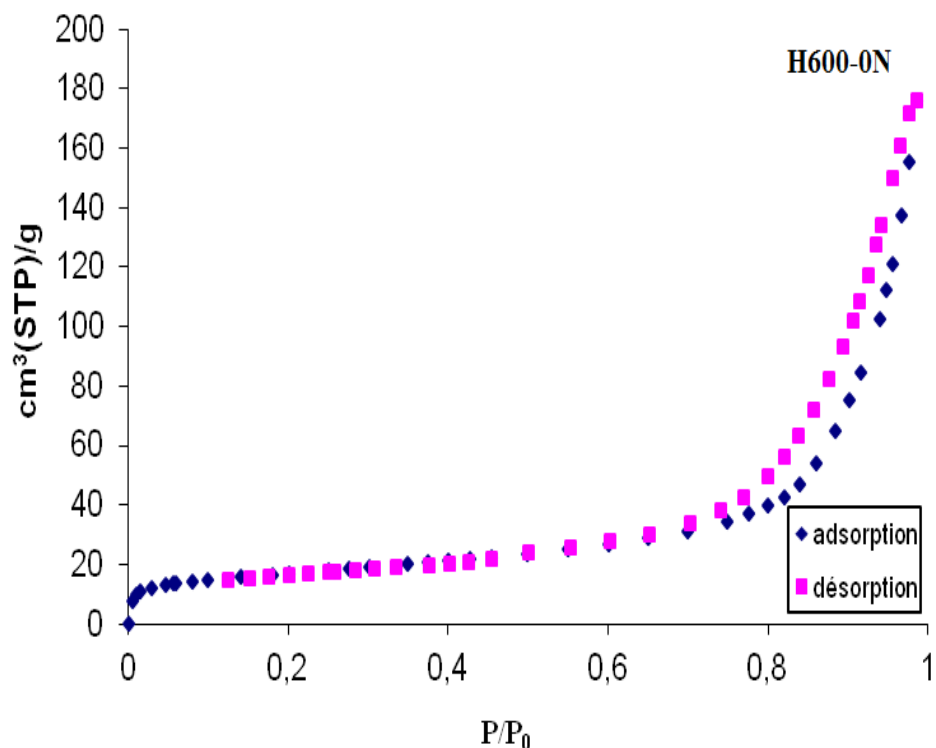


Figure II.15: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H600-0N.

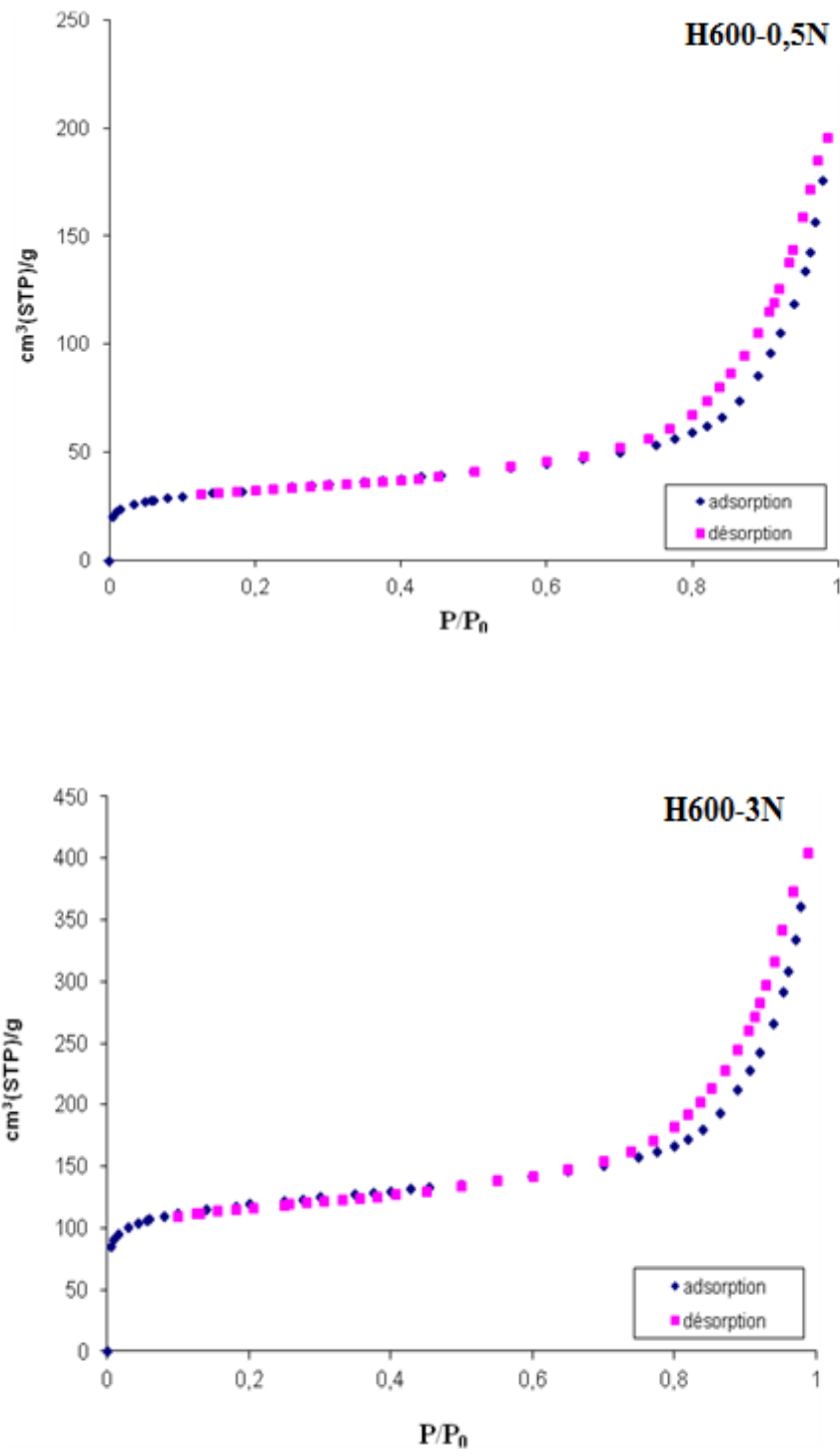


Figure II.16: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H600-0,5N et H600-3N.

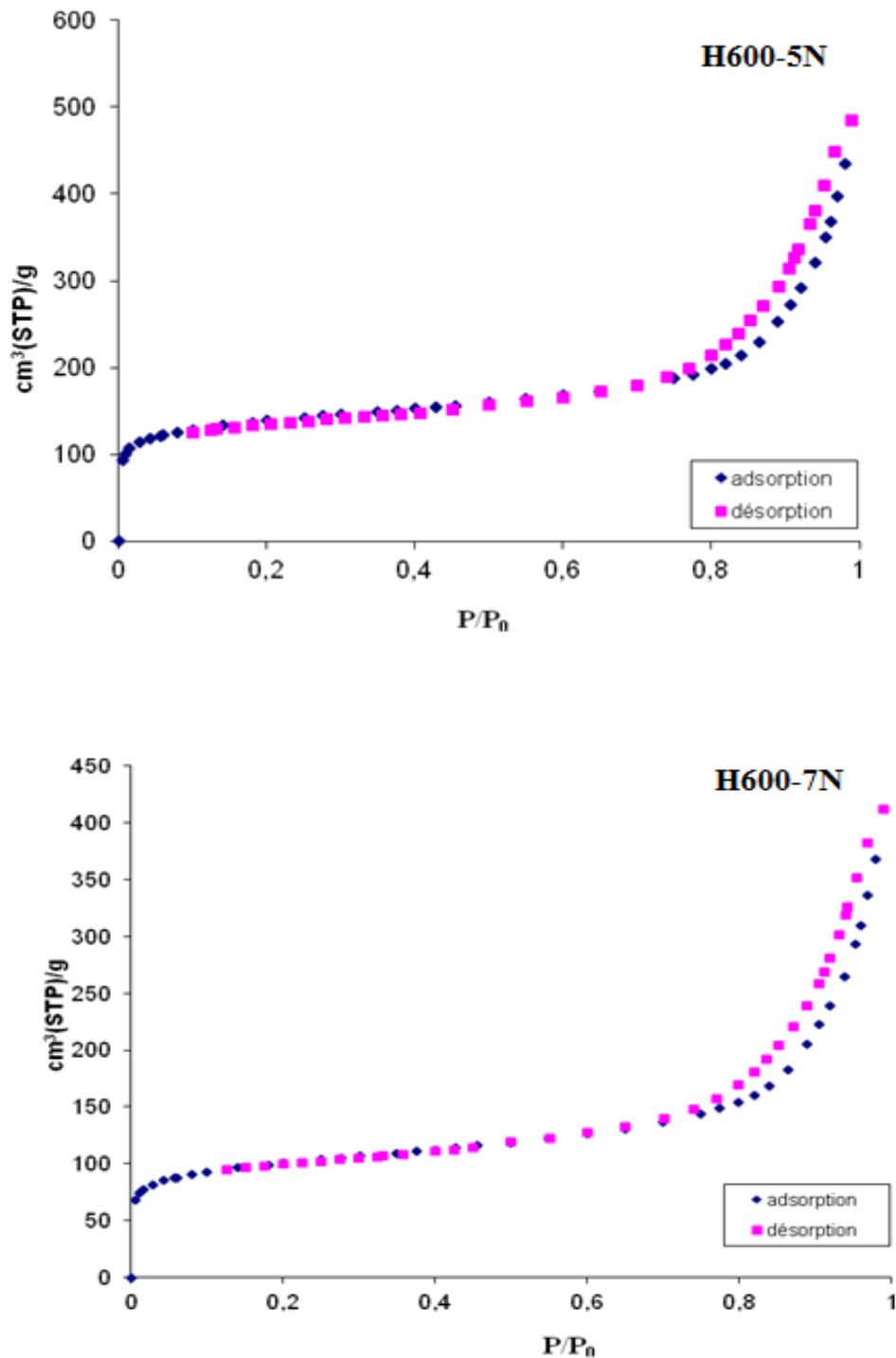


Figure II.17: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H600-5N et H600-7N.

Pour les cinq isothermes d'adsorption-désorption, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait, les solides halloysitiques présentent une structure mésoporeuse.

En vue d'établir une comparaison entre les différents échantillons, nous avons regroupé les isothermes d'adsorption sur la figure II.18.

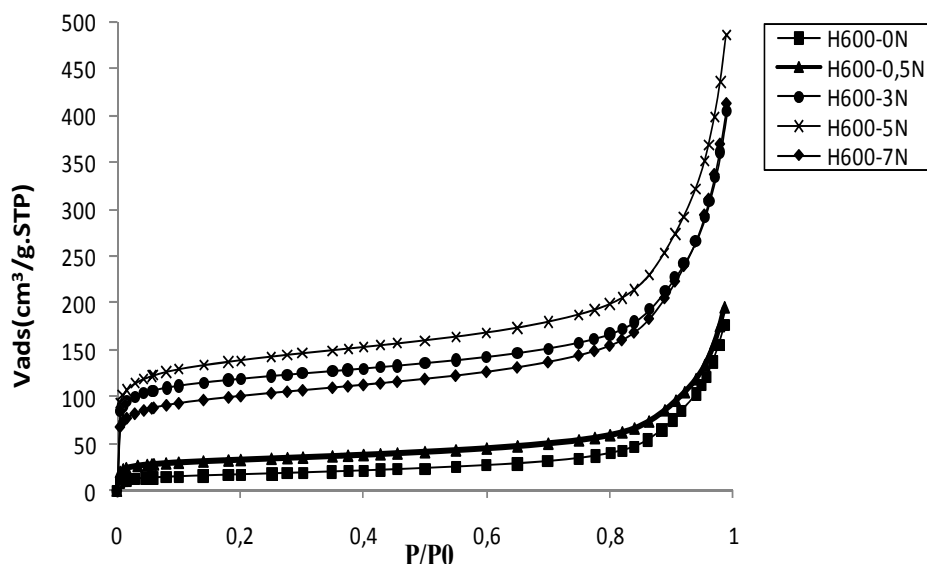


Figure II.18: Affinité d'adsorption d'azote par les solides halloysitiques.

La figure II.18 montre que la quantité d'azote adsorbée par H600-0N et H600-0,5N est faible par rapport à H600-3N et H600-5N. En revanche, la capacité de rétention a légèrement chuté pour H600-7N. La séquence se présente comme suit:

$$\text{H600-5N} > \text{H600-3N} > \text{H600-7N} > \text{H600-0,5N} > \text{H600-0N}.$$

Globalement, l'adsorption de N_2 augmente au fur et à mesure que les cations Al^{+3} sont extraits de la charpente halloysitique. L'exception H600-7N s'expliquerait par la forte concentration de HCl utilisée, soit 7 N.

II.3.5.2. Aires spécifique, externe et interne

Les résultats relatifs aux calculs de la surface spécifique d'après BET, des aires externe et interne sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau II.5: Aire spécifique et aires externe et interne.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	Aire de la surface externe S_{ext} (m^2/g)	$\frac{S_{\text{ext}}^{\text{H600-nN}}}{S_{\text{ext}}^{\text{H600-0N}}}$	Aire de la surface interne S_{int} (m^2/g)	$\frac{S_{\text{int}}^{\text{H600-nN}}}{S_{\text{int}}^{\text{H600-0N}}}$	Coefficient de détermination (R^2)
H600-0N	60,5	48,9	1,0	11,6	1,0	1
H600-0,5N	115,4	62,1	1,3	53,3	4,6	0,9997
H600-3N	434,0	116,7	2,4	317,3	27,4	0,9996
H600-5N	503,3	146,3	3,0	357,0	30,8	0,9997
H600-7N	364,0	134,2	2,7	229,8	19,8	0,9998

Dans le cas d'une halloysite calcinée à 600 °C, donc déshydroxylée, non traitée chimiquement (H600-0N), la surface spécifique n'est que 60,5 m^2/g . Le traitement avec HCl augmente graduellement la surface jusqu'à 5 N, conduisant à un maximum de 503 m^2/g (H600-5N), soit un ratio de 8,3. Cette augmentation est accompagnée par celle des surfaces interne et externe, dans un rapport de 30,8 et 3, respectivement. Ceci montre que le phénomène de lixiviation augmente essentiellement la surface interne du matériau.

L'activation chimique extrait les cations Al^{3+} de la couche octaédrique, détruit des fragments de feuillets, occasionne la formation de "trous" dans la matrice halloysitique et assure l'accessibilité de la surface interne.

La diminution de la surface de H600-7N de 503 à 364 m^2/g associée à celle du rapport surface interne/ S_{BET} , de 30,8 à 19,8, pourrait s'expliquer par un effondrement de la structure accompagné par celui de la surface interne.

II.3.5.3. Caractérisation par la méthode BJH

La distribution de la taille des pores a été déterminée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.) qui est appliquée dans le cas des solides mésoporeux, à l'instar des solides halloysitiques. Les résultats sont illustrés sur les figures II.19-21.

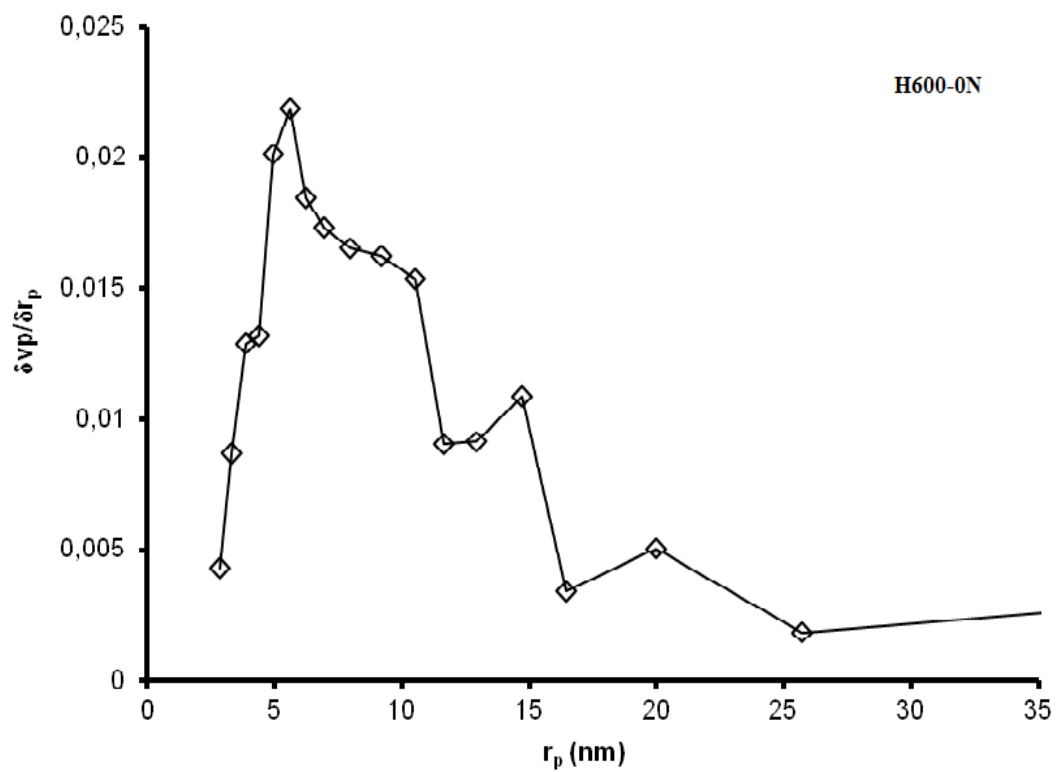


Figure II.19: Distribution des pores de H600-0N selon la méthode BJH

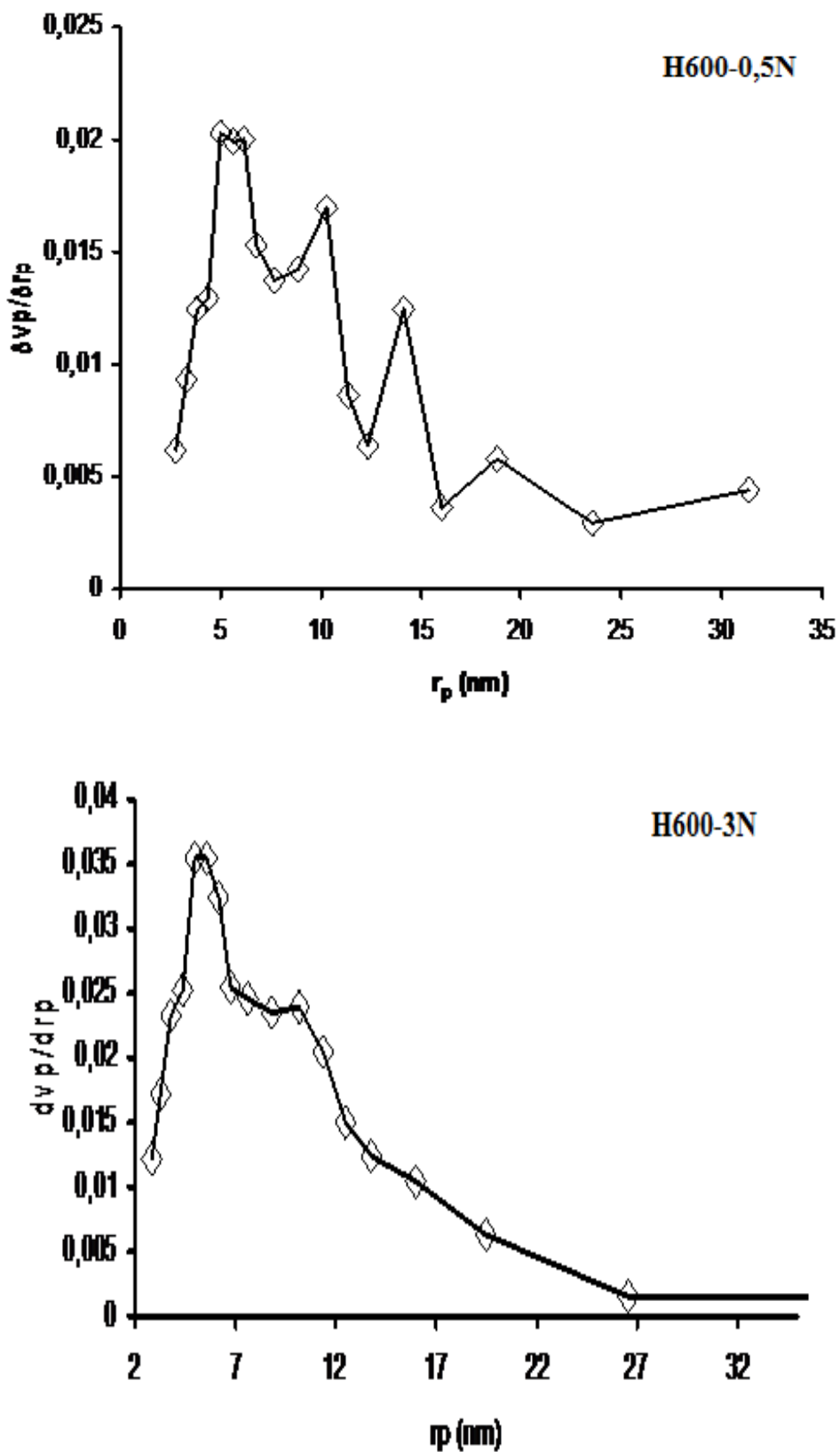


Figure II.20: Distribution des pores de H600-0,5N et H600-3N selon la méthode BJH

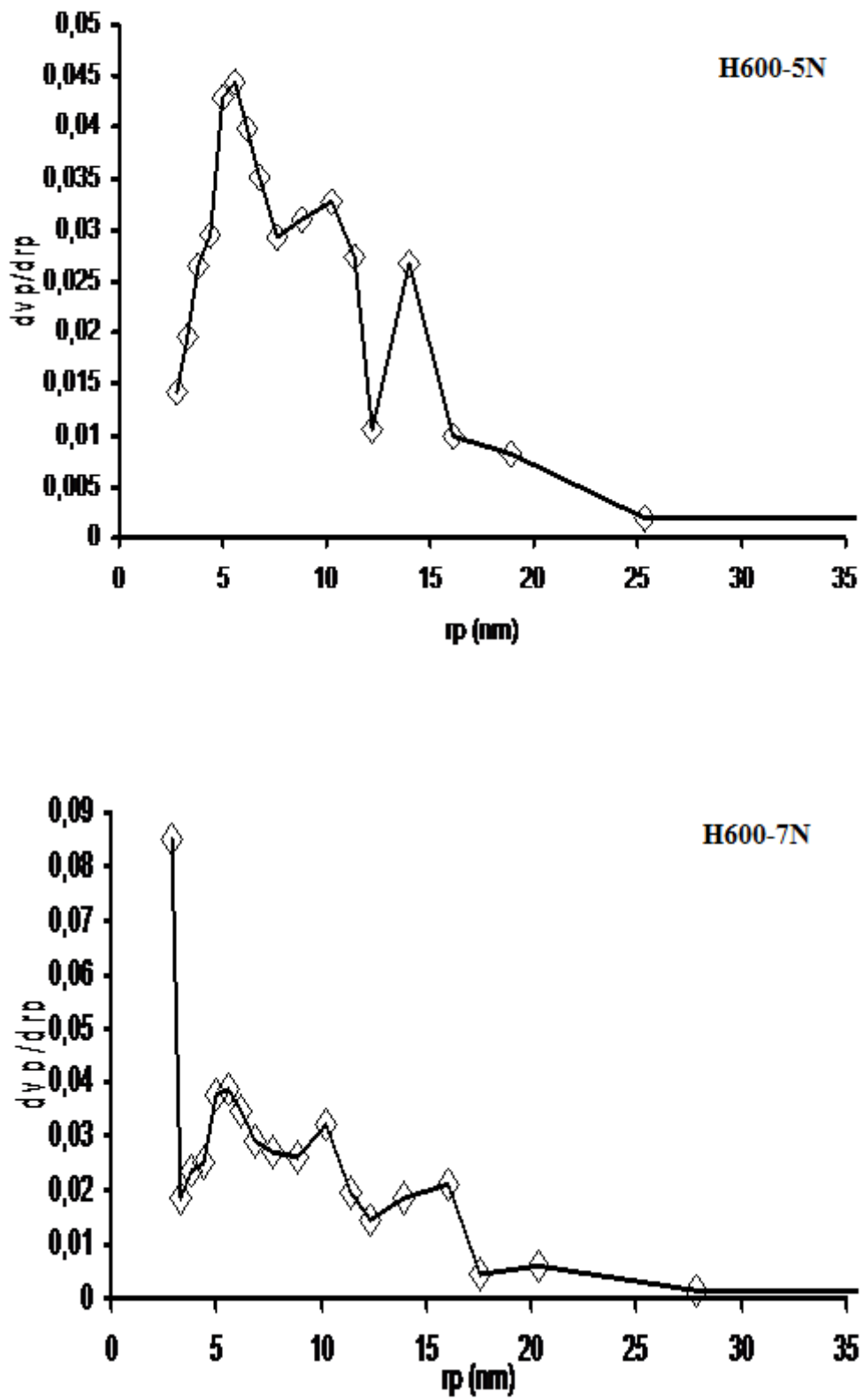


Figure II.21: Distribution des pores de H600-5N et H600-7N selon la méthode BJH

La distribution de la taille des pores diffère selon l'échantillon considéré. Dans le cas de H600-0N, la distribution est multimodale. Chaque mode correspond à un maximum de la courbe. L'intensité de ces maximums est inégalement répartie. La valeur maximale est obtenue pour un rayon de pores de 5,61 nm. Ceci confirme à nouveau le caractère mésoporeux de l'halloysite déshydroxylée. Afin de comparer les différents matériaux, nous avons regroupé les diagrammes sur la figure II.22.

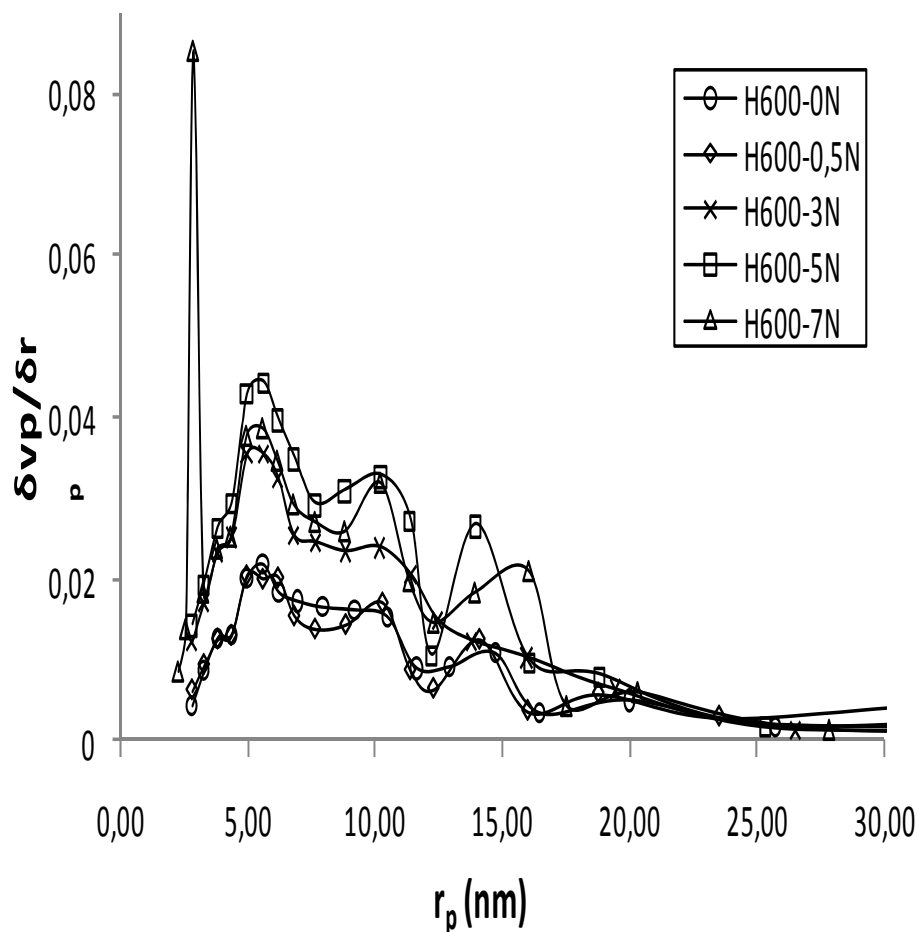


Figure II.22: Distribution de pores des halloysites modifiées d'après BJH

Pour l'ensemble des échantillons, la distribution est multimodale et, donc, hétérogène. Pour l'échantillon H600-5N, soit celui ayant la plus grande surface spécifique, la courbe présente trois modes très distincts centrés autour de rayons de pores de 5,6, 10,2 et 14 nm. Ceci prouve que le traitement avec HCl 5 N conduit à la formation d'une porosité régulière à l'intérieur de la matrice halloysitique, quoique hétérogène.

Nous avons regroupé dans le Tableau II.6 les propriétés texturales des halloysites modifiées : soit le volume total et le rayon moyen des pores, ainsi que le volume des micropores, déterminé par la méthode de De Boer, appelée aussi méthode t [20]. Cette dernière est particulièrement intéressante pour discriminer dans les volumes d'azote adsorbés la part correspondant à l'adsorption à l'intérieur des micropores. L'aire de la surface externe des particules halloysitiques peut également être déterminée (§. Tableau II.5). La méthode t a été appliquée avec succès dans le cas des argiles de type 1 :1 traitées thermiquement et chimiquement [21]. Le volume des mésopores est calculé en soustrayant le volume des micropores de celui total.

Tableau II.6: Propriétés texturales des halloysites modifiées

Echantillon	Volume total des pores (cm ³ /g)	Volume des micropores (cm ³ /g)	$\frac{Volume\text{Micropores}}{Volume\text{Total}}$ (%)	Volume des mésopores (cm ³ /g)	Rayon moyen des pores (nm)
H600-0N	0,273	0,005	1,8	0,268	18,12
H600-0,5N	0,302	0,023	7,6	0,279	18,13
H600-3N	0,625	0,134	21,4	0,491	19,13
H600-5N	0,750	0,152	20,3	0,597	19,00
H600-7N	0,637	0,097	15,2	0,540	16,61

Dans le cas de H600-0N, le volume des micropores est négligeable. Le volume total est représenté principalement par des mésopores. Une microporosité se développe au fur et à mesure du traitement par HCl, atteignant toutefois un maximum d'environ 21%. Pour une concentration 7 N, la microporosité chute à 15%. Ceci montre que la structure de la matrice halloysitique est sensible à l'égard des très fortes concentrations d'acide chlorhydrique. Cet endommagement est également conforté par la diminution du volume total de H600-7N, soit 0,637 en contrepartie des 0,750 cm³/g de H600-5N. Cette détérioration s'expliquerait par un affaissement de la charpente, vraisemblablement dû à l'extraction intensive des cations Al³⁺ des couches octaédriques.

II.3.6. Enthalpie libre de la phase adsorbée

La mesure quantitative de l'affinité peut être représentée par la décroissance du potentiel chimique, au fur et à mesure qu'un gaz est transféré, de façon réversible et isotherme, de la phase gazeuse, sous une pression standard P_0 , vers une quantité infinie du mélange adsorbat – adsorbant, sous une pression d'équilibre P . En supposant que la phase gazeuse se comporte comme un gaz idéal, la variation du potentiel chimique est calculée par la formule suivante:

$$\Delta G = \Delta \mu = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.2})$$

Les courbes représentant la variation de $-\Delta G$ en fonction de la quantité de N_2 adsorbée, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction du traitement thermique et chimique (Figure II.23).

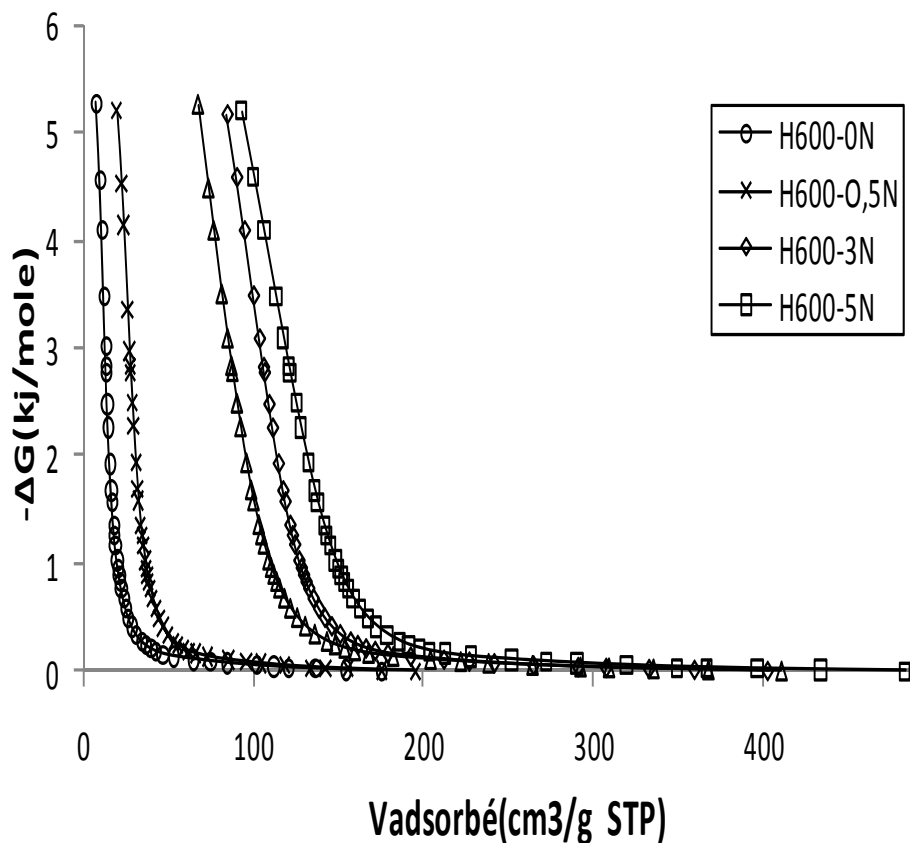


Figure II.23: Evolution de l'enthalpie libre des solides halloysitiques.

H600-5N manifeste la plus grande affinité d'adsorption d'azote, à l'opposé de H600-0N. Pour l'ensemble des échantillons considérés, l'affinité évolue selon la séquence suivante:

$$H600-5N > H600-3N > H600-7N \gg H600-0,5N > H600-0N.$$

L'affinité relativement moyenne de H600-7N a été expliquée tout au long de ce chapitre à travers l'évolution des propriétés texturales telles que l'aire spécifique, la distribution de la taille des pores par la méthode B.J.H., les différents types de volume: microporeux, mésoporeux...

II.3.7. Chaleur isostérique

La chaleur isostérique d'adsorption, Q_{st} , est la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole d'azote par gramme de matériau. Elle est calculée par la relation de Clausius-Clapeyron, où $\Delta H_{ads} = -Q_{st}$:

$$\left(\frac{\partial \ln C_e}{\partial T} \right)_{Q_e} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (II.3)$$

Expérimentalement et d'après l'équation de Dubinin-Radushkevich [22]:

$$\ln V = - \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_s}{P} \right) + \ln V_o \quad (II.4)$$

On trace la courbe $\ln V$ en fonction de $\ln^2(P_s/P)$. La courbe présente une partie linéaire. On détermine la valeur de βE_o à partir de la pente $a = - \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2$, puis on déduit la quantité de chaleur, Q_{st} , de telle façon que :

$$Q_{st} = \beta E_o + \Delta H_L \quad (II.5)$$

avec :

ΔH_L : Enthalpie de liquéfaction de l'azote ($\Delta H_L = 5,58$ kJ/mol à 77 K)

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau II.7 ci-dessous.

Tableau II.7: Chaleur isostérique d'adsorption de N₂ d'après l'équation de D.R.

Echantillon	Equation linéaire	Q _{st} (kJ/mol)	Coefficient de détermination (R ²)
H600-0N	Y = -0,1417 X+2,85	7,28	0,9904
H600-0,5N	Y = 0,017X+3,47	10,49	0,9988
H600-3N	Y = -0,012 X +4,76	11,43	0,9988
H600-5N	Y = -0,0132x + 4,91	11,19	0,9982
H600-7N	Y = -0,013 X +4,57	11,19	0,9957

La chaleur isostérique de l'halloysite traitée à 600 °C, H600-0N, est relativement faible par rapport aux autres échantillons. Pour ces derniers, elle reste relativement constante, fluctuant entre 10,5 et 11,4 kJ/mol. Ainsi, dans le cas des halloysites déshydroxylées, l'interaction site d'adsorption-adsorbat n'est vraisemblablement pas affectée par le traitement chimique. D'autres causes pourraient être à l'origine de la plus grande capacité d'adsorption d'azote, manifestée par H600-3N et surtout H600-5N. Ce sont les profondes modifications des propriétés structurale, morphologique et texturale subies par les solides halloysitiques, tout au long de l'activation chimique.

II.4. CONCLUSION

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de l'argile de Djebel Debbagh. L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a révélé que ce matériau est constitué principalement d'halloysite qui se présente sous forme de tubes, orientés aléatoirement, de 2,5 μm de longueur et 0,1 μm de diamètre. La morphologie et la taille des cristallites ont été mises en évidence grâce à la microscopie électronique à balayage. La détermination de la capacité d'échange cationique, par dosage conductimétrique, a abouti à une C.E.C. de 19,2 méq/100 g d'halloysite. L'analyse granulométrique déterminée par diffraction laser a mis en évidence une distribution hétérogène, dans le cas de l'halloysite non traitée. Le potentiel zêta varie considérablement en fonction du pH de la solution. La courbe de tendance est de forme logarithmique avec un point isoélectrique à peu près égal à 2,5.

L'halloysite traitée thermiquement à 600 °C et chimiquement avec HCl, à différentes concentrations, subit de profondes modifications physicochimiques. Le traitement acide entraîne une augmentation de la teneur en SiO_2 au détriment de celle de Al_2O_3 . Il existe ainsi une lixiviation des ions aluminium au fur et à mesure que l'acidité de la solution augmente, et ce jusqu'à 7 N. La désalumination provoque une augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, passant ainsi de 1,92 à 27,75. Dans le cas de l'halloysite traitée à 600 °C (H600-0N), on observe des nanotubes riches en Si, Al et O. Le solide H600-5N présente également une morphologie tubulaire, quoiqu'il s'agit de nanotubes abîmés.

Les diffractogrammes des échantillons H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N mettent en évidence une large bande, centrée autour de 25°. L'intensité de cette bande augmente avec la concentration de HCl. Elle est vraisemblablement due à l'amorphisation progressive de la structure. Un pic à 23,5°, correspondant à une distance interréticulaire de 4,4 Å, est présent pour l'ensemble des échantillons. Ceci signifie que les différentes structures maintiennent leur morphologie tubulaire. Ce résultat confirme celui obtenu par Microscopie Electronique à Transmission.

La caractérisation par FTIR montre que les bandes caractéristiques de l'halloysite disparaissent après traitement thermique et chimique, avec formation de silice amorphe et dépopulation de la couche octaédrique, à la suite de la dissolution de l'alumine.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait, les solides halloysitiques présentent une structure mésoporeuse. La capacité de rétention évolue selon la séquence:

$$H600-5N > H600-3N > H600-7N > H600-0,5N > H600-0N.$$

La surface spécifique de H600-0N n'est que 60,5 m²/g. Le traitement avec HCl augmente graduellement la surface jusqu'à 5 N, conduisant à un maximum de 503 m²/g (H600-5N), soit un ratio de 8,3. Cette augmentation est accompagnée par celle des surfaces interne et externe, dans un rapport de 30,8 et 3, respectivement. Ceci montre que le phénomène de lixiviation augmente essentiellement la surface interne du matériau.

Pour l'ensemble des échantillons, la distribution de la taille des pores est multimodale. Dans le cas de H600-5N, la courbe présente trois modes très distincts centrés autour de rayons de pores de 5,6, 10,2 et 14 nm. Ceci prouve que le traitement avec HCl 5 N conduit à la formation d'une porosité régulière à l'intérieur de la matrice halloysitique, quoique hétérogène. Une microporosité se développe au fur et à mesure du traitement acide, atteignant un maximum de 21%.

La chaleur isostérique de H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N reste relativement constante, fluctuant entre 10,5 et 11,4 kJ/mol. Ainsi, dans le cas des halloysites déshydroxylées, l'interaction site d'adsorption-adsorbat n'est vraisemblablement pas affectée par le traitement chimique. D'autres causes pourraient être à l'origine de la plus grande capacité d'adsorption d'azote, manifestée par H600-5N. Ceux sont les profondes modifications des propriétés structurale, morphologique et texturale subies par les solides halloysitiques, tout au long de l'activation chimique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Senoussi, H. Osmani, C. Courtois, M. H. Bourahli, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.12.001>.
- [2] C. Renac, F. Assassi, *Sedimentary Geology* 217 (2009) 140–153.
- [3] S. Shoval, S. Yariv, K.H. Michaelian, I. Lapidés, M. Boudeuille, G. Panczer, J. *Colloid Interface Sci* 212 (1999) 523.
- [4] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, *J. Colloid Interface Sci* 226 (2000) 318.
- [5] G. Tari, I. Bobos, C.S.F. Gomes, J. M. F. Ferreira, *J. Colloid Interface Sci* 210 (1999) 360.
- [6] V. Luca, S. Thomson, *J. Mater. Chem* 10 (2000) 2121.
- [7] Y. Deng, G. N. White, J. B. Dixon, *J. Colloid Interface Sci* 250 (2002) 379-393.
- [8] M.J. Wilson, *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [9] S.R. Levis, P.B. Deasy, *Int. J. Pharm* 243 (2002) 125.
- [10] S.Y. Lee, S.J. Kim, *J. Appli Clay Sci* 22 (2002) 55.
- [11] M. Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, *Micropor. Mesopor. Mater* 83 (2005) 51.
- [12] C. Appel, L.Q. Ma, R.D. Rhue, E. Kennelley, *Geoderma* 113 (2003) 77.
- [13] Y. Hu, H. Jiang, D. Wang, *Miner. Eng* 16 (2003) 1221.
- [14] I. Heidmann, I. Christl, C. Leu, R. Kretzschmar, *J. Colloid Interface Sci* 282 (2005) 270.

- [15] K. Okada, A. Shimai, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori, J.D. MacKenzie, *Micropor. Mesopor. Mater* 21 (1998) 289-296.
- [16] S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, *Appl. Clay Sci.* 44 (2009) 230–236.
- [17] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Gener-Batonneau, A. Khelifa, *Micropor. Mesopor. Mater.* 158 (2012) 47–54.
- [18] E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, Y. Lvov, *ACS Nano* 6 (2012) 7216–7226.
- [19] J.P. Nguetnkam, R. Kamga, F. Villieras, G.E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, J. Yvon, *J. Colloid Interface Sci.* 289 (2005).
- [20] J.H. De Boer, B.C. Lippens, *J. Catalyse* 4 (1965) 319.
- [21] C. Volzone, J. Ortiga, *J. Appl Clay Sci* 32 (2006) 87–93.
- [22] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, (1982) 104–115.

CHAPITRE III

ELIMINATION DE VERT MALACHITE ET ROUGE CONGO EN MODE MONOSOLUTE PAR DES HALLOYSITES MODIFIEES

III.1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser les halloysites brute et traitées thermiquement et chimiquement, en vue d'éliminer le vert malachite et rouge Congo à partir de phase aqueuse. Différents paramètres sont considérés, tels que le pH, la concentration solide/solution, la concentration de la solution, la température et l'effet de sels. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption, une étude thermodynamique et une régénération à différents cycles.

III.2. ELIMINATION DES COLORANTS

III.2.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution du colorant, à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. A l'issue de l'équilibre, la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

Différents paramètres ont été considérés : pH, ratio solide/solution, temps de contact et température du bain. Le tableau III.1a regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{III.1})$$

Où C_i : Concentration initiale de colorant (mg/L)

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg/L)

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, avec:

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Tableau III.1a: Conditions opératoires considérées

1 / Concentration solide/solution					
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)	
120	80	1 2 3 5	6	25	
2 / pH					
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)	
120	80	1	3 4,9 7,1 9	25	
3 / Cinétique					
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)	
1	80	1	6	25	
3					
5					
10				40	
20					
40					
60					55
120					
240					
4 / Isothermes d'adsorption					
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)	
120	40 60 80 100 150 200 300 400	1	6	25 40 55	
Les adsorbants sont :					
Halloysite brute : H					
Halloysite traitée à 600 °C : H600-0N					
Halloysites traitées à 600 °C et chimiquement avec HCl à différentes concentrations:					
0,5N : H600-0,5N ; 3N : H600-3N ; 5N : H600-5N ; 7N : H600-7N.					

Nous avons également étudié l'effet de sel, la désorption et la régénération. Les conditions figurent dans le tableau III.1b.

Tableau III.1b: Les conditions opératoires

1 / Effet de concentration de sel				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de sel (mol/L)	pH de la solution	Sel
120	80	0,01 0,02 0,04 0,06 0,08 0,1	6	NaCl CaCl ₂ Na ₂ HPO ₄
2 / Effet de sel sur l'isotherme d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de sel (mol/L)	pH de la solution	Sel
120	40 60 80 100 150 200 300 400	0,01	6	NaCl
3/Désorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
240	400	Méthanol Ethanol Acétone Chloroforme Eau Eau+ méthanol	6	25 55
4/ Régénération				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Solvant	Nombre de cycles	Température (°C)
240	400	Méthanol	1 2 3 4 5	55 25
Les adsorbants sont : H600-0,5N et H600-5N.				

III.2.2. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de vert malachite et rouge Congo, un balayage entre 400 et 750 nm est nécessaire, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. Les spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur les figures III.1 et III.2.

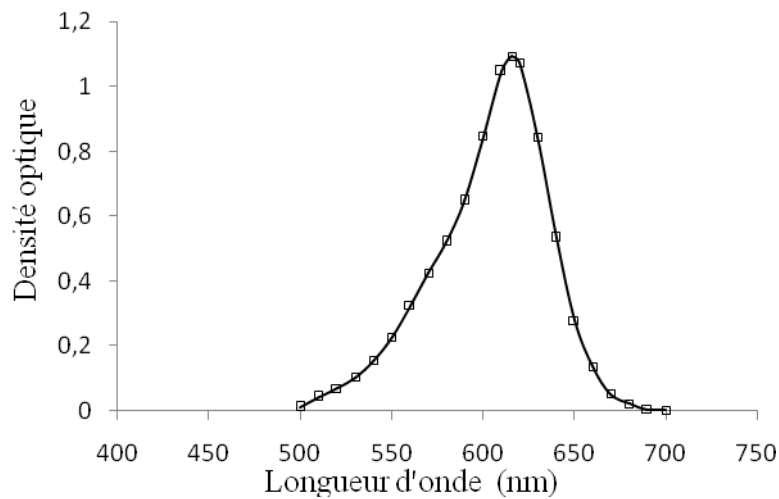


Figure III.1: Evolution du spectre d'absorption de VM en fonction de la longueur d'onde.

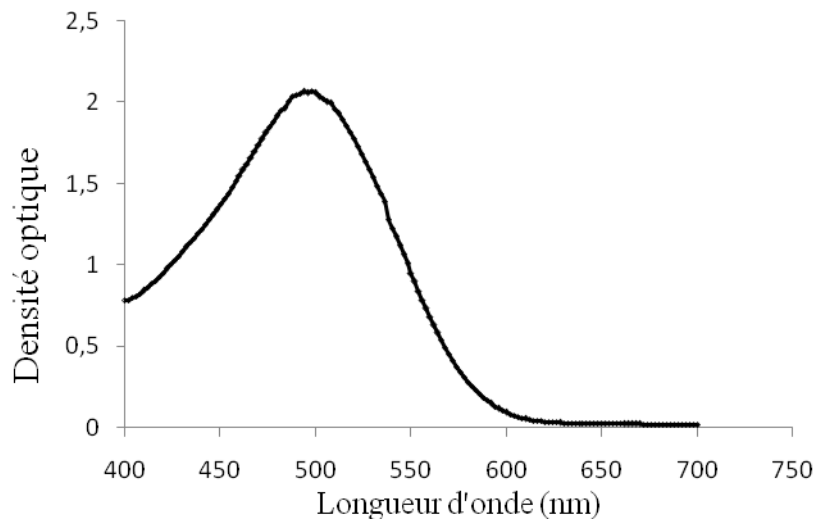


Figure III.2: Evolution du spectre d'absorption de RC en fonction de la longueur d'onde.

Nous remarquons que les spectres de vert malachite et rouge Congo sont assez homogènes avec des maximums à 617 et 498 nm, respectivement. Ces λ_{\max} seront utilisées pour établir la courbe d'étalonnage de chacun des colorants et pour la suite des travaux.

Nous avons préparé une solution mère de concentration donnée. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis. Les figures III.3 et III.4 présentent les courbes d'étalonnage.

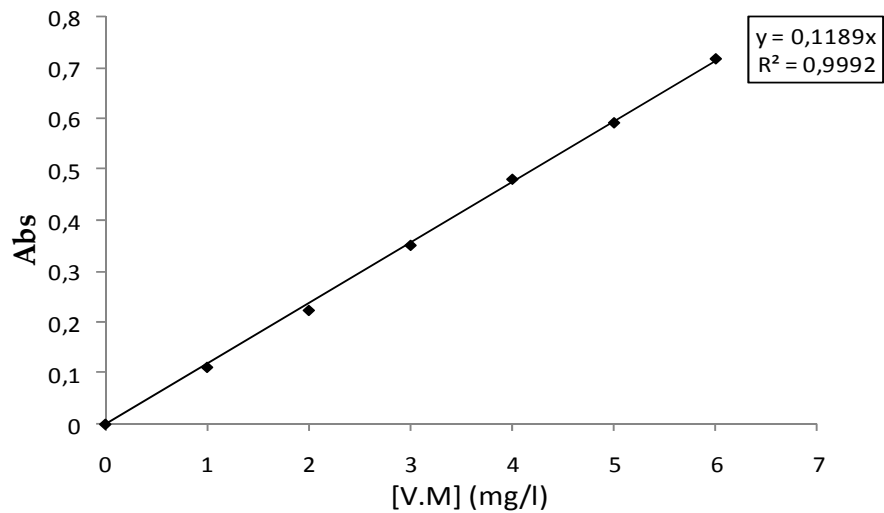


Figure III.3: Obtention de la courbe d'étalonnage du vert malachite, à 617 nm

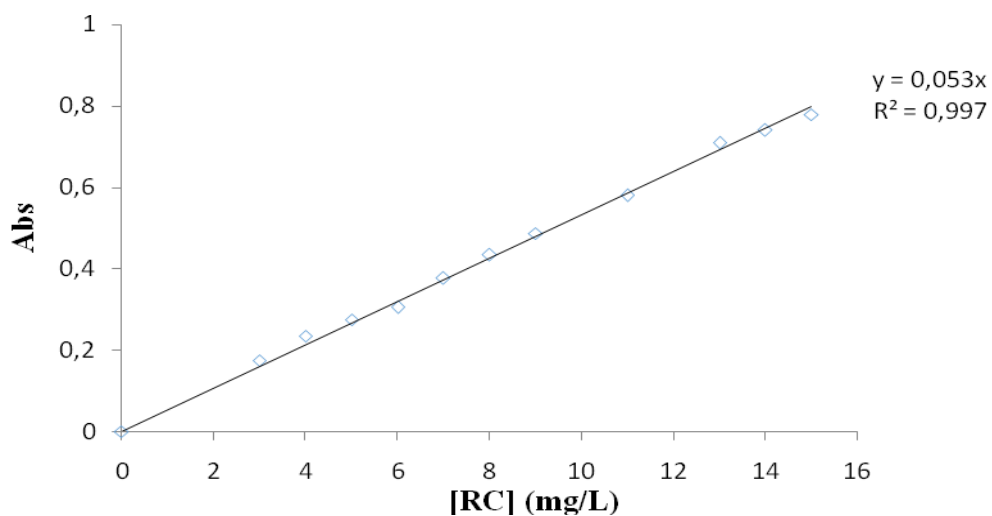


Figure III.4: Obtention de la courbe d'étalonnage du rouge Congo, à 498 nm

L'évolution de la densité optique est linéaire pour les deux colorants, avec des coefficients de détermination, R^2 , égaux à 0,999 et 0,997 pour le vert malachite et rouge Congo, respectivement.

III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES

III.3.1. Effet de la concentration solide/solution

L'influence de la concentration solide/solution sur la capacité de récupération de VM est illustrée sur la figure III.5. Nous constatons que la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le ratio augmente. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [1]. Le maximum est obtenu pour un ratio de 1 g/L. Le même résultat a été obtenu pour RC. Pour la suite des travaux, nous allons prendre une concentrations de 1 g/L.

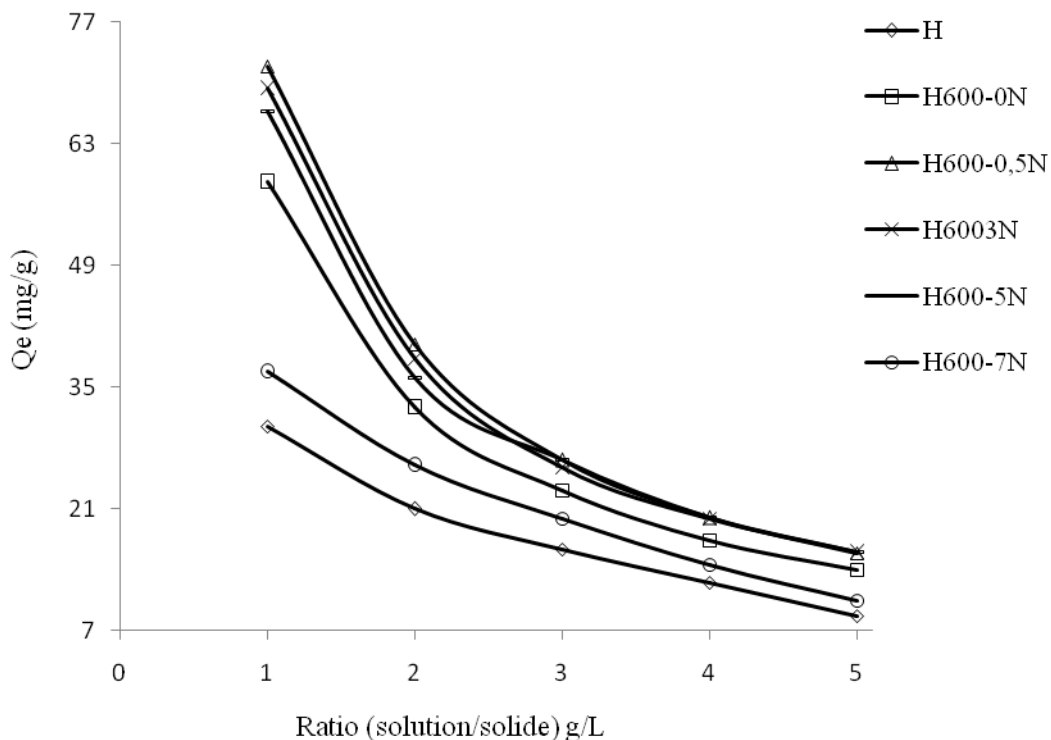


Figure III.5 : Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du vert malachite

III.3.2. Effet du pH

III.3.2.1 Vert malachite

La figure III.6 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre, par chaque matériau, en fonction du pH de la solution. La capacité de rétention est nettement favorisée par l'augmentation du pH, pour l'ensemble des échantillons, et ce jusqu'à pH 5.

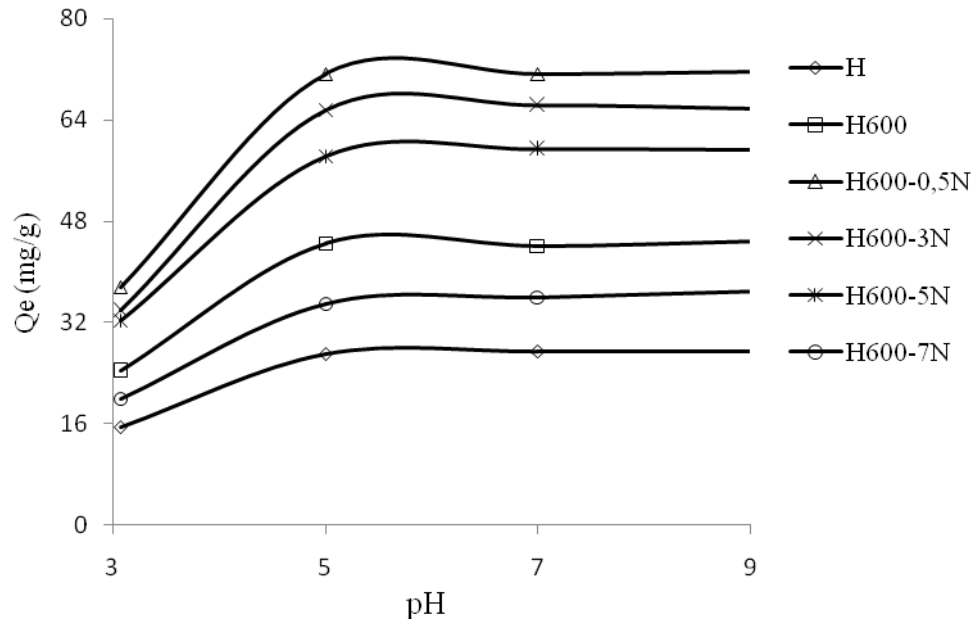


Figure III.6: Effet du pH sur l'adsorption du vert malachite.

Pour H600-0,5N, elle croît de 13,6 à 45,3 mg/g, entre 3 et 5, au-delà, la quantité adsorbée demeure pratiquement constante. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 6.

Le point isoélectrique, IEP, de l'halloysite de Djebel Debbagh a été estimé à 2,5 (§. II.2.7.). De ce fait, la surface de cette argile se charge positivement à $\text{pH} < 2,5$ et négativement à $\text{pH} > 2,5$. L'adsorption du vert malachite, un colorant basique, cationique, étant dorénavant réalisée à $\text{pH} = 5$, la surface du matériau se charge négativement selon la réaction [2]:



En d'autres termes, le processus d'adsorption s'expliquerait par des considérations électrostatiques. Cette interaction serait du type attraction électrostatique entre les espèces cationiques, dues au vert malachite, et des groupements SO^- associés à la surface de l'halloysite.

Dans l'intervalle de pH 5–9, l'adsorption de VM ne varie pas de manière significative en milieu alcalin, due à l'interaction des ions OH^- , en excès, avec des cations de VM [3]. Hameed et El-Khaiary [4] ont également abouti à une telle évolution, dans le cas de la fixation de vert malachite par la sciure de bois, le palier débutant, toutefois, à partir de 4.

III.3.2.2. Rouge Congo

La figure III.7 montre l'évolution de l'adsorption de RC en fonction du pH.

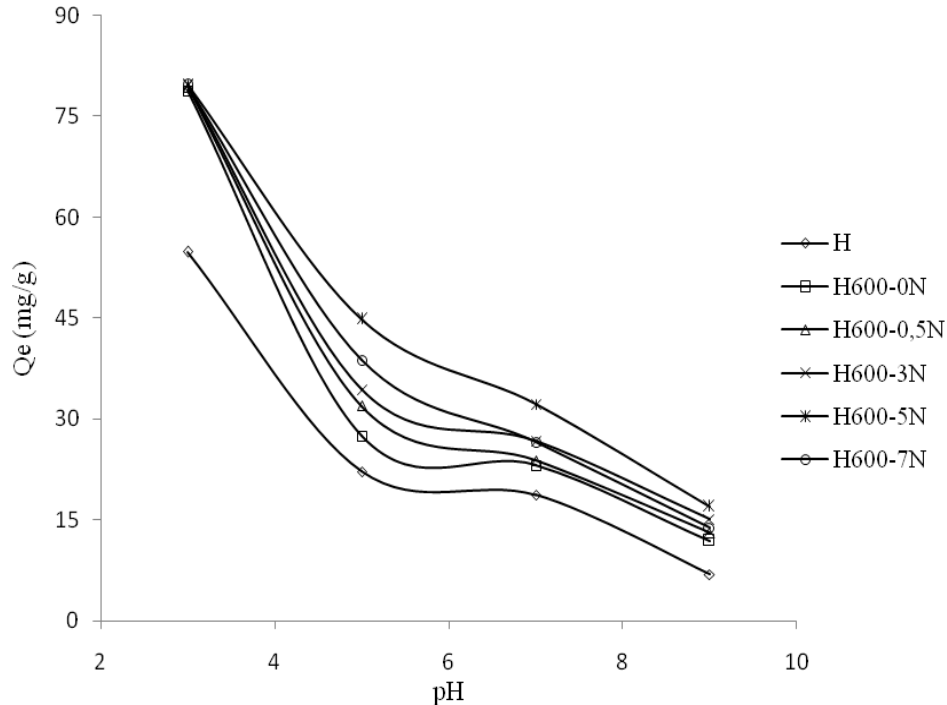


Figure III.7: Effet du pH sur l'adsorption du rouge Congo

La figure III.7 montre que la capacité de rétention diminue fortement avec l'augmentation du pH, pour l'ensemble des échantillons. Zhu et al. [5] ont abouti au même résultat lors de la fixation de rouge Congo sur cellulose. Pour H600-5N, elle chute de 79,68 à 16,98 mg/g, entre 3 et 9. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à $6 \pm 0,1$.

Considérant que le point isoélectrique du lumen de l'halloysite est environ à $8,25 \pm 0,25$ [6], le lumen se charge positivement à $\text{pH} < 8,25$ et négativement à $\text{pH} > 8,25$. Par ailleurs, le comportement de la surface interne de cette argile, en fonction du pH, est donné sur la figure III.8.

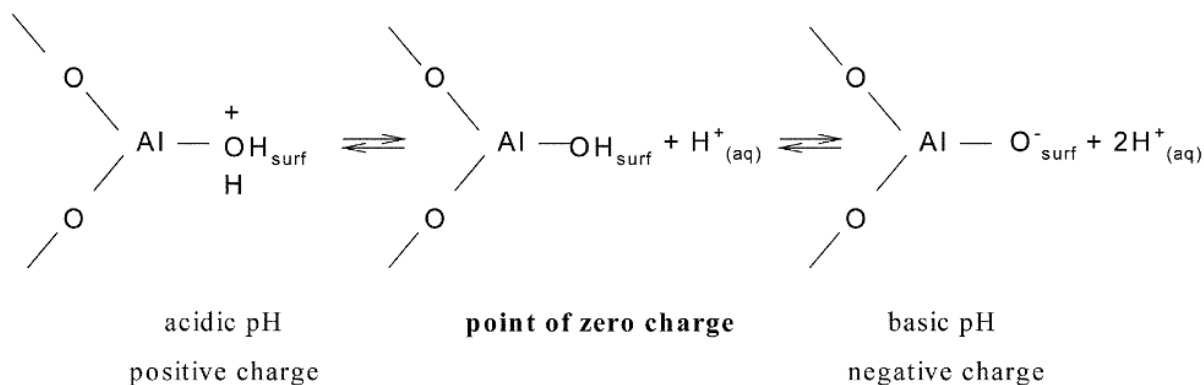


Figure III.8: Influence du pH sur le comportement de la surface interne [7]

A un pH très acide, on a une interaction entre les ions H^+ et la surface interne de l'halloysite, appelée lumen, constituée de Al-OH , de sorte à aboutir à des espèces cationiques de type Al-OH_2^+ (Figure III.8). Ces derniers interagissent avec des molécules de rouge Congo, un colorant anionique. A pH très acide, l'interaction rouge Congo–solide halloysitique est de type électrostatique entre les sites cationiques et le colorant chargé négativement [8]. Au fur et à mesure que le pH augmente, la quantité adsorbée diminue (Figure III.7) par suite de la diminution des ions H^+ en solution.

III.4. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique, exprimée en terme de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [9].

L'évolution de la quantité adsorbée de VM et RC en fonction du temps d'agitation et de la température est représentée sur les figures III.9a-b et III.10a-b, respectivement.

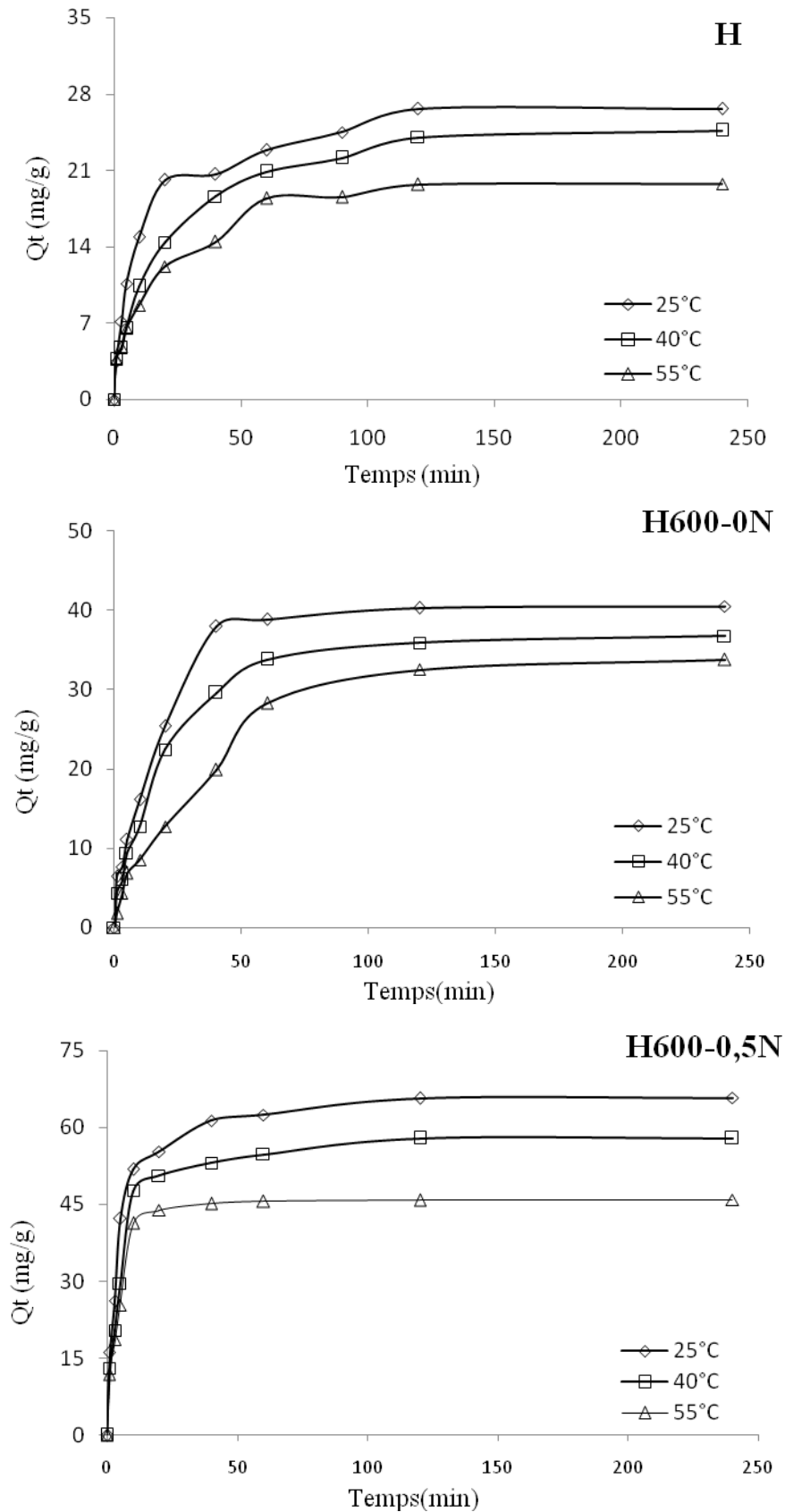


Figure III.9a: Evolution de la quantité adsorbée de VM, en fonction du temps et de la température, par : H ; H600-0N et H600-0,5N.

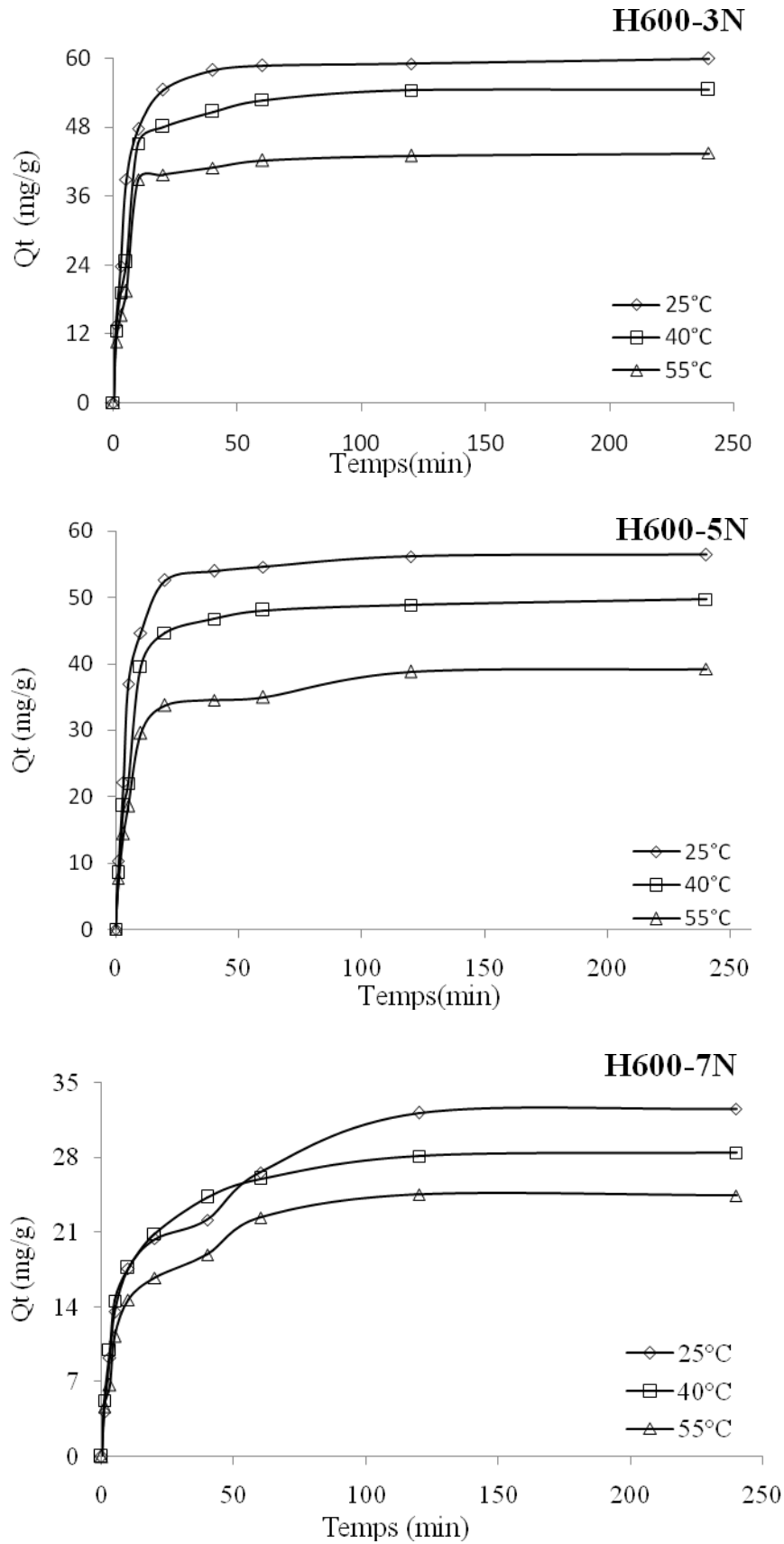


Figure III.9b: Evolution de la quantité adsorbée de VM, en fonction du temps et de la température, par : H600-3N ; H600-5N et H600-7N.

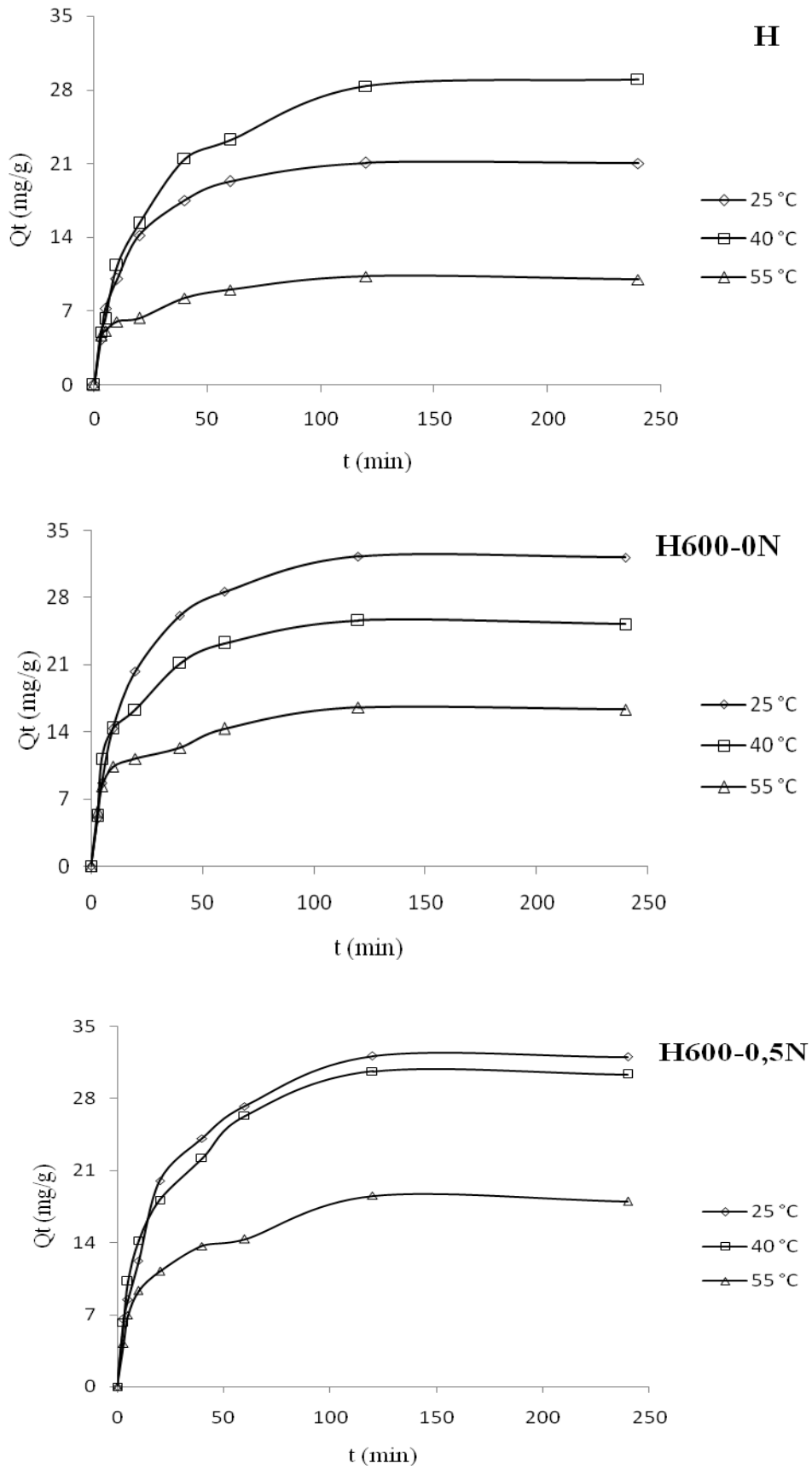


Figure.III.10a: Evolution de la quantité adsorbée de RC, en fonction du temps et de la température, par : H ; H600-0N et H600-0,5N.

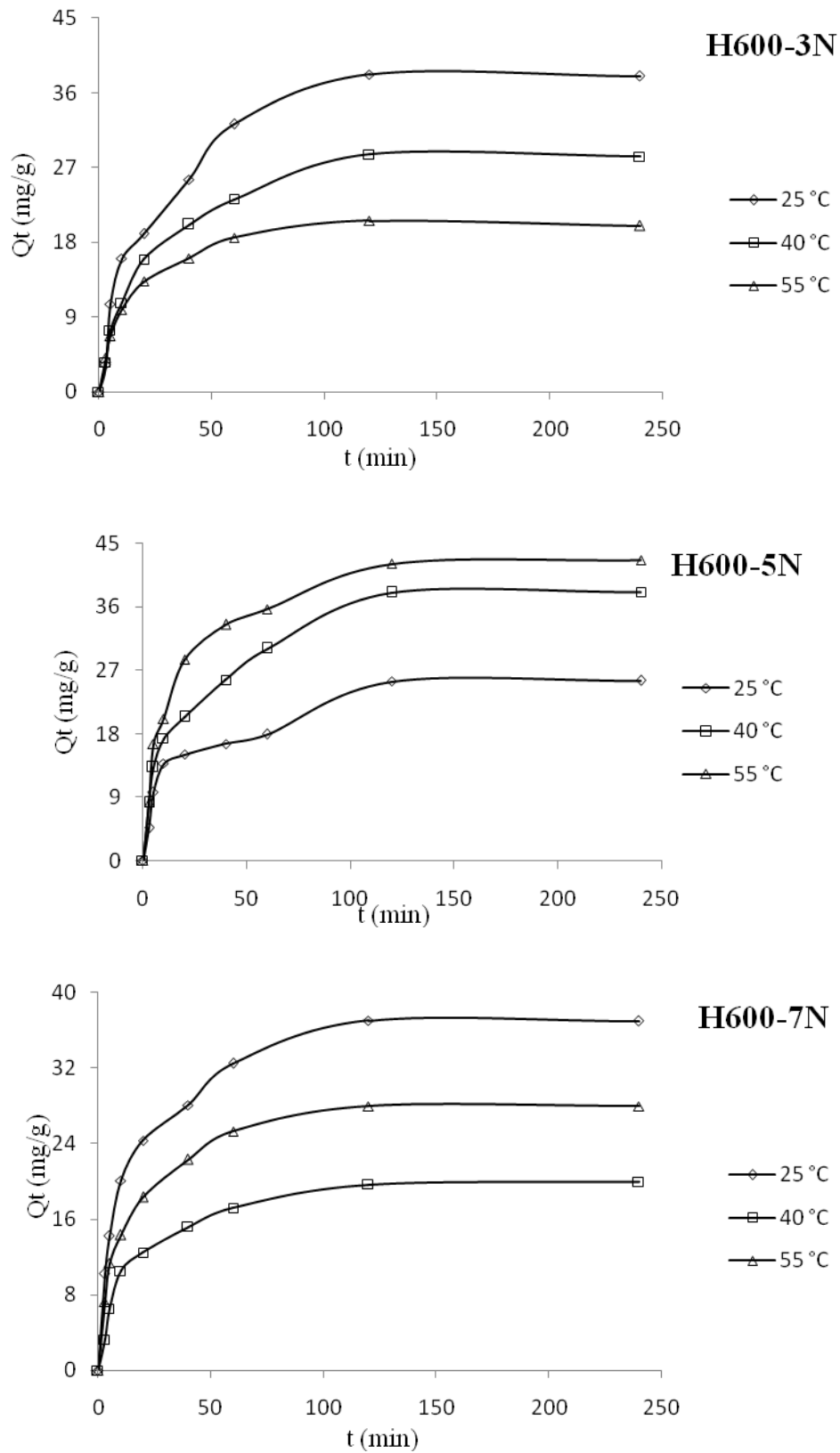


Figure III.10b: Evolution de la quantité adsorbée de RC, en fonction du temps et de la température, par : H600-3N ; H600-5N et H600-7N.

L'adsorption de vert malachite et rouge Congo est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation de vert malachite par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [10,11].

La quantité adsorbée de VM diminue au fur et à mesure que la température augmente. Pour H600-0,5N, elle passe de 65,8 à 45,9 mg/g entre 25 et 55 °C, respectivement. Pour RC, la tendance n'est pas claire.

III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [12] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{III.3})$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation III.3 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{III.4})$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g)

K_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min)

Si la cinétique suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $- K_1/2,303$. Les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux III.2 et III.3.

Tableau III.2: Paramètres cinétiques de VM selon le modèle de pseudo-premier ordre

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{eexp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H	25	26,65	19,81	0,030	0,870
	40	24,04	20,78	0,032	0,990
	55	19,69	17,53	0,040	0,960
H600-0N	25	40,26	39,17	0,059	0,970
	40	35,84	34,67	0,045	0,996
	55	32,48	32,36	0,031	0,956
H600-0,5N	25	65,70	38,02	0,047	0,871
	40	57,84	34,67	0,047	0,826
	55	45,77	25,70	0,086	0,908
H600-3N	25	58,97	38,90	0,086	0,972
	40	54,31	34,67	0,056	0,885
	55	42,99	24,55	0,062	0,834
H600-5N	25	56,19	31,41	0,059	0,843
	40	48,88	32,36	0,065	0,921
	55	38,78	23,44	0,038	0,757
H600-7N	25	32,13	24,32	0,025	0,890
	40	28,11	19,95	0,039	0,940
	55	24,50	18,62	0,035	0,940

Tableau III.3: Paramètres cinétiques de RC selon le modèle de pseudo-premier ordre

Adsorbant	T (°C)	Modèle du pseudo premier ordre			
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K (min ⁻¹)	R ²
H	25	21,05	16,71	0,037	0,991
	40	28,32	23,60	0,025	0,975
	55	10,30	5,96	0,025	0,989
H600-0N	25	32,28	26,92	0,035	0,984
	40	25,65	18,45	0,035	0,976
	55	16,54	9,27	0,023	0,926
H600-0,5N	25	32,11	25,94	0,028	0,978
	40	30,62	23,71	0,028	0,983
	55	18,54	12,50	0,018	0,913
H600-3N	25	38,22	33,50	0,028	0,971
	40	28,58	23,93	0,025	0,979
	55	20,59	16,33	0,032	0,986
H600-5N	25	25,43	16,48	0,014	0,781
	40	38,02	28,12	0,021	0,977
	55	42,12	29,51	0,028	0,937
H600-7N	25	37,03	25,53	0,028	0,972
	40	19,68	14,83	0,030	0,965
	55	37,99	20,42	0,032	0,990

Nous constatons que pour les deux colorants ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec l'ensemble des résultats, car, au lieu de droites, nous obtenons des courbes. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp}, et calculées, Q_{cal} (tableau III.2 et III.3). L'évolution du coefficient de détermination, de quelques résultats, confirme également la non validité de ce modèle.

III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [13] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (III.5)$$

En intégrant l'équation III.5 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient:

$$t / Q_t = (1 / K_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad (\text{III.6})$$

où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg min)

La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme:

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{III.7})$$

h , Q_e et K_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t . Les paramètres sont présentés dans le tableau III.4 et III.5.

Tableau III.4: Paramètres cinétiques de VM selon le modèle de pseudo-second ordre

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
H	25	26,65	27,70	3,10	0,0013	0,999
	40	24,04	26,04	1,94	0,0015	0,998
	55	19,69	20,79	1,91	0,0023	0,997
H600-0N	25	40,26	42,74	4,02	0,0022	0,997
	40	35,84	39,22	2,77	0,0018	0,997
	55	32,48	38,02	1,37	0,0009	0,991
H600-0,5N	25	65,70	66,67	18,67	0,0042	0,999
	40	57,83	59,17	14,71	0,0042	0,999
	55	45,76	46,51	19,04	0,0088	0,999
H600-3N	25	58,97	60,61	20,57	0,0056	0,999
	40	54,30	55,56	13,89	0,0045	0,999
	55	42,94	44,25	12,34	0,0063	0,999
H600-5N	25	56,19	57,14	19,59	0,006	0,999
	40	48,88	50,76	12,01	0,0047	0,999
	55	38,78	40,00	7,84	0,0049	0,999
H600-7N	25	32,13	25,32	3,04	0,0016	0,996
	40	28,11	29,15	4,65	0,0012	0,999
	55	24,50	33,90	3,23	0,0009	0,999

Tableau III.5: Paramètres cinétiques de RC selon le modèle de pseudo-second ordre

Adsorbant	T (°C)	Modèle du pseudo second ordre				
		$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)	h (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
H	25	22,22	21,05	2,09	0,0042	0,999
	40	32,26	28,32	1,69	0,0016	0,998
	55	10,42	10,30	1,41	0,0013	0,997
H600-0N	25	34,48	32,28	2,48	0,0021	0,998
	40	27,07	25,65	2,87	0,0039	0,998
	55	16,95	16,54	2,07	0,0072	0,997
H600-0,5N	25	34,48	32,11	2,31	0,0019	0,998
	40	32,26	30,62	2,45	0,0024	0,998
	55	19,23	18,54	1,58	0,0043	0,996
H600-3N	25	43,48	38,22	1,92	0,0010	0,990
	40	31,25	28,58	1,64	0,0017	0,997
	55	21,28	20,59	1,96	0,0043	0,998
H600-5N	25	27,78	25,43	1,68	0,0022	0,990
	40	41,67	38,02	2,60	0,0015	0,995
	55	45,45	42,12	3,76	0,0018	0,999
H600-7N	25	40	37,03	3,80	0,0024	0,998
	40	21,28	19,68	1,60	0,0035	0,999
	55	29,41	37,99	2,99	0,0035	0,999

Les résultats montrent que l'adsorption de vert malachite suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont $> 0,99$. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbant-adsorbant. Il a été appliqué avec succès dans un certain nombre de systèmes adsorbant-vert malachite [14,15] et adsorbant-rouge Congo [16,17].

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , pour VM, le solide H600-0,5N adsorbe très rapidement. Cette vitesse est 6,02 fois plus grande à 25 °C, et environ 10 fois à 55 °C, comparativement à l'halloysite non modifiée, H. Ce matériau pourrait ainsi se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à grande échelle. Le temps de contact est, en effet, un paramètre primordial dans tout procédé industriel.

III.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux passe par plusieurs étapes:

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [18] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [19] ont indiqué que, dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{III.8})$$

Où K_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire de VM et RC sont représentés sur les tableaux III.6 et III.7, respectivement.

Tableau III.6: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire (VM)

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				R^2
		Q_{exp} (mg/g)	K_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	l_{moy}	
H	25	26,65	6,12	0,75		0,996
	40	24,04	4,19	0,38	1,03	0,999
	55	19,69	2,91	1,97		0,999
H600-0N	25	40,26	4,24	7,79		0,854
	40	35,84	3,49	7,00	7,0	0,994
	55	32,48	2,48	6,15		0,841
H600-0,5N	25	65,70	2,44	44,48		0,960
	40	57,84	1,71	42,49	42,9	0,979
	55	45,77	0,52	41,59		0,958
H600-3N	25	58,97	1,34	48,7		0,933
	40	54,31	1,42	41,61	42,3	0,982
	55	42,99	0,67	36,67		0,999
H600-5N	25	56,11	0,62	49,87		0,981
	40	48,88	1,03	40,11	40,7	0,995
	55	38,79	0,39	32,04		0,987
H600-7N	25	32,13	1,43	4,32		0,920
	40	28,11	1,32	5,58	5,76	0,890
	55	24,50	1,04	7,38		0,840

Tableau III.7: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire (RC)

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
		$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	K_{id} (mg/gmin ^{1/2})	l (mg/g)	l_{moy}	R^2
H	25	21,05	2,54	0,97		0,979
	40	28,32	3,22	1,06	1,85	0,999
	55	10,30	0,72	3,52		0,952
H600-0N	25	32,28	3,11	5,46		0,969
	40	25,65	2,04	7,11	6,72	0,985
	55	16,54	0,83	7,58		0,955
H600-0,5N	25	32,11	3,11	3,99		0,937
	40	30,62	2,58	6,21	5,68	0,996
	55	18,54	1,12	6,85		0,966
H600-3N	25	38,22	3,55	2,97		0,982
	40	28,58	2,65	3,12	3,52	0,979
	55	20,59	1,83	4,47		0,987
H600-5N	25	25,43	0,90	9,95		0,999
	40	38,02	2,80	10,16	10,60	0,996
	55	42,12	3,27	11,70		0,919
H600-7N	25	37,03	2,61	2,09		0,992
	40	19,68	1,46	5,93	5,09	0,999
	55	37,99	2,36	7,25		0,993

Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts : une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion des molécules de soluté dans la couche limite, l'adsorbant migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le

second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution.

Pour le vert malachite, les coefficients de détermination du second tronçon, représentés dans le tableau III.6, sont globalement $\geq 0,92$. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire, K_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

L'épaisseur de la couche limite des échantillons modifiés thermiquement et chimiquement croît considérablement par rapport à celle non modifiée. l_{moy} est ainsi 40 fois plus grande pour H600-5N, comparativement à H.

Pour le cas du rouge Congo, les valeurs de R^2 , représentées dans le tableau III.7, sont $\geq 0,92$. L'épaisseur de la couche limite, l , croît avec le traitement chimique et, pour un même échantillon, croît avec la température d'adsorption. Elle est 3,3 fois plus grande pour H600-5N que pour l'halloysite brute, à 55 °C.

L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes pourraient intervenir [20].

III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de vert malachite et rouge Congo, à 25, 40 et 55 °C, par les solides halloysitiques, sont représentées sur les figures III.11a-b et III.12a-b, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la concentration de soluté restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 min a été considéré pour la suite des travaux. Hameed et El-Khaiary [18] ont montré que la rétention de vert malachite par une bentonite nécessitait une durée de 115 min. Bulut et al. [10] ont trouvé que 60 min sont suffisantes pour atteindre l'équilibre, dans le cas de la fixation de ce colorant par des bentonites modifiées par l'oxyde de manganèse.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes de VM mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. A titre d'exemple, H600-0,5N adsorbe 283,9 et 218,8 mg/g, à 25 et 55 °C, respectivement. Une température élevée réduit ainsi considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

Les isothermes relatives à RC mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, H600-5N adsorbe 57,81 et 85,06 mg/g, à 25 et 55 °C, respectivement.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [21] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

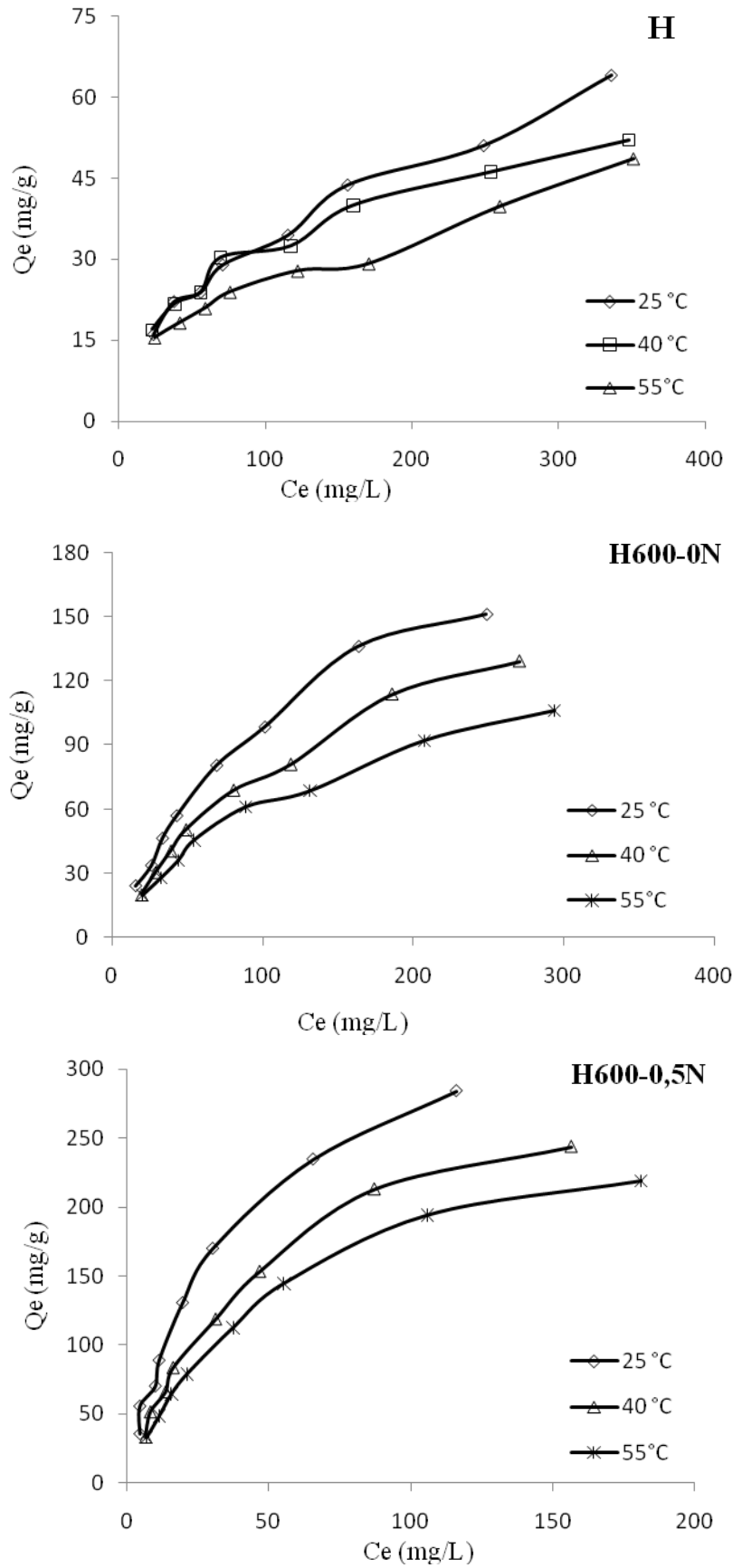


Figure III.11a: Isothermes d'adsorption de VM par : H, H600-0N et H600-0,5N.

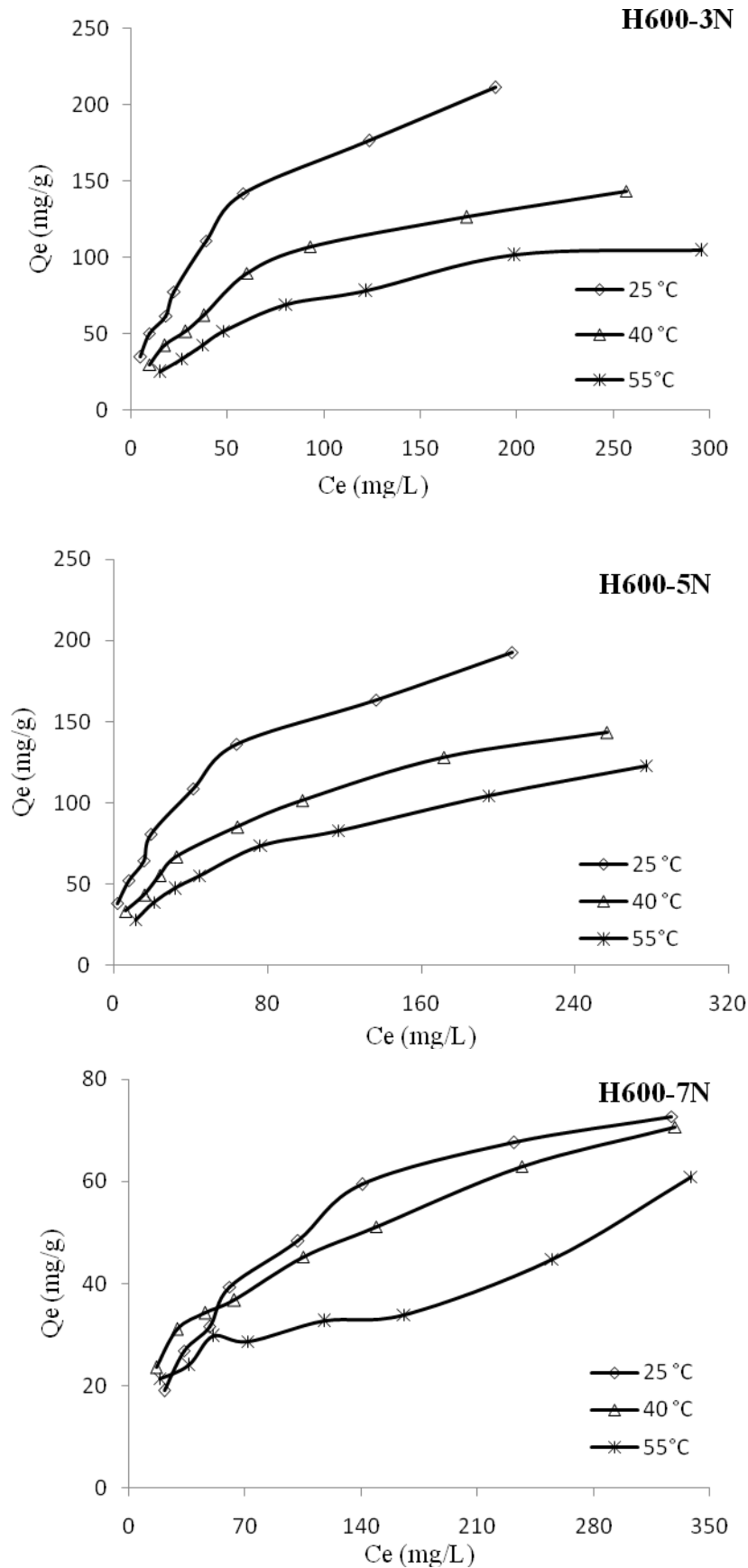


Figure III.11b: Isothermes d'adsorption de VM par : H600-3N, H600-5N et H600-7N.

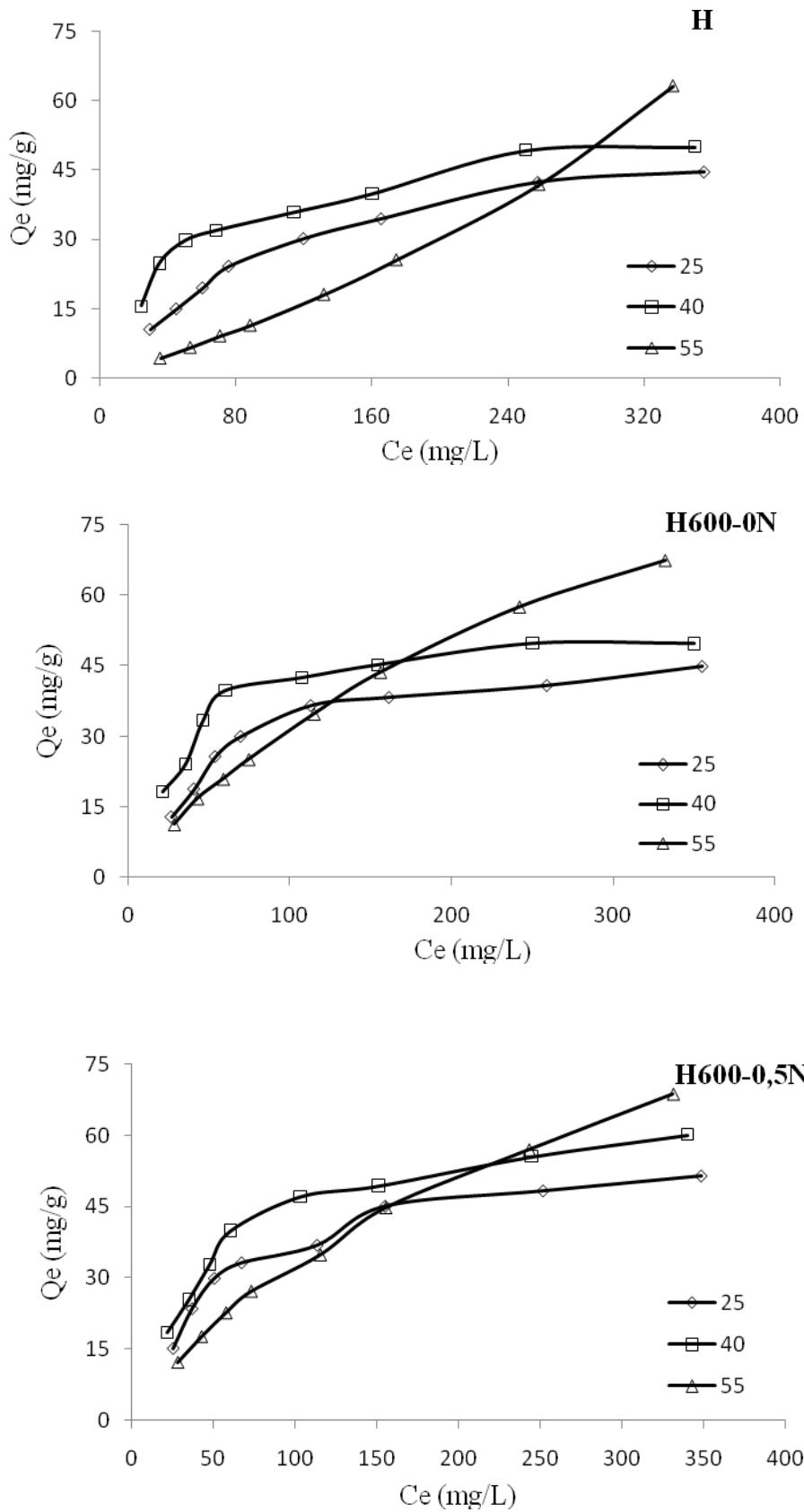


Figure III.12a: Isothermes d'adsorption de RC par : H, H600-0N et H600-0,5N.

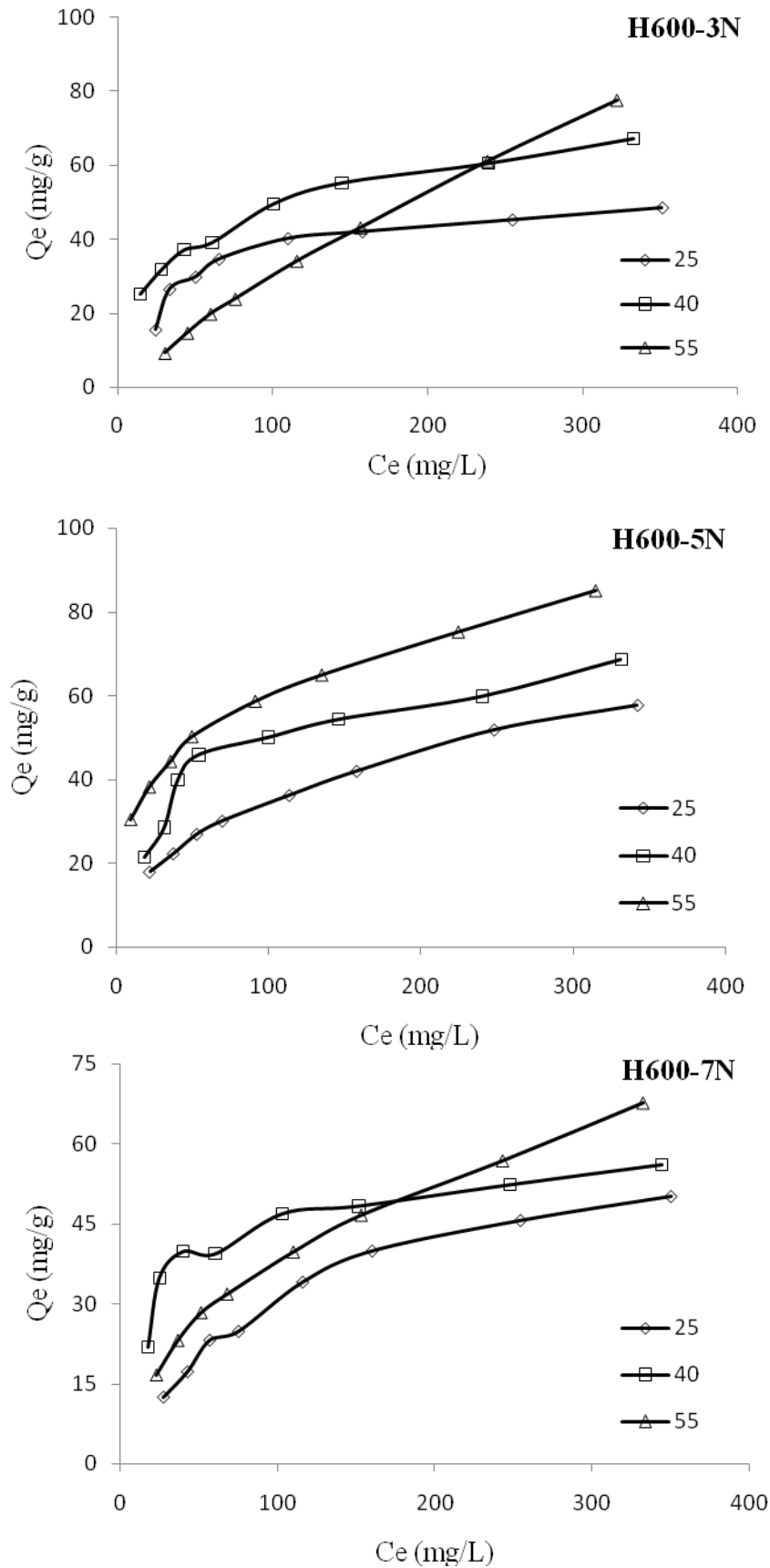


Figure III.12b: Isothermes d'adsorption de RC par : H600-3N, H600-5N et H600-7N.

III.6. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de vert malachite ou rouge Congo adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. L'affinité relative aux solides halloysitiques est représentée sur les figures III.13 et III.14.

Pour le vert malachite, nous remarquons que H600-0,5N présente la plus grande affinité, tandis que H manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence est la suivante:

$$H600-0,5N > H600-3N > H600-5N > H600-0N > H600-7N > H$$

Une comparaison entre H et H600-0,5N montre que ce dernier a une capacité de récupération 4,4 fois plus élevée. Le traitement thermique et la modification chimique entraînent, de ce fait, un changement considérable des propriétés interfaciales des adsorbants halloysitiques.

Pour le rouge Congo, H600-5N présente la plus grande affinité, tandis que l'halloysite non modifiée manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est:

$$H600-5N > H600-3N > H600-0,5N > H600-0N > H600-7N > H$$

Une comparaison entre l'halloysite brute et H600-5N montre que ce dernier a une capacité de récupération 2 fois plus élevée.

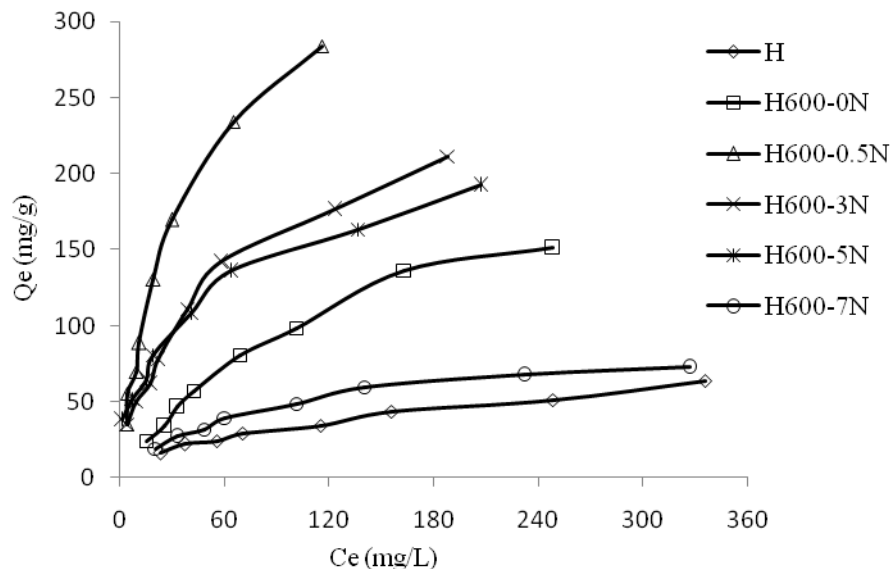


Figure III.13: Affinité d'adsorption de VM par les solides halloysitiques, à 25 °C.

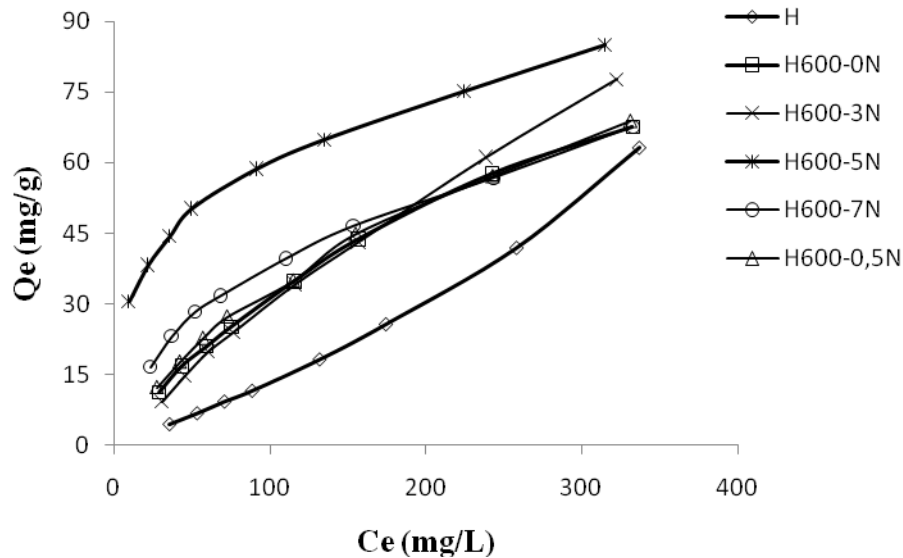


Figure III.14: Affinité d'adsorption de RC par les solides halloysitiques, à 55 °C.

III.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

III.7.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques, est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce, essentiellement, à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser par la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Nous allons aussi recourir à l'équation de Redlich-Peterson, un modèle mathématique à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire, qui prend en considération les propriétés de surface du matériau.

III.7.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes : une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.9})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{III.10})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les paramètres de linéarisation relatifs à VM et RC figurent dans les tableaux III.8 et III.9, respectivement.

Tableau III.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au vert malachite

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Erm (%)
H	25	85,5	0,007	0,953	8,95
	40	61,7	0,013	0,983	7,46
	55	57,5	0,009	0,923	10,89
H600-0N	25	243,9	0,0069	0,985	3,48
	40	212,8	0,0057	0,980	3,88
	55	151,5	0,0075	0,988	3,35
H600-0,5N	25	370,4	0,027	0,980	7,90
	40	333,3	0,019	0,991	5,11
	55	294,1	0,017	0,999	1,49
H600-3N	25	256,4	0,022	0,982	9,74
	40	172,4	0,017	0,992	25,5
	55	131,6	0,014	0,993	38,6
H600-5N	25	208,3	0,035	0,979	16,01
	40	163,9	0,022	0,984	8,88
	55	144,9	0,015	0,980	7,52
H600-7N	25	91,7	0,0099	0,997	9,44
	40	80,0	0,0096	0,976	23,55
	55	63,7	0,0191	0,876	21,15

Tableau III.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au rouge Congo

Adsorbant	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	Erm (%)
H	25	62,50	0,0075	0,993	3,20
	40	58,82	0,017	0,990	6,56
	55	250	0,0009	0,981	2,17
H600-0N	25	55,55	0,014	0,989	7,70
	40	55,55	0,028	0,995	6,66
	55	142,86	0,003	0,995	3,74
H600-0,5N	25	62,5	0,016	0,994	5,84
	40	71,43	0,018	0,997	4,54
	55	125	0,0038	0,986	3,14
H600-3N	25	55,55	0,022	0,994	6,65
	40	76,92	0,023	0,993	8,56
	55	333,33	0,001	0,909	4,10
H600-5N	25	71,43	0,011	0,983	6,66
	40	76,92	0,021	0,990	6,52
	55	90,90	0,027	0,986	10,46
H600-7N	25	71,43	0,0079	0,996	3,70
	40	62,50	0,036	0,996	8,55
	55	90,90	0,0085	0,981	6,54

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R², ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, Erm, est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{III.11})$$

avec Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale.

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée.

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas convenablement les isothermes d'adsorption de vert malachite, car les valeurs de E_{rm} sont supérieures à 10% dans beaucoup de cas. Toutefois, un bon accord entre les isothermes de vert malachite et le modèle de Langmuir a été trouvé pour un certain nombre de matériaux modifiés [10,11,22,23]. A 25 °C, la capacité maximale, Q_m , est nettement plus grande que celle obtenue à 55 °C, confirmant à nouveau le caractère exothermique de l'adsorption de vert malachite.

Les isothermes de rouge Congo sont relativement mieux décrites par l'équation de Langmuir, à deux exceptions près. Ce modèle a été appliqué avec succès dans l'élimination de RC par différents adsorbants [24,25]. La quantité adsorbée à 55 °C est nettement plus grande qu'à 25 °C, confirmant, à nouveau, le caractère endothermique de la rétention de RC.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (III.12)$$

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit:

- Défavorable pour $R_L > 1$
- Linéaire pour $R_L = 1$
- Irréversible pour $R_L = 0$
- Favorable pour $0 < R_L < 1$

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale est représentée sur les figures III.15 et III.16. Quelque soit l'échantillon, les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci prouve que l'adsorption de vert malachite et rouge Congo par les halloysites modifiées est un processus favorable.

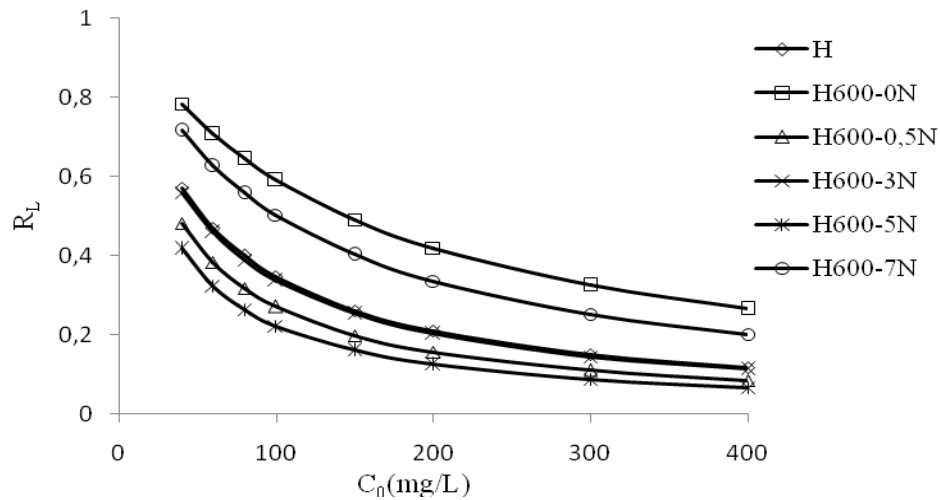


Figure III.15: Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration initiale de VM

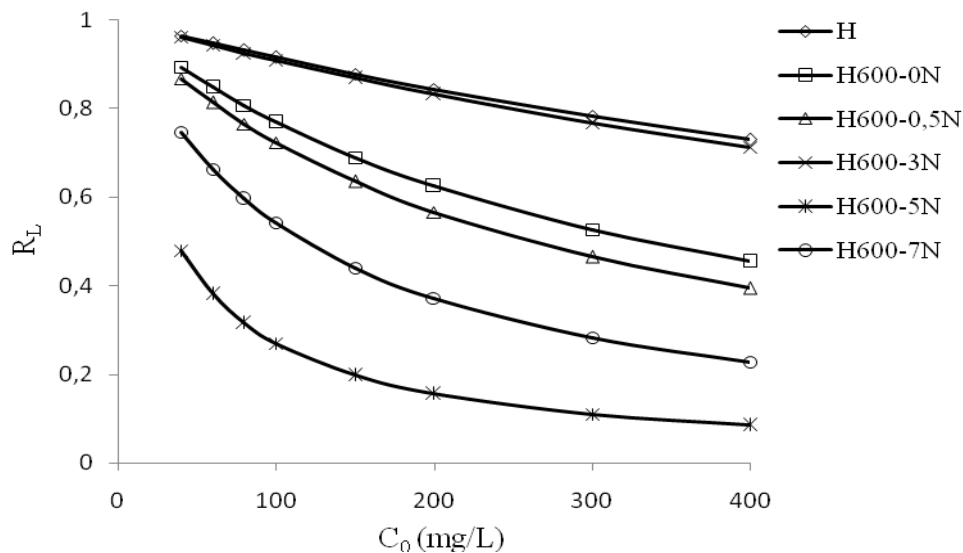


Figure III.16: Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration initiale de RC

III.7.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.13})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs < 1 révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans les tableaux III.10 et III.11.

Tableau III.10: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au VM

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm (%)
H	25	3,35	1,99	0,989	4,09
	40	4,85	2,44	0,984	3,69
	55	3,93	2,42	0,974	4,29
H600-0N	25	4,01	1,46	0,980	8,00
	40	2,97	1,44	0,976	2,19
	55	3,70	1,66	0,981	5,63
H600-0,5N	25	15,33	1,71	0,983	23,01
	40	20,19	3,47	0,992	44,78
	55	14,39	1,81	0,972	10,39
H600-3N	25	10,69	1,84	0,986	23,05
	40	7,19	1,89	0,982	19,67
	55	6,96	2,00	0,977	51,63
H600-5N	25	26,68	2,71	0,979	6,12
	40	15,03	2,43	0,993	3,55
	55	9,62	2,19	0,996	2,60
H600-7N	25	4,79	2,04	0,970	6,49
	40	8,83	2,81	0,992	2,58
	55	7,95	3,17	0,885	8,82

Tableau III.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au RC

Echantillon	T (°C)	K_F	N	R^2	Erm (%)
H	25	1,75	1,74	0,958	8,32
	40	5,79	2,61	0,904	8,82
	55	0,061	5,68	0,996	3,85
H600-0N	25	3,84	2,26	0,868	13,31
	40	7,90	2,96	0,833	12,12
	55	1,06	1,37	0,994	3,98
H600-0,5N	25	5,05	2,39	0,895	10,6
	40	6,39	2,48	0,911	9,95
	55	1,37	1,46	0,993	3,71
H600-3N	25	5,81	2,53	0,821	11,15
	40	10,81	3,11	0,989	2,39
	55	0,46	1,11	0,992	3,92
H600-5N	25	4,78	2,33	0,998	1,28
	40	8,89	2,76	0,891	10,19
	55	15,77	3,44	0,998	0,96
H600-7N	25	2,28	1,83	0,965	7,72
	40	13,49	3,95	0,822	9,29
	55	3,64	1,98	0,992	3,08

D'après les tableaux III.10 et III.11, l'ajustement des données relatives au vert malachite et rouge Congo, par le modèle de Freundlich, s'avère moins bon, comparativement au modèle de Langmuir. Pour le VM, le coefficient de détermination est, en effet, dans beaucoup de cas $< 0,980$. Par ailleurs, l'erreur relative moyenne est considérable dans quelques cas, atteignant des valeurs aussi élevées que 50%.

Le coefficient n varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur des solides halloysitiques.

Pour RC, le coefficient de détermination est dans beaucoup de cas $< 0,97$, quoique l'erreur moyenne reste faible.

III.7.4. Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson [26], applicable aux systèmes homogène et hétérogène, est représenté par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^\beta} \quad (\text{III.14})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

K_{RP} et a_{RP} : Paramètres du modèle de Redlich-Peterson.

β : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

L'ajustement des paramètres K_{RP} , β et a_{RP} , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience.

Les figures III.17a-b et III.18a-b montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et théoriques obtenues par l'équation de Redlich-Peterson. Les valeurs de ces 3 paramètres sont rapportées dans les tableaux III.12 et III.13.

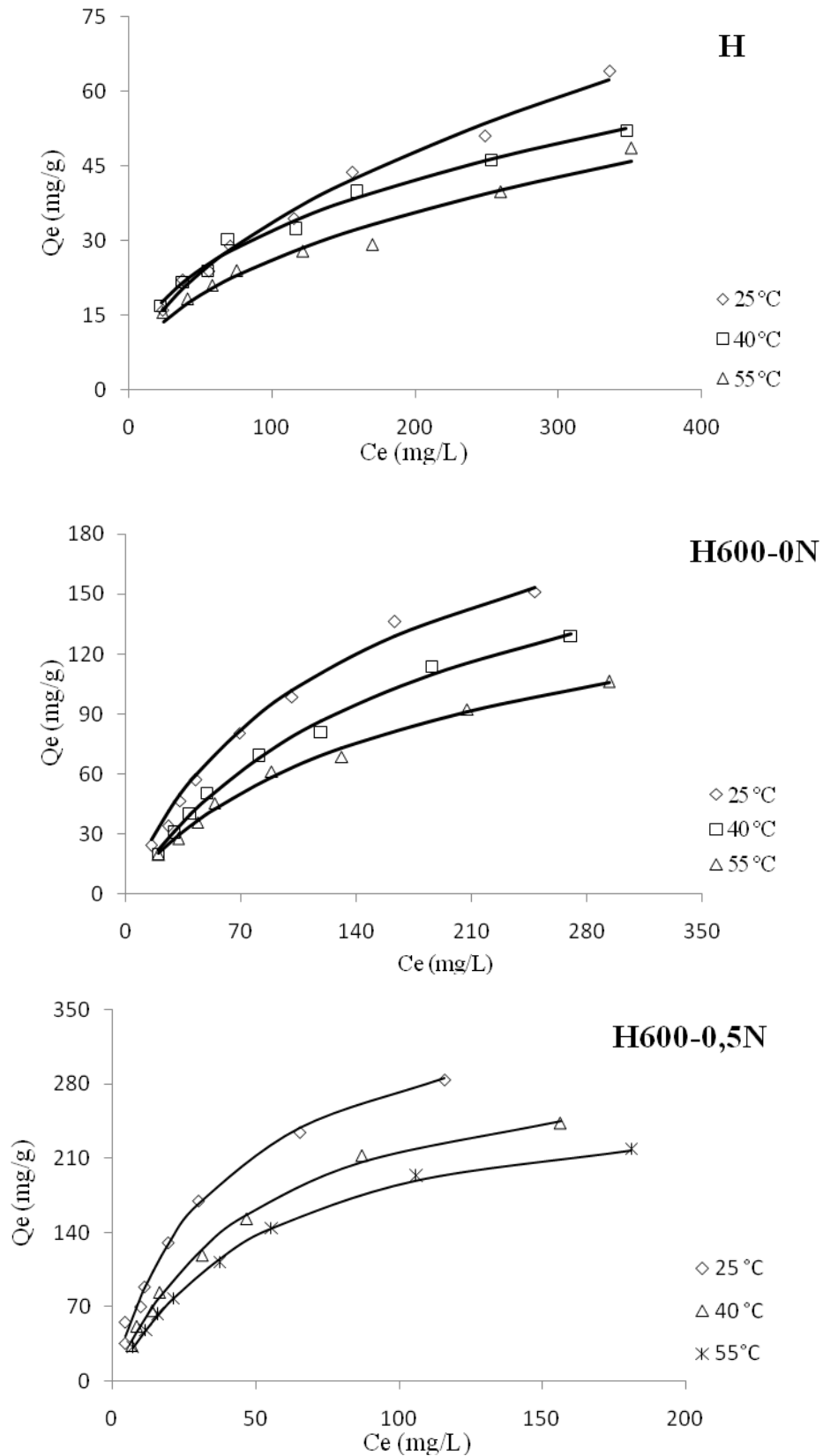


Figure III.17a: Isothermes de VM expérimentales (. . .) et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour : H, H600-0N et H600-0,5N.

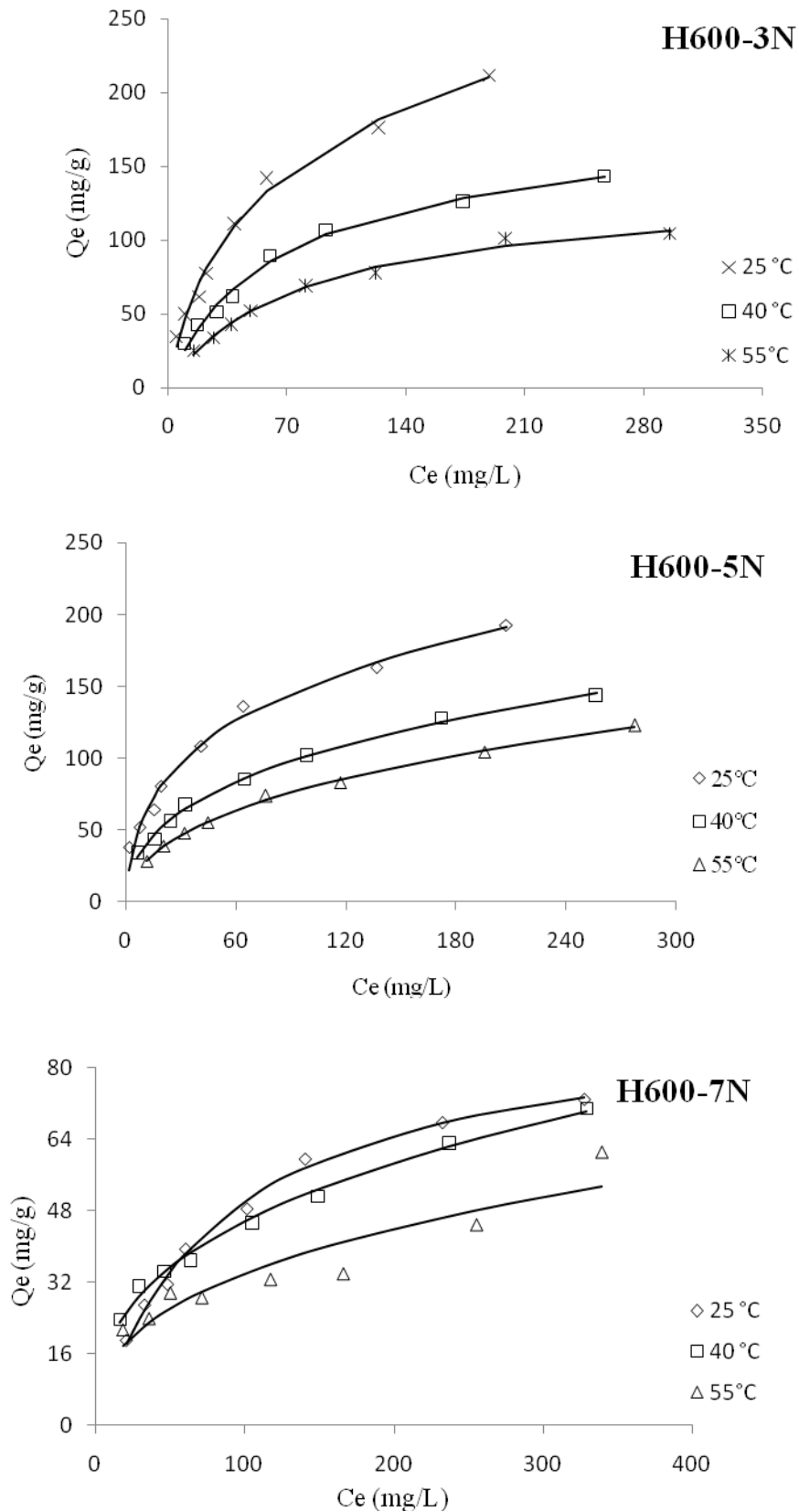


Figure III.17b: Isothermes de VM expérimentales (...) et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour : H600-3N, H600-5N et H600-7N.

Tableau III.12: Paramètres de Redlich-Peterson relatifs au vert malachite

Echantillon	Température (°C)	Q_{exp} (mg/g)	β	a_{RP} (mg L^{-1}) ^{β}	K_{RP} (L/g)	R^2	Erm (%)
H	25	26.65	0,503	3,426	12,041	0,990	3,92
	40	24.04	0,614	2,769	15,311	0,986	3,54
	55	19.69	0,561	3,105	11,017	0,978	5,47
H600-0N	25	40,26	0,874	0,020	2,115	0,995	6,97
	40	35,84	0,942	0,009	1,286	0,994	4,21
	55	32,48	0,819	0,025	1,304	0,994	3,63
H600-0,5N	25	65,70	0,973	0,031	10,256	0,994	7,9
	40	57,84	1,041	0,015	6,081	0,996	5,4
	55	45,77	1,075	0,011	4,734	0,999	1,8
H600-3N	25	58,97	0,790	0,012	7,476	0,991	7,0
	40	54,31	0,917	2,532	3,261	0,991	6,0
	55	42,99	0,957	2,645	1,858	0,991	3,8
H600-5N	25	56,11	0,719	0,425	19,077	0,984	8,25
	40	48,88	0,647	0,876	18,534	0,996	3,52
	55	38,79	0,623	0,614	9,393	0,998	1,44
H600-7N	25	32.13	0,998	0,012	1,093	0,995	3,0
	40	28.11	0,648	2,532	23,259	0,993	2,8
	55	24.50	0,636	2,645	17,116	0,865	11,1

L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement l'adsorption de vert malachite par H, H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N (Figure III.20a-b). Les valeurs de Erm sont globalement $\leq 8,3\%$ et $R^2 \geq 0,98$. Un bon accord entre des isothermes expérimentales et le modèle de Redlich-Peterson a été trouvé dans le cas du système vert malachite–sciure du bois de hêtre [27] et vert malachite–cellulose modifiée [28]. Les valeurs de K_{RP} diminuent avec la température pour H600-0N, H600-0,5N, H600-3N et H600-5N. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, pour les solides halloysites. Ceci indique une adsorption favorable sur des matériaux halloysitiques hétérogènes énergétiquement. Le facteur d'hétérogénéité, β , dépend des propriétés de surface, du degré de cristallinité et de la distribution des sites actifs.

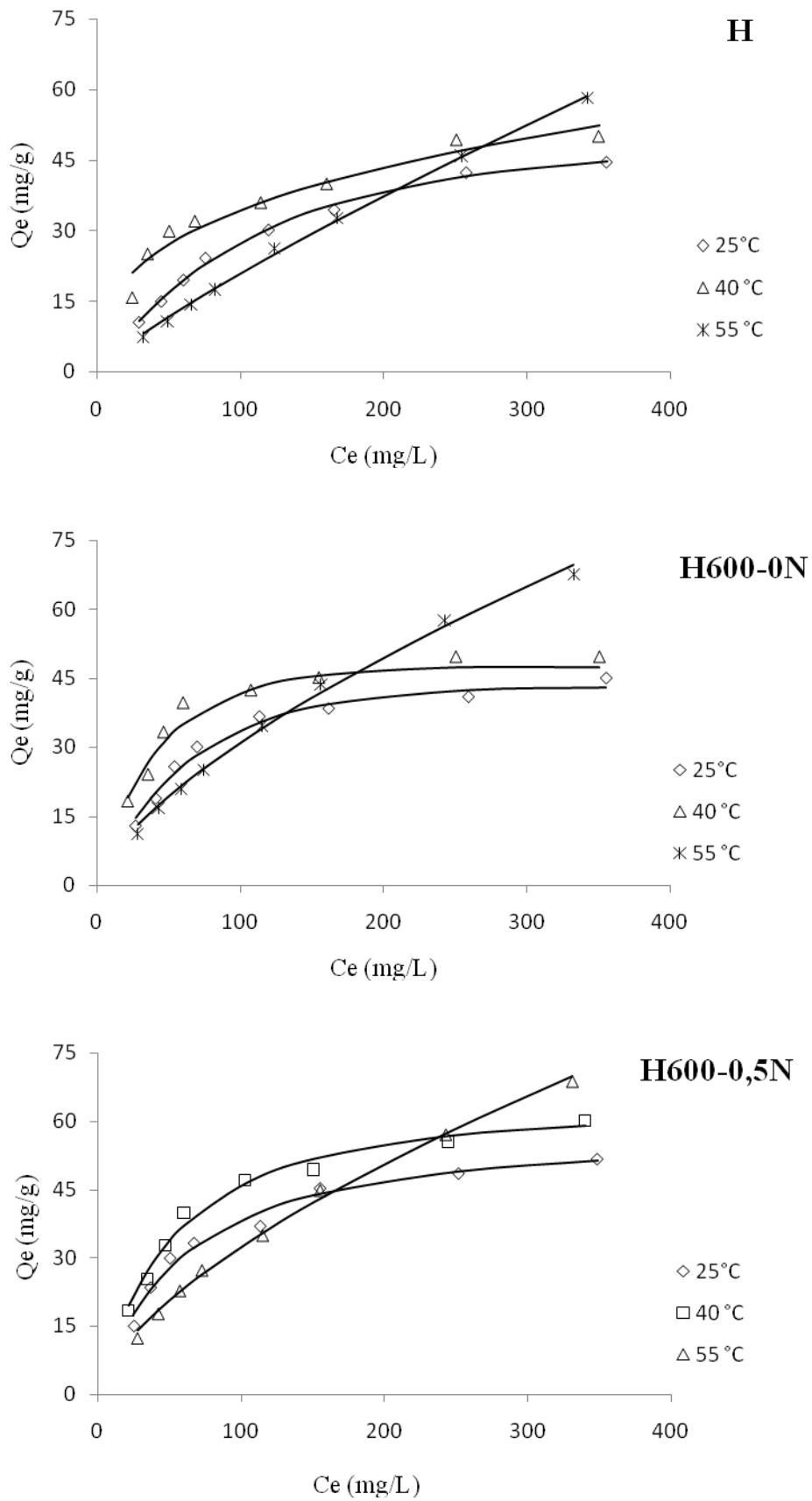


Figure III.18a: Isothermes de RC expérimentales (. . .) et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour : H, H600-0N et H600-0,5N.

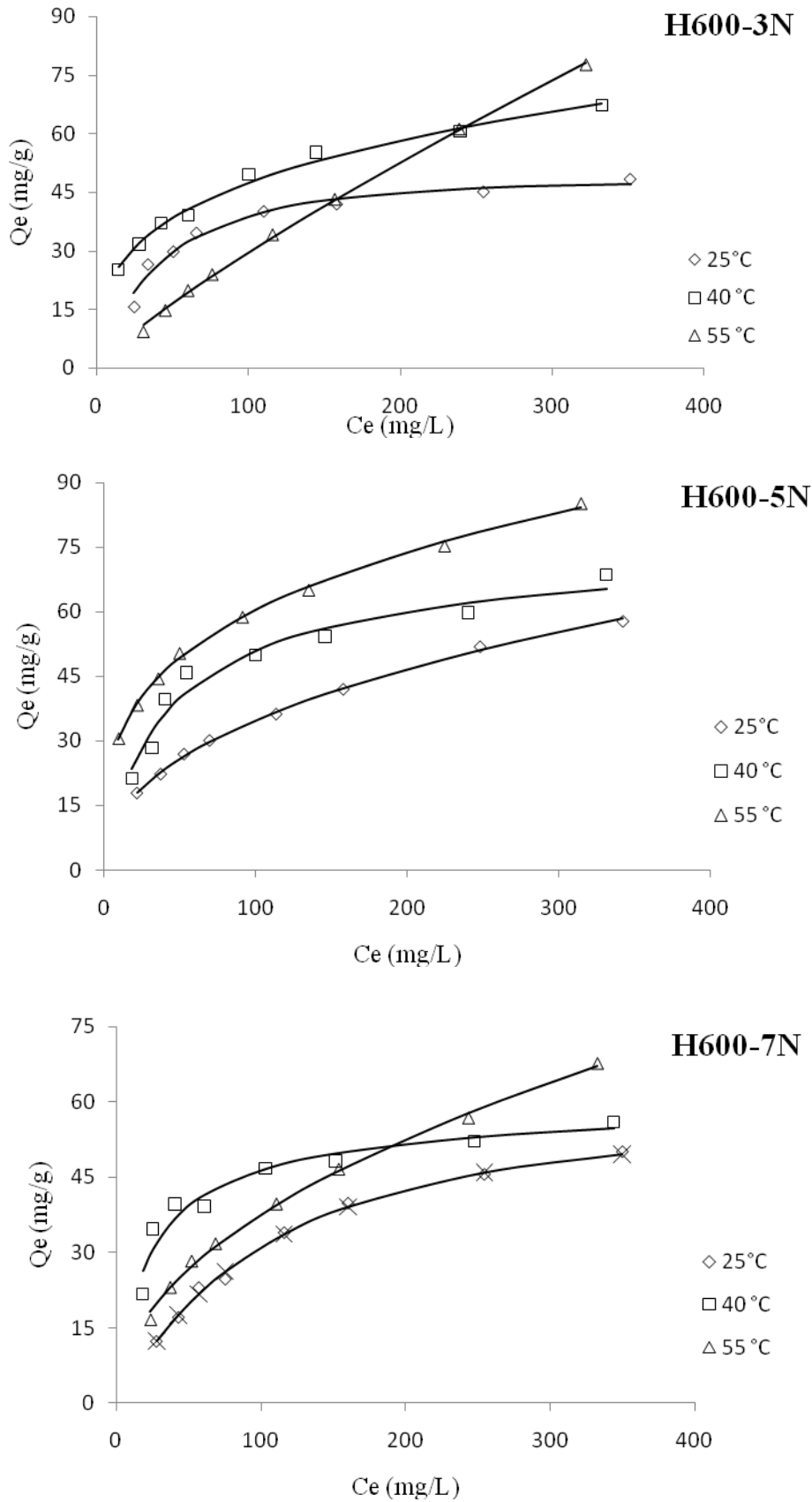


Figure III.18b: Isothermes de RC expérimentales (. . .) et théoriques d’après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour : H600-3N, H600-5N et H-600-7N.

Tableau III.13: Paramètres de Redlich-Peterson relatifs au rouge Congo

Echantillon	Température (°C)	Q_{exp} (mg/g)	β	a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	K_{RP} (L/g)	R^2	Erm (%)
H	25	10,40	1,190	0,002	0,412	0,996	2,2
	40	14,09	0,672	2,453	18,970	0,946	8,0
	55	15,59	0,167	6,075	2,934	0,999	3,5
H600-0N	25	17,77	1,231	0,003	0,640	0,980	5,7
	40	19,11	1,165	0,008	1,134	0,964	5,3
	55	22,1	0,338	4,640	7,117	0,995	4,6
H600-0,5N	25	22,81	1,039	0,013	0,961	0,979	5,3
	40	25,15	1,064	0,012	1,184	0,986	3,7
	55	28,87	0,370	4,381	8,115	0,997	3,8
H600-3N	25	27,5	1,091	0,012	1,097	0,968	5,9
	40	28,58	0,712	2,215	28,383	0,991	2,6
	55	66,59	0,181	5,882	4,296	0,999	3,9
H600-5N	25	25,43	0,588	2,901	15,483	0,999	1,3
	40	50,38	0,947	0,038	2,025	0,959	7,0
	55	67,25	0,709	220,96	3491,7	0,998	1,0
H600-7N	25	23,26	1,101	0,004	0,519	0,996	2,4
	40	27,37	0,957	0,068	3,041	0,935	6,5
	55	49,25	0,527	3,253	14,229	0,997	2,5

L'équation de Redlich-Peterson décrit de façon convenable l'adsorption de rouge Congo par les matériaux halloysitiques (Figure III.18a-b). Les valeurs de Erm sont $\leq 8\%$ et R^2 globalement $\geq 0,98$. Un bon accord entre des isothermes expérimentales et le modèle de Redlich-Peterson a été trouvé pour le système rouge Congo-coquille d'anacarde [8]. Les valeurs de K_{RP} augmentent avec la température pour H600-0N, H600-0,5N et H600-7N. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, pour les solides halloysitiques. Ceci indique une adsorption favorable sur des matériaux halloysitiques hétérogènes énergétiquement.

III.8. INFLUENCE DES SELS

Les différentes sources d'eau contiennent des substances minérales et organiques, à des concentrations variables. Il s'agit principalement de cations de métaux lourds et légers, d'anions de type nitrates, chlorures, sulfates, carbonates, de colorants, de pesticides... Afin de mieux comprendre l'impact de ces derniers sur le processus de rétention de VM et RC, différents sels ont été ajoutés à nos solutions de colorants, tels que NaCl, $\text{CaCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HPO}_4+6\text{H}_2\text{O}$. La concentration des sels ajoutés varie dans l'intervalle 0,01–0,1 mole/L.

La figure III.19 montre l'effet de la concentration des sels sur la capacité d'adsorption de vert malachite par H600-0,5N, à 80 mg/L.

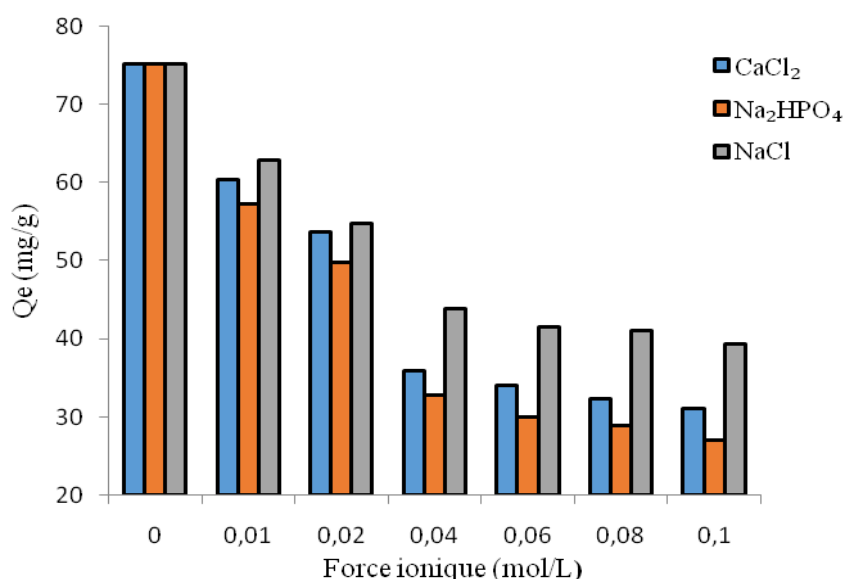


Figure III.19. Influence des sels sur la capacité d'adsorption de VM par H600-0,5N

Nous constatons que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration ionique. Un résultat identique a été trouvé par différents auteurs [29,30]. La diminution de l'adsorption en présence de NaCl s'expliquerait par deux hypothèses. La première réside dans le fait que Na^+ interagit avec les sites négatifs disponibles dans H600-0,5N, éliminant ainsi des sites destinés aux molécules de VM. La deuxième hypothèse est que la présence de NaCl, en solution, augmente le degré de dissociation des molécules de VM, en facilitant leur protonation [31].

L'ajout de CaCl_2 ou Na_2HPO_4 à la solution de VM conduit également à une diminution de la quantité adsorbée. L'effet est, toutefois, plus prononcé comparativement à NaCl. A titre

d'illustration, à une concentration en sels de 0,1 mole/L, H600-0,5N adsorbe 39, 31 et 27 mg/g de VM, en présence de NaCl, CaCl₂ et Na₂HPO₄, respectivement. Bilgiç [32] a montré que les ions bivalents ont un effet inhibiteur plus important que les monovalents. Par ailleurs, la présence de deux Na⁺ (Na₂HPO₄), en solution, inhibe beaucoup plus la rétention de VM.

La figure III.20 met en évidence l'influence de NaCl en présence de différentes concentrations de vert malachite.

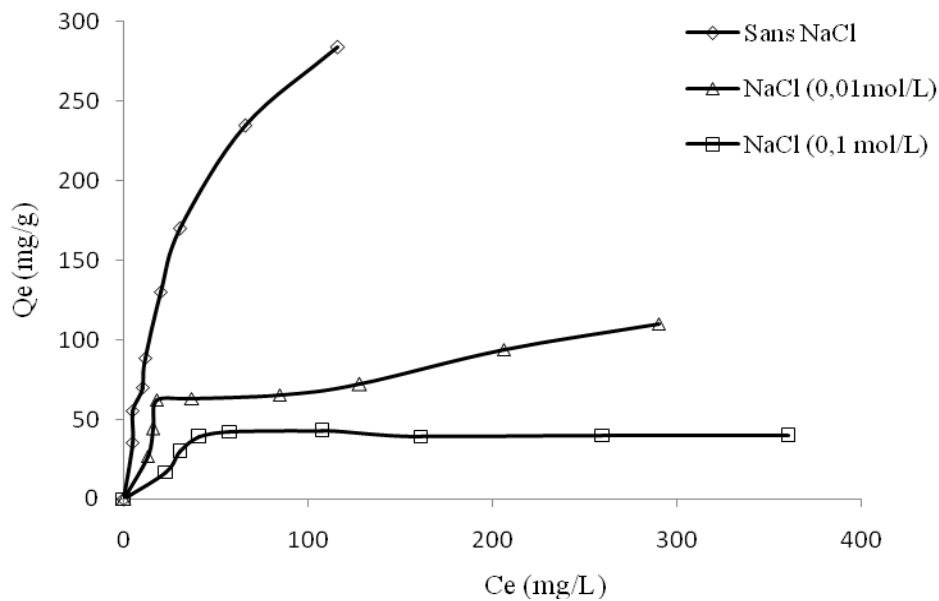


Figure III.20. Influence de NaCl sur l'isotherme d'adsorption de VM par H600-0,5N

Nous remarquons que l'adsorption de VM diminue avec l'augmentation de la concentration de NaCl. Tekin et al. [33] ont trouvé un résultat pareil dans le cas de l'adsorption de polyacrylamide sur une kaolinite en présence de NaCl.

La figure III.21 montre l'effet de la force ionique sur l'adsorption de rouge Congo par H600-5N. Contrairement à VM, la rétention de RC augmente en présence de NaCl et CaCl₂. Cette évolution est fonction de la concentration des sels.

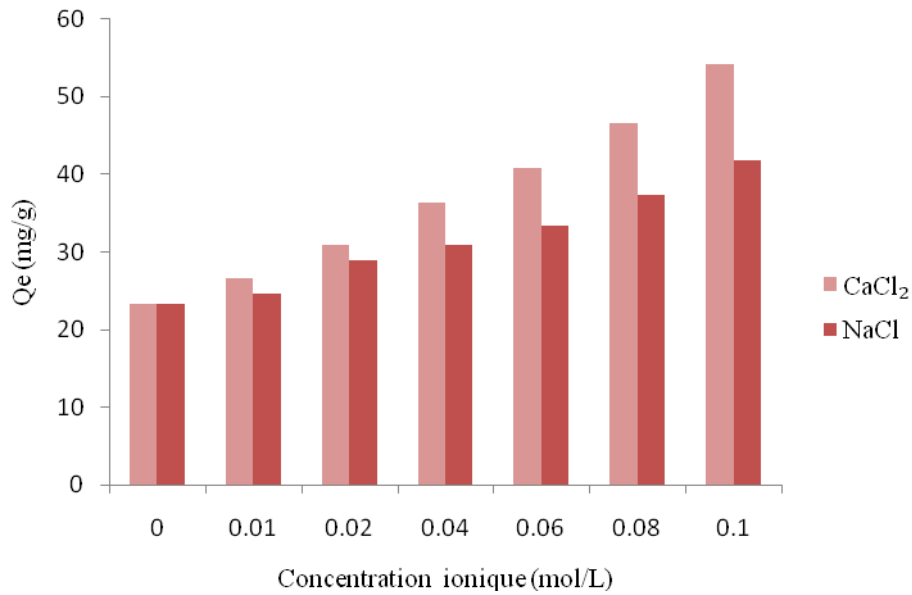


Figure III.21. Influence de la force ionique sur la capacité d'adsorption de RC par H600-5N

L'augmentation de la concentration ionique a un effet bénéfique sur la charge positive de la surface interne de H600-5N, de sorte à promouvoir l'interaction des molécules de rouge Congo avec le lumen [34-35]. Pour confirmer cette affirmation, nous avons établi l'isotherme d'adsorption de RC en présence de 0,1 mol/L de CaCl₂ (Figure III. 22). Sur la gamme de concentrations explorée, la quantité de RC adsorbée augmente en présence de CaCl₂.

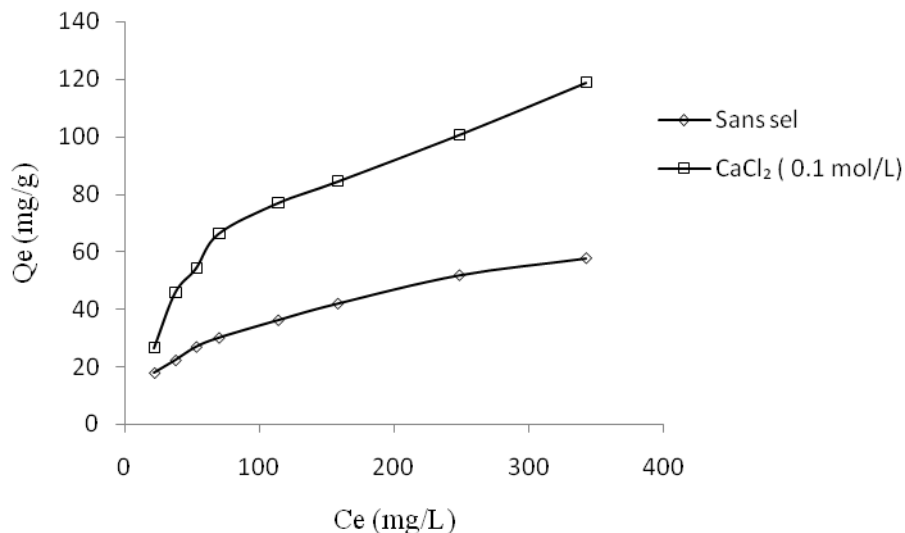


Figure III.22. Influence de CaCl₂ sur l'isotherme d'adsorption de rouge Congo par H600-5N

III.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques, mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [36,37] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{III.15})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole.K)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.16})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température. L'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.17})$$

Les tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, relatifs au vert malachite et rouge Congo, sont représentés sur les figures III.23 et III.24, respectivement.

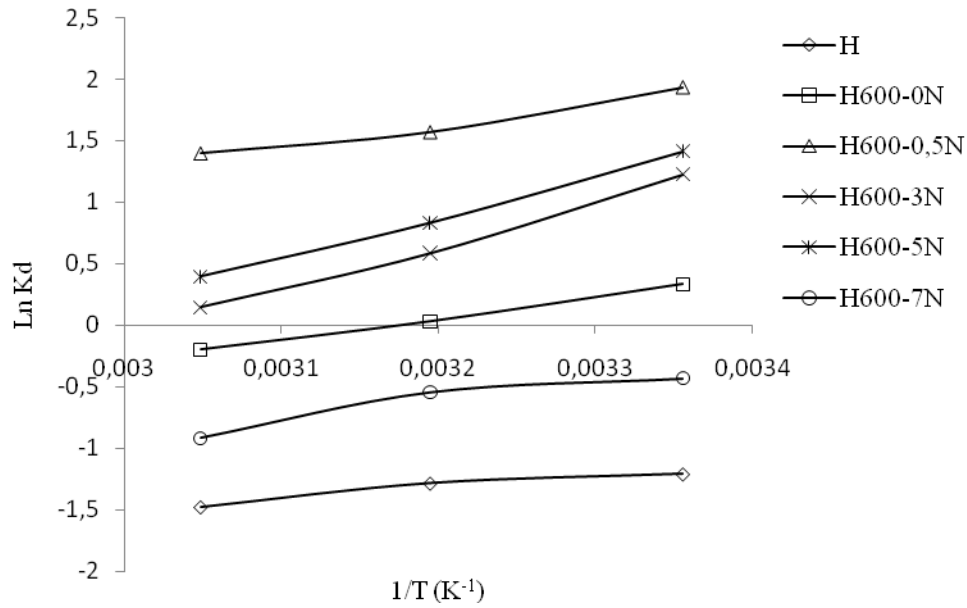


Figure III.23: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

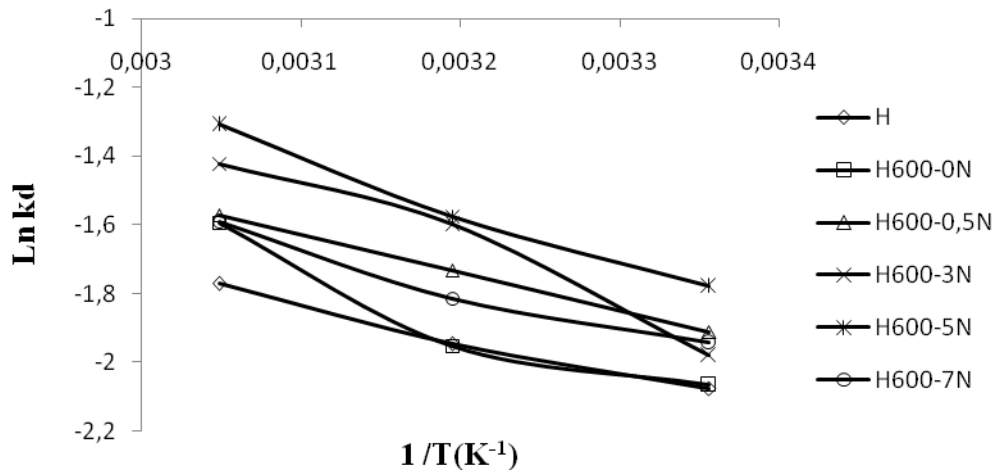


Figure III.24: Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$

A partir des tracés des figures III.23 et III.24, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans les tableaux III.14 et III.15.

Tableau III.14: Grandeurs thermodynamiques relatives au vert malachite

Echantillon	$\Delta H(\text{kJ/mole})$	$\Delta S(\text{kJ/mole.K})$	$\Delta G (\text{kJ/mole})$		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	-7,23	-0,034	2,95	3,46	3,97
H600-0N	-14,31	-0,045	-0,80	-0,12	0,56
H600-0,5N	-14,73	-0,033	-4,74	-4,24	-3,74
H600-3N	-24,80	-0,074	-2,59	-1,47	-0,35
H600-5N	-18,46	-0,005	-3,04	-2,27	-1,49
H600-7N	-12,91	-0,047	0,97	1,67	2,36

Tableau III.15: Grandeurs thermodynamiques relatives au rouge Congo

Echantillon	$\Delta H (\text{kJ/mole})$	$\Delta S (\text{kJ/mole.K})$	$\Delta G (\text{kJ/mole})$		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	8,31	0,010	5,22	5,07	4,91
H600-0N	12,69	0,025	5,22	4,85	4,47
H600-0,5N	9,20	0,015	4,73	4,51	4,28
H600-3N	15,21	0,035	4,84	4,32	3,80
H600-5N	12,67	0,028	4,44	4,03	3,61
H600-7N	9,45	0,015	4,85	4,62	4,39

Les valeurs de ΔG sont globalement négatives dans le cas de l'adsorption de VM par les solides halloysitiques traités thermiquement et chimiquement [38]. Ceci implique la spontanéité du processus. ΔG diminue en valeurs absolues, toutefois, avec l'augmentation de la température, ce qui a pour conséquence de diminuer le caractère spontané de la rétention de VM. Les valeurs de ΔH et ΔS sont négatives, ce qui est en accord avec les travaux de Sekhar et al. [11] relatifs à la fixation de vert malachite sur la cellulose. Elles montrent la nature exothermique du processus d'adsorption, avec obtention de systèmes adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonnés ($\Delta S < 0$). L'élimination de VM est vraisemblablement de nature physique.

Le comportement du rouge Congo est complètement différent. Les valeurs positives de ΔG montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané. Ce caractère diminue avec la température. L'adsorption de RC est endothermique, car les valeurs de ΔH sont positives. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de ΔS suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. L'évolution de ces grandeurs thermodynamiques révélerait une chimisorption. Ziane et al. [39] ont également obtenu une chimisorption dans le cas de la récupération de RC par des solides dolomitiques.

III.10. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau III.16 compare la quantité maximale adsorbée par nos meilleurs adsorbants halloysitiques, vis-à-vis du vert malachite et du rouge Congo, par rapport à des matériaux de nature différente.

Tableau III.16: Capacités de fixation de vert malachite et rouge Congo par différents adsorbants

Adsorbant	Vert malachite		Adsorbant	Rouge Congo	
	Qe (mg/g)	Référence		Qe (mg/g)	Référence
Acrylamide	4,8	40	Coquille de noix de cajou	5,18	49
Charbon actif–Cd(OH) ₂	19	41	Boue rouge activée par acide	7,08	8
Kaolinite	25,7	42	Nanoparticules de Fe ₃ O ₄ magnétique	11,22	50
Zéolithe naturelle	27,3	43	Coquille communis de Myrtus	19,00	51
Charbon actif à base de noix de coco	27,4	44	Xerogel d'aniline propyl silice	22,62	52
Argile modifiée par composé organique	56,8	45	Graphene magnétique	34,00	53
Biocharbon à base de cosse de riz	67,6	46	Biomasse	35,7	54
Sciure de bois de hêtre	83,2	47	Montmorillonite modifiée par chitosan	54,52	55
Charbon actif à base de pin	96,2	48	Charbon actif/ Fe ₃ O ₄ /Cellulose	66,09	5
Charbon actif à base de résidu d'abricot	116,3	15	Charbon actif	79,00	56
Charbon actif	136,6	10	Alumine–γ de type nanotige	83,80	57
H600-0,5N	283,9	Cette étude	H600-5N	85,06	Cette étude

Les résultats montrent que nos matériaux présentent une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à celles mentionnées dans le tableau III.8.

III.11. DESORPTION ET REGENERATION

III.11.1. Désorption de vert malachite et rouge Congo par différents solvants

La facilité de désorption et de régénération constitue un aspect important pour l'application pratique de n'importe quel adsorbant. Les valeurs trouvées donnent une idée au sujet du type d'interaction adsorbat-adsorbant et de la possibilité de réutilisation du matériau [58]. Les échantillons H600-0,5N et H600-5N ont été considérés pour les études de désorption et de régénération de vert malachite et rouge Congo, respectivement.

20 mg de H600-0,5N a été mélangé avec 20 mL d'une solution de vert malachite à 400 mg/L et agité pendant 2 heures, à 25 °C. Ce matériau, chargé de colorant, a été mélangé avec des solvants pendant 2 h, à 25 °C. Au total, six solvants ont été employés pour extraire le vert malachite adsorbé par H600-0,5N (Figure III.25). La même procédure a été répétée pour le rouge Congo. Cependant, nous avons considéré H600-5N et une température de 55 °C (Figure III.26).

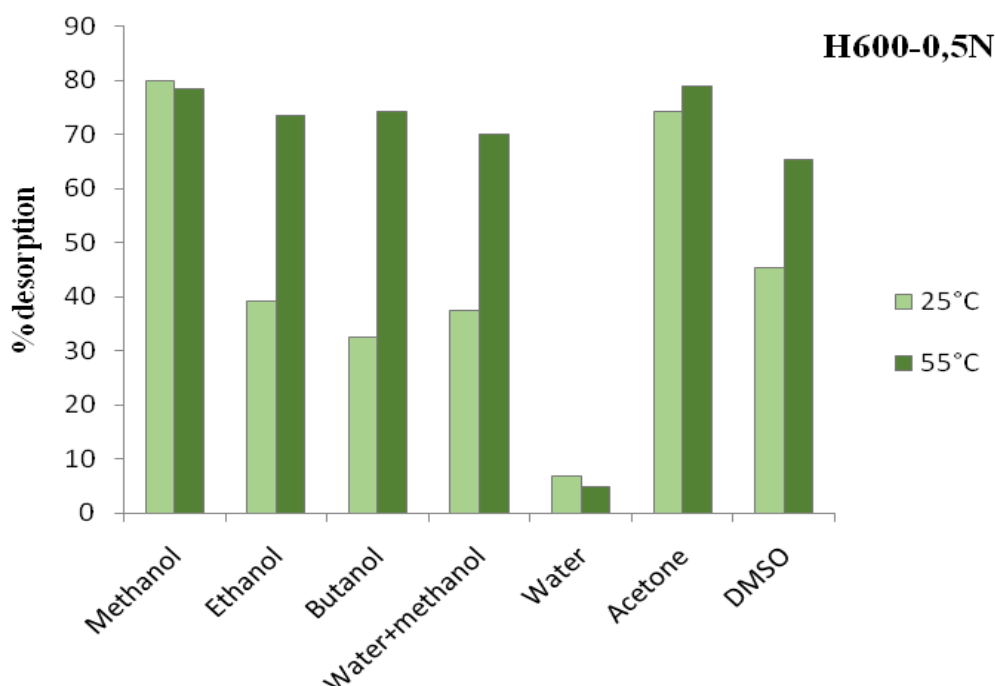


Figure III.25: Pourcentage de désorption de vert malachite à partir de H600-0,5N en fonction de différents solvants à 25 et 55 °C

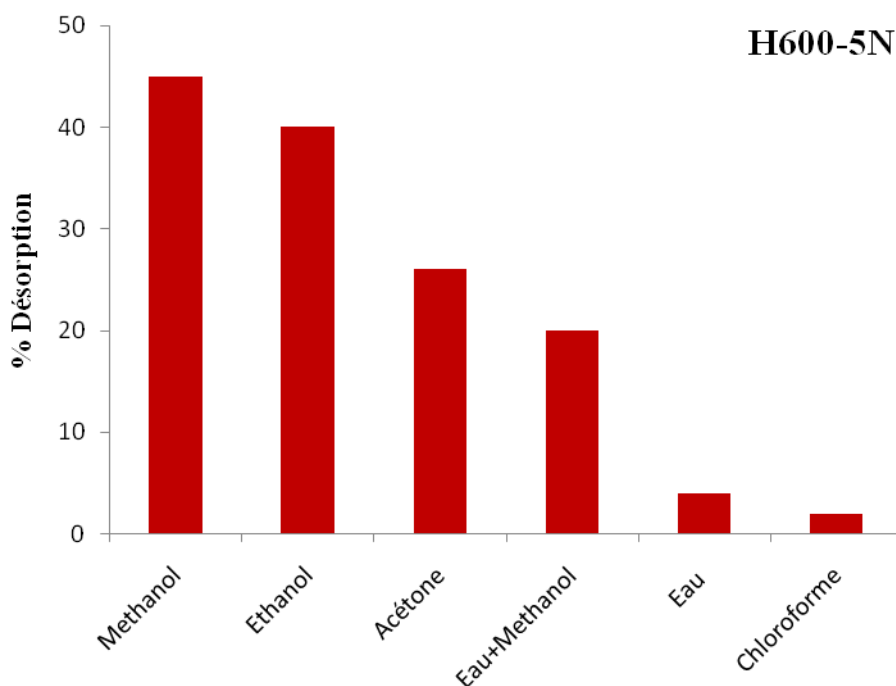


Figure III.26: Pourcentage de désorption de rouge Congo à partir de H600-5N en fonction de différents solvants à 55 °C

L'eau est un désorbant médiocre, puisque seulement 6,9% ont été désorbés, à 25 °C (Figure III.25). Ceci montre que le vert malachite a plus d'affinité pour H600-0,5N que pour l'eau. Parmi les autres éluants, le méthanol manifeste la plus grande capacité de désorption. Cette capacité est sensible vis-à-vis de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, soit méthanol, éthanol et butanol. Plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus la capacité de désorption diminue. A 25 °C, le méthanol désorbe 80,0% de la quantité totale adsorbée. Si le processus d'adsorption était totalement réversible, 100% des molécules adsorbées auraient été désorbées. L'obtention de 80% indique qu'une certaine hétérogénéité existe par rapport à des sites spécifiques, sièges d'une forte interaction entre des molécules de vert malachite et ces centres d'adsorption hautement énergétiques [59].

La désorption augmente globalement en passant de 25 à 55 °C. Pour cette dernière température, elle atteint une étendue plus ou moins comparable, autour de 75%, excepté pour l'eau. Ceci s'expliquerait par la nature physique de l'adsorption de VM par H600-0,5N : une augmentation de la température aurait comme conséquence une capacité d'adsorption décroissante et, ainsi, un taux de désorption croissant. Quelque soit la température, le colorant désorbé a été caractérisé à λ_{\max} de 617 nm, soit la même que lors de l'adsorption. Ceci prouve qu'il n'y a aucun changement de structure de VM pendant le processus de désorption [60].

Pour le rouge Congo, l'eau et le chloroforme se révèlent de piètres extractants, puisque la désorption de RC ne dépasse pas 4%. Le colorant récupéré a été caractérisé à λ_{\max} de 498 nm, soit à la même longueur d'onde que pour l'adsorption. Un léger mieux a été obtenu avec l'acétone [61] avec 26%. Parmi les autres éluants, le méthanol manifeste la plus grande capacité de désorption, soit 50% de la capacité totale adsorbée. Le taux est légèrement plus faible pour l'éthanol. Que ce soit pour VM ou RC, l'éthanol est moins efficace que le méthanol. Le fait que le maximum se situe à 50%, contre 80% pour VM, montre que RC est fortement lié aux sites de H600-5N. Sur la base de l'évolution des grandeurs thermodynamiques, il s'agit vraisemblablement d'une chimisorption.

III.11.2. Régénération par le méthanol

L'étude de la régénération a consisté à l'évaluation de cinq cycles d'adsorption–désorption, en utilisant le méthanol comme éluant. Les résultats sont représentés sur la figure III.27 et III.28.

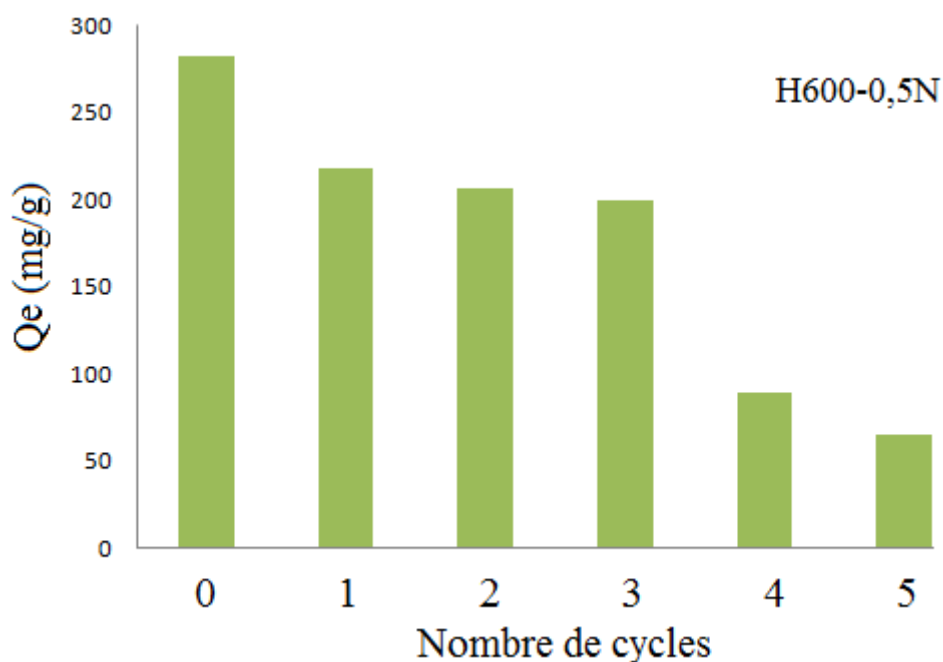


Figure III.27: Régénération de H600-0,5N par le méthanol à 25 °C

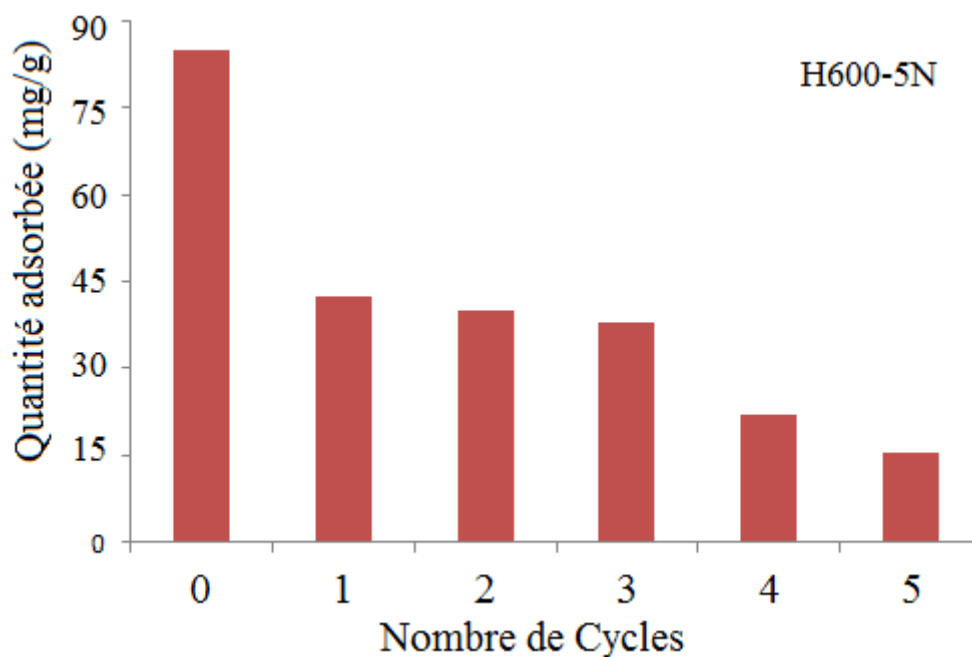


Figure III.28: Régénération de H600-5N par le méthanol à 55 °C

Pour les trois premiers cycles, H600-0,5N maintient globalement sa capacité d'adsorption vis-à-vis du vert malachite, c'est-à-dire une valeur autour de 80% (Figure III.27). Elle diminue pour le quatrième cycle et atteint 30%, pour le dernier cycle. Wang et al. [62] ont constaté que la quantité adsorbée est maintenue pendant cinq cycles pour un nanocomposite. Un des problèmes rencontrés est qu'une certaine quantité d'adsorbant a été perdue durant les cycles d'adsorption-désorption successifs. Un autre problème est qu'une partie des sites d'adsorption ont été occupés de manière permanente par les molécules de méthanol [63]. Ceci justifierait pourquoi l'adsorption diminue à partir d'un certain nombre de cycles.

La première régénération a permis de récupérer 50% de la capacité d'adsorption maximale de rouge Congo. Les 50% manquant sont la conséquence d'une interaction forte entre des sites hautement énergétique et des molécules de RC. L'adsorption est maintenue à l'issue de la deuxième et troisième régénération (Figure III.28). A partir du quatrième, elle diminue et atteint 37% (15,78 mg/g) pour le dernier. La régénération par rapport au rouge Congo a été plus ardue [34] que pour le vert malachite.

III.12. MECANISME D'ADSORPTION DE RC PROPOSE

Sur la base de paramètres déterminés, tels que les grandeurs thermodynamiques, la désorption et la régénération, il semblerait que l'interaction des molécules de rouge Congo avec les solides halloysitiques est de nature chimique. Un travail précédent, réalisé au niveau de notre laboratoire, relatif à la récupération de RC par des solides dolomitiques, a aussi abouti à une chimisorption [39]. Sachant que le rouge Congo est adsorbé sur la surface interne de l'halloysite, appelée lumen, le mécanisme proposé serait le suivant (Figure III.29) :

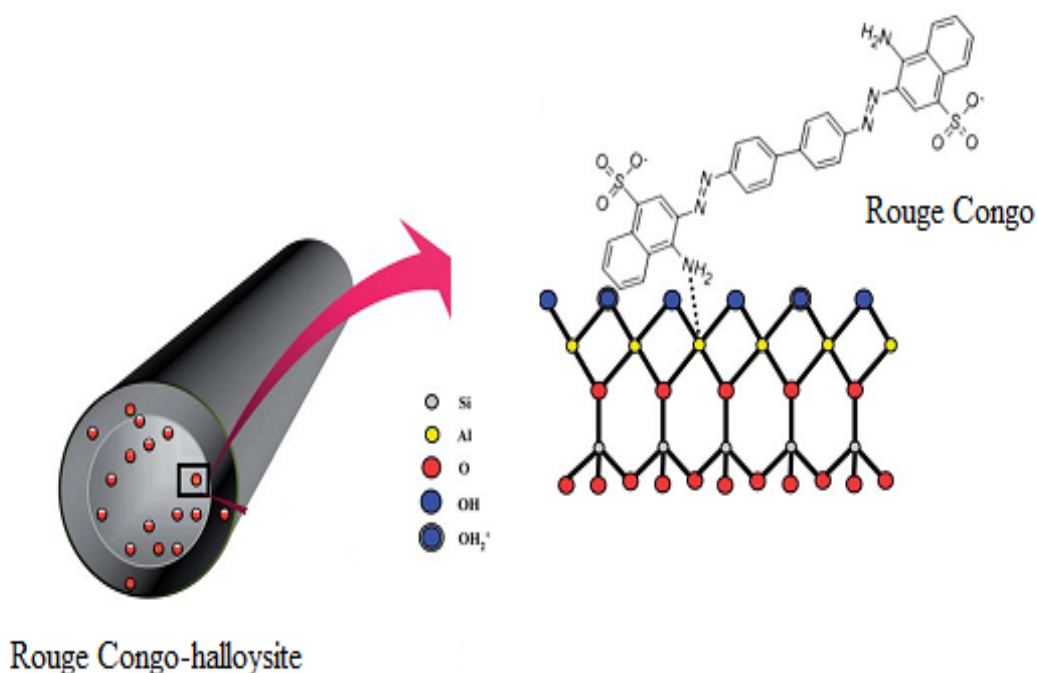


Figure III.29: Schéma de l'interaction entre lumen de l'halloysite et le rouge Congo [64]

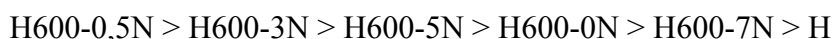
L'interaction chimique mettrait en évidence une profonde implication de groupes amine dans la complexation des Al et/ou Si, formant des complexes de surface de la sphère interne. Ces derniers sont créés comme résultat de la formation de liaisons chimiques faibles entre des espèces anioniques (base de Lewis) et les ions métalliques à la surface du solide (acide de Lewis), les atomes d'azote fournissant des électrons non liants pour établir cette liaison.

III.13. CONCLUSION

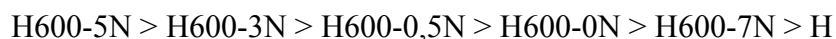
Dans ce chapitre, nous avons traité de la récupération de vert malachite (VM) et rouge Congo (RC) par des matériaux halloysitiques modifiés thermiquement et chimiquement. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 617 et 598 nm pour VM et RC, respectivement. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont une concentration solide/solution: 1 g/L, pH de la solution: 6, temps de contact à l'équilibre: 120 min.

L'adsorption de vert malachite et rouge Congo est rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. L'adsorption des deux colorants suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Par rapport à la diffusion intra-particulaire, l'augmentation de la valeur de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, la diffusion à travers le film liquide entourant les particules du solide contribue également.

Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. L'affinité vis-à-vis du vert malachite évolue selon la séquence suivante:



La séquence suivie pour le rouge Congo est:



L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement les isothermes relatives à VM et RC. Il s'agit d'un modèle mathématique à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire, qui prend en considération les propriétés de surface du matériau.

La capacité d'adsorption de VM diminue avec l'augmentation de la concentration des sels en solution. La diminution est beaucoup plus prononcée pour $CaCl_2$ ou Na_2HPO_4 ,

comparativement à NaCl. Contrairement à VM, la rétention de RC augmente en présence de NaCl et CaCl₂. Cette évolution est fonction de la concentration des sels.

Les grandeurs thermodynamiques ont révélé la nature physique, spontanée et exothermique du processus de fixation de vert malachite. Les valeurs positives de ΔG , pour le rouge Congo, montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané et endothermique, avec possibilité de chimisorption.

L'eau est un désorbant médiocre, car seulement 6,9% de VM ont été désorbés. Le méthanol est le plus efficace, puisqu'il désorbe 80,0% de la quantité totale adsorbée. Le méthanol est aussi le meilleur extractant pour le rouge Congo, toutefois, le taux ne dépasse pas 50%.

L'étude de la régénération a consisté à l'évaluation de cinq cycles d'adsorption-désorption, en utilisant le méthanol comme éluant. La capacité d'adsorption est maintenue à l'issue de trois régénérations. Elle diminue pour la quatrième et atteint 30 et 37% pour VM et RC, respectivement. La diminution à partir d'un certain nombre de régénérations s'expliquerait par le fait qu'une certaine quantité d'adsorbant a été perdue durant les cycles d'adsorption-désorption successifs. Par ailleurs, une partie des sites a été occupée de manière permanente par les molécules de méthanol.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Xiaoying, M.Q. Jiang, X.Q. Shan, Z.G. Pei, Z. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 243–247.
- [2] M. Alkan, B. Kalay, M. Dogan, O. Demirbas, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 867-876.
- [3] K. Porkodi, K.V. Kumar, *J Hazard. Mater.*143 (2007) 311–327.
- [4] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, *J. Hazard. Mater.*159 (2008) 574–579.
- [5] H.Y. Zhu, Y.Q. Fu, R. Jiang, J.H. Jiang, L. Xiao, G.M. Zeng, S.L. Zhao, Y. Wang, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 494–502.
- [6] R. Zhai, B. Zhang, L. Liu, Y. Xie, H. Zhang, J. Liu, *Catal. Commun.* 12 (2010) 259–263.
- [7] B. Kasprzyk-Hordern, *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (2004) 19–48.
- [8] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, *Desalination* 261 (2010) 52 –60.
- [9] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water Res.* 29 (2003) 147-156.
- [10] E. Bulut, M. Ozacar, I.A. Sengil, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 234–246.
- [11] C.P. Sekhar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, *Chemosphere* 77 (2009) 842–847.
- [12] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (1898) 1–39.
- [13] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem*, 34 (1999) 451–465.
- [14] L. Wang, J. Zhang, R. Zhao, C. Li, Y. Li, C. Zhang, *Desalination* 254 (2010) 68–74.
- [15] T. Bhagavathi Pushpa, J. Vijayaraghavan, S.J. Sardhar Basha, V. Sekaran, K. Vijayaraghavan, J. Jegan, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 118 (2015) 177–182.
- [16] X. Han, P. Tian, H. Pang, Q. Song, G Ning, Y. Yu, H. Fang, *RSC Adv.* 4 (2014) 28119.
- [17] W. C. Wanyonyi, J.M. Onyari, P.M. Shiundu, *Energy Procedia* 50 (2014) 862 – 869
- [18] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 237–244.
- [19] W.J. Weber, J.C. Morris, *J, sanitary Eng. Div* 89 (1963) 31–60.
- [20] C.A. Basar, *J. Hazard. Mater.* B135 (2006) 232–241.
- [21] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J, Chem, Soc*, 93 (1960) 3973.

- [22] R. Han, Y. Wang, Q. Sun, L. Wang, J. Song, X. He, C. Dou, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 1056–1061.
- [23] Z. Bekc, Y. Sekia, L. Cavas, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1454–1460.
- [24] S. Chatterjee, T. Chatterjee, S.R. Lim, S.H. Woo, *Bioresour. Technol* 102 (2011) 4402–4409.
- [25] S. Chatterjee, D.S. Lee, M.W. Lee, Seung H. Woo, *Bioresour. Technol* 100 (2009) 3862–3868.
- [26] O. Redlich, D.L. Peterson, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1024–1033.
- [27] A. Witek-Krowiak, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 976–985.
- [28] Y. Zhou, Y. Min, H. Qiao, Q. Huang, E. Wang, T. Ma, *Int. J. Biol. Macromol.* 74 (2015) 271–277.
- [29] R.R. Mishra, P. Chandran, S.S. Khan, *RSC Adv.* 4 (2014) 51787.
- [30] Y.L. Ma, Z.R. Xu, T. Guo, P. You, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 283–288
- [31] M.H. Karaoglu, M. Dogan, M. Alkan, *Microporous Mesoporous Mater.* 122 (2009) 20–27.
- [32] C. Bilgiç, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 33–38.
- [33] N. Tekin, O. Demirbas, M. Alkan, *Microporous Mesoporous Mater.* 85 (2005) 340–350.
- [34] Z. Hu, H. Chen, F. Ji, S. Yuan, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 292–297.
- [35] H. Saygılı, F. Güzel, *Chem. Eng. Res. Des* 100 (2015) 27–38.
- [36] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [37] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, *Separ. Purif. Technol.* 53 (2007) 97–110.
- [38] L. Zhang, H. Zhang, W. Guo, Y. Tian, *Appl. Clay Sci.* 93 (2014) 85–93.
- [39] S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, H. Benmekki, J. Schott, A. Khelifa, *Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 695-708.
- [40] B.S. Kaith, R. Jindal, R. Sharma, *RSC Adv.* 5 (2015) 43092.
- [41] M. Ghaedi, N. Mosallanejad, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1085–1096.
- [42] P. Janos, *Environ, Sci, Technol*, 37 (2003) 5792–5798.
- [43] J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 774–782.
- [44] Uma, S. Banerjee, Y.C. Sharma, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1099–1105.

- [45] S.S. Tahir, N. Rauf, *Chemosphere* 63 (2006) 1842–1848.
- [46] L. Leng, X. Yuan, G. Zeng, J. Shao, X. Chen, Z. Wu, H. Wang, X. Peng, *Fuel* 155 (2015) 77–85.
- [47] S.D. Khattri, M.K. Singh, *Adsorpt, Sci, Technol*, 17 (1999) 269–282,
- [48] H.H. Hammud, A. Shmait, N. Hourani, *RSC Adv* 5 (2015) 7909.
- [49] A. Tor, Y. Cengeloglu, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 409-415.
- [50] Z. Zhang, J. Kong, *J. Hazard. Mater.* 193 (2011) 325-329.
- [51] M. Ghaedi, H. Tavallali, M. Sharifi, S.N. Kokhdan, A. Asghari, *Spectrochim Acta Part A* 86 (2012) 107-114.
- [52] F. A. Pavan, S. L.P. Dias, E. C. Lima, E. V. Benvenuti, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 64-69.
- [53] Y. Yao, S. Miao, S. Liu, L.P. Ma, H. Sun, S. Wang, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 332.
- [54] G.C. Panda, S.K. Das, A.K. Guha, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 374-379.
- [55] L. Wang, A.Q. Wang, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 979-985.
- [56] M. Iayaraja, N.P. Krishnan, R.S. Kannan, *J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.* 5 (2013) 79-89.
- [57] W. Cai, Y. Hu, J. Chen, G. Zhang, T. Xia, *Cryst. Eng. Comm.* 14 (2012) 972.
- [58] G. McKay, G. Ramprasad, P. Mowli, *Water Res.* 21 (1987) 375–377.
- [59] M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, Y.S. Al-Degs, G.M. Walker, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 2195–2220.
- [60] C. Kannan, T. Sundaram, T. Palvannan, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 137–145.
- [61] S. Chatterjee, B. P. Chatterjee, A. K. Guha, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 299 (2006) 146–152.
- [62] D. Wang, L. Liu, X. Jiang, J. Yu, X. Chen. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 466 (2015) 166–173.
- [63] J.M. Chern, C.Y. Wu, *Water Res.* 35 (2001) 4159–4165.
- [64] H. Chen, J. Zhao, J. Wu, H. Yan, *RSC Adv* 4 (2014) 15389–15393.

CHAPITRE IV

ELIMINATION DE VERT MALACHITE ET ROUGE CONGO EN MODE BISOLUTE PAR DES HALLOYSITES MODIFIEES (COADSORPTION)

IV.1. INTRODUCTION

Les travaux réalisés sur l'adsorption de polluants concernent, généralement, des solutions renfermant un seul polluant. Or, les effluents industriels sont des matrices complexes contenant plusieurs contaminants chimiques. Les composants multiples à plusieurs colorants sont généralement présents et la multiplicité peut affecter leur comportement. Il peut y avoir des interactions entre différents colorants. Leurs effets concurrentiels ou synergiques ne devraient pas être ignorés. Dans cet ordre d'idées, pour se rapprocher quelque peu de la réalité, nous avons mélangé le vert malachite (VM) et le rouge Congo (RC), pour obtenir une solution de rejet artificiel complexe.

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité du précédent, dans lequel nous avons étudié les différents paramètres influençant l'adsorption de VM et RC. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la coadsorption de vert malachite et rouge Congo par l'halloysite non modifiée (H), H600-0N, H600-0,5N et H600-5N. Les effets du pH, temps de contact et température ont été déterminés. Une comparaison entre les systèmes monosoluté et bisoluté a été établie. Les isothermes expérimentales de coadsorption ont été modélisées par des équations à plusieurs paramètres. Les surfaces tridimensionnelles ont également été tracées en utilisant le logiciel Matlab.

IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES

IV.2.1. Choix de longueurs d'onde

Une solution du mélange binaire de VM et RC a été analysée par spectrophotométrie visible, dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 400 et 800 nm. Le but est de vérifier si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant. Le résultat est présenté sur la figure IV.1.

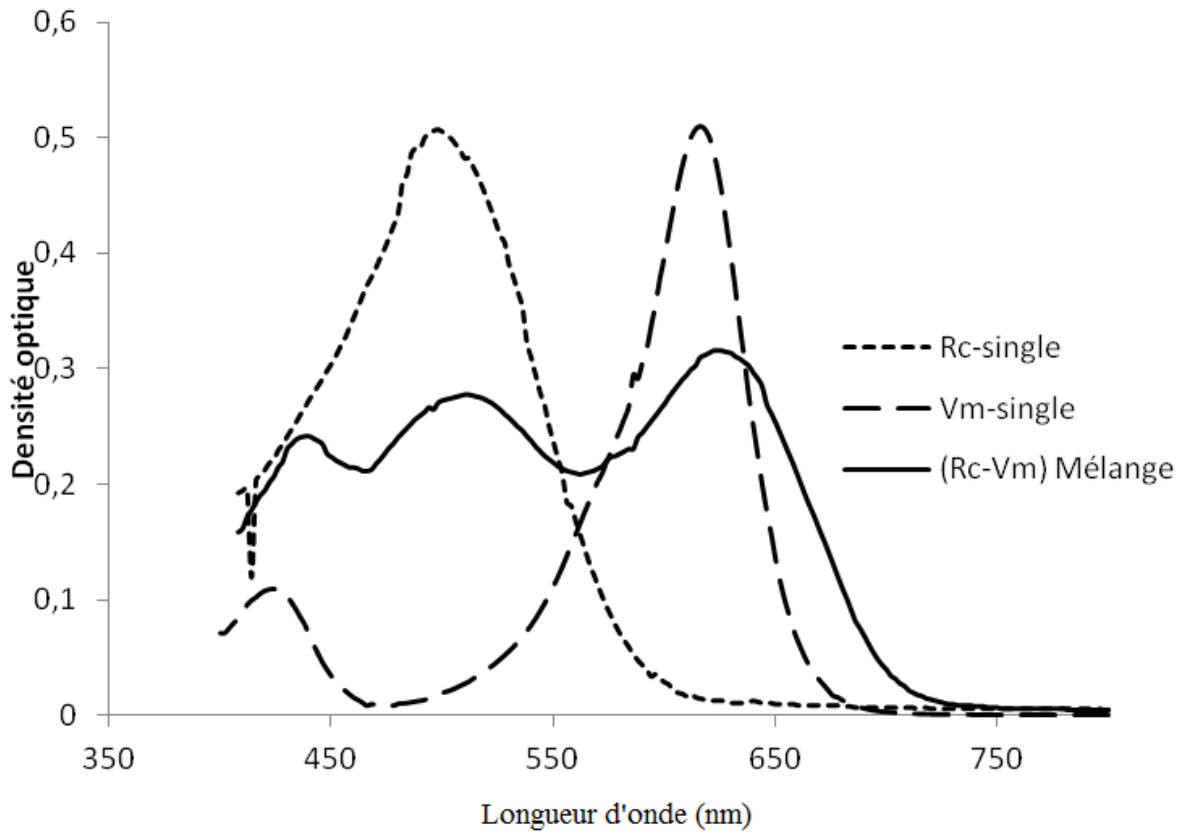


Figure IV.1: Evolution des spectres d'absorption de VM et/ou RC.

Les spectres de vert malachite et rouge Congo, en mode monosoluté, montrent des λ_{\max} à 617 et 498 nm, respectivement. Dans le cas du mélange binaire, le spectre met aussi en évidence deux fortes bandes correspondant à ces λ_{\max} . Ceci montre que, mis en compétition, chaque colorant absorbe à sa longueur d'onde, maximale, caractéristique. Toutefois, nous devons aussi tenir compte de l'absorption résiduelle du colorant 2 à $\lambda_{\max 1}$ et vice versa.

IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Chaque colorant a été dosé à 617 et 498 nm. Ce qui fait que le vert malachite et rouge Congo disposent de deux courbes d'étalonnage, chacun. Le tracé de ces quatre courbes est représenté sur la figure IV.2. L'évolution de la densité optique est linéaire avec un coefficient de détermination, $R^2, \geq 0,97$.

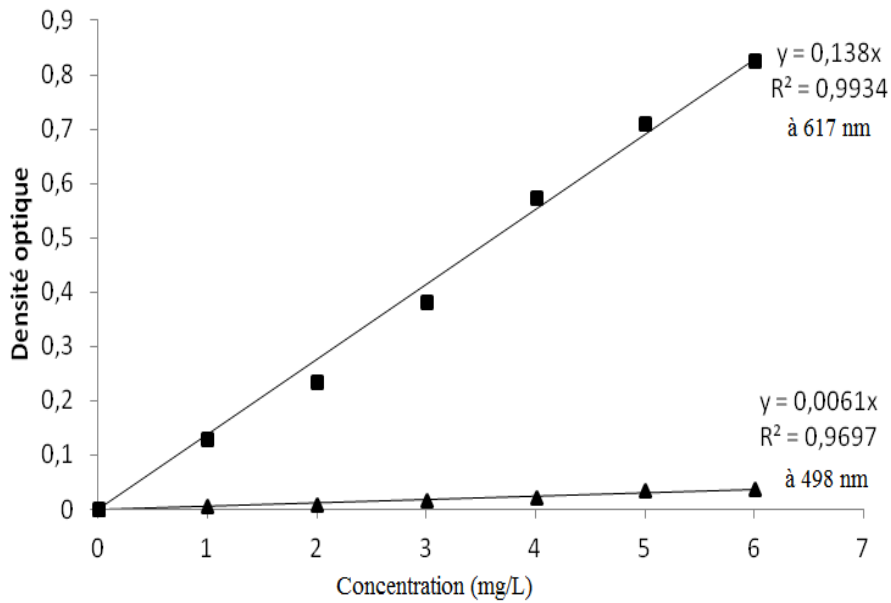


Figure IV.2: Obtention des courbes d'étalonnage de VM à 617 et 498 nm.

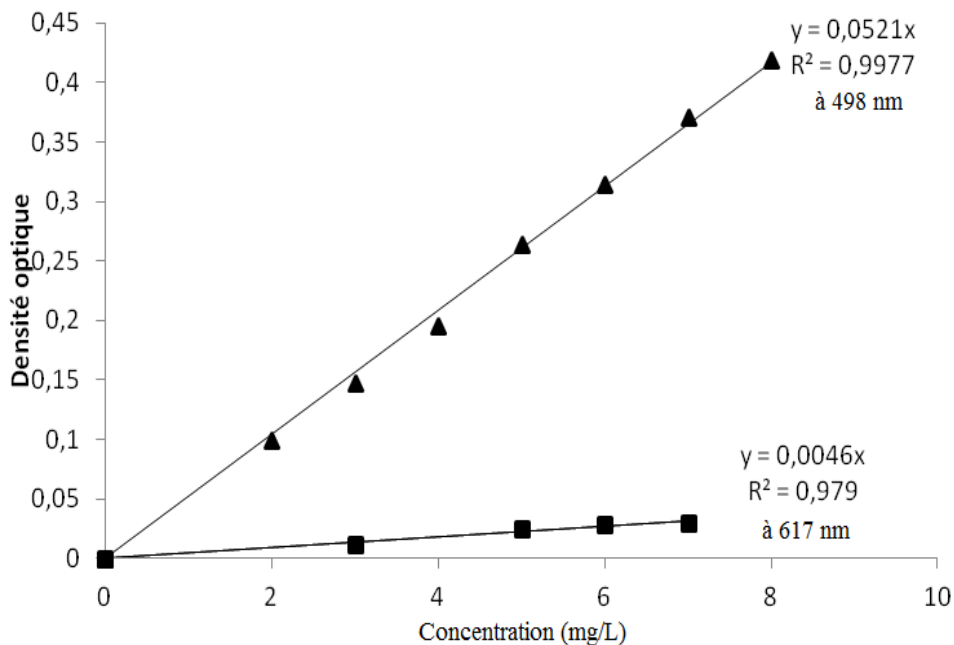


Figure IV.3: Obtention des courbes d'étalonnage de RC à 617 et 498 nm.

IV.2.3. Paramètres considérés

Pour chaque expérience, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 0,02 g de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution du mélange binaire, équimolaire, de vert malachite et rouge Congo, à la concentration désirée. Le tableau IV.1 regroupe les quantités utilisées pour chaque concentration du mélange.

Tableau IV.1: Quantités de vert malachite et rouge Congo nécessaires pour chaque mélange équimolaire.

Concentration du mélange (mg/L)	Quantité de vert malachite (mg)	Quantité de rouge Congo (mg)
50	28,54	21,46
100	57,08	42,92
150	85,62	64,38
200	114,16	85,84
300	171,24	128,76
400	228,32	171,68
600	342,49	257,51
800	456,65	343,35

Nous avons étudié, dans ce chapitre, l'effet de pH, le temps de contact, les données à l'équilibre et les paramètres thermodynamiques, relatifs à l'adsorption compétitive de ces deux colorants par H, H600, H600-0,5N et H600-5N. Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de VM et RC.

1/ pH				
Temps de Contact (h)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	150	1	3	25
			5	
			7	
			9	
			11	
2 / Cinétique				
Temps de Contact (min)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	150	1	6	25
3				
5				
10				40
20				
40				
60				55
120				
240				
3 / Isothermes de coadsorption				
Temps de contact (h)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	50	1	6	25
	100			
	150			
	200			40
	400			
	600			
	800			
Les adsorbants sont H, H600, H600-0,5N et H600-5N.				

IV.3. EFFET DU pH

Les figures IV.4, et IV.5 montrent l'évolution de la quantité adsorbée, à l'équilibre, par chaque matériau, en fonction du pH de la solution. La capacité de rétention de rouge Congo diminue avec l'augmentation du pH, contrairement à celle de vert malachite. Cette dernière est, en effet, légèrement favorisée lorsque le pH augmente. Le même comportement a été obtenu lors de la fixation des deux colorants en mode monosoluté (§.III.3.2.). Ming et al. [1] ont étudié la fixation du Cu (II) et Pb (II) à un pH 5, en mélange binaire. Anirudhan et al. [2] ont étudié l'adsorption compétitive de trois colorants cationiques : vert malachite, violet cristal et bleu de méthylène par une bentonite modifiée, à un pH 6.

Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 6

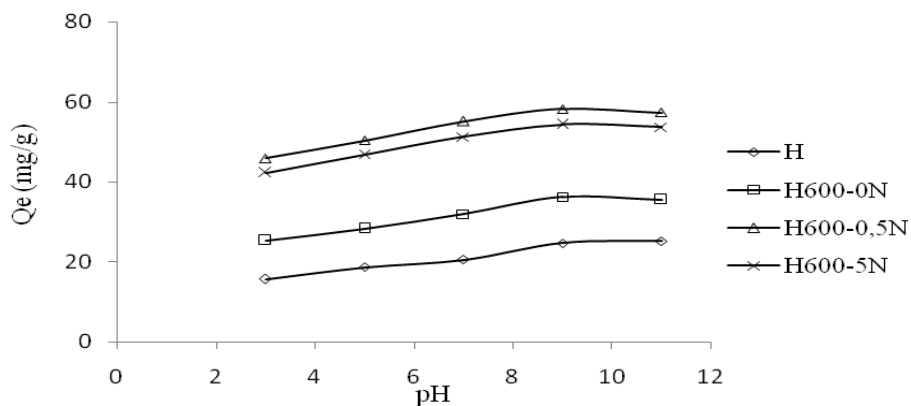


Figure IV.4: Evolution de la quantité de vert malachite adsorbée par les matériaux halloysitiques en fonction du pH.

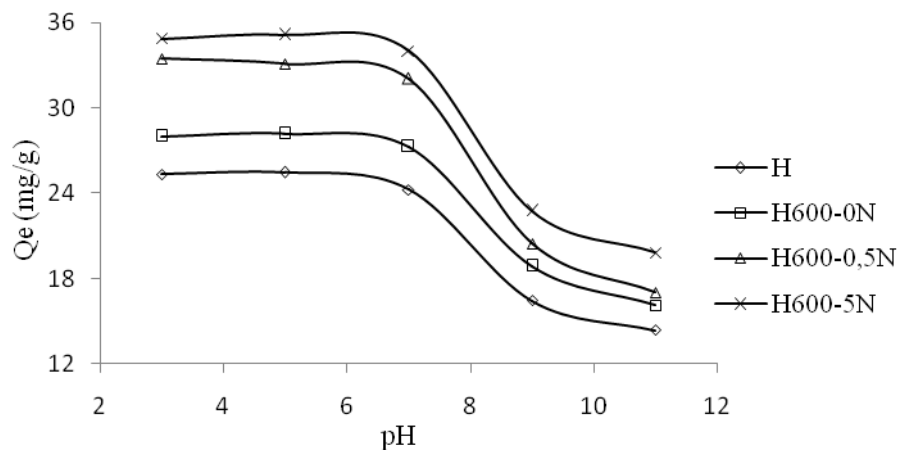


Figure IV.5: Evolution de la quantité de rouge Congo adsorbée par les matériaux halloysitiques en fonction du pH.

IV.4. ETUDE CINETIQUE

IV.4.1. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, nous avons fait varier le temps de contact dans l'intervalle 1-240 min à pH = 6. La concentration initiale du mélange vert malachite-rouge Congo est 150 mg/L. La cinétique a été étudiée à 25, 40 et 55 °C. Les courbes sont représentées sur les figures IV.6 et IV.7.

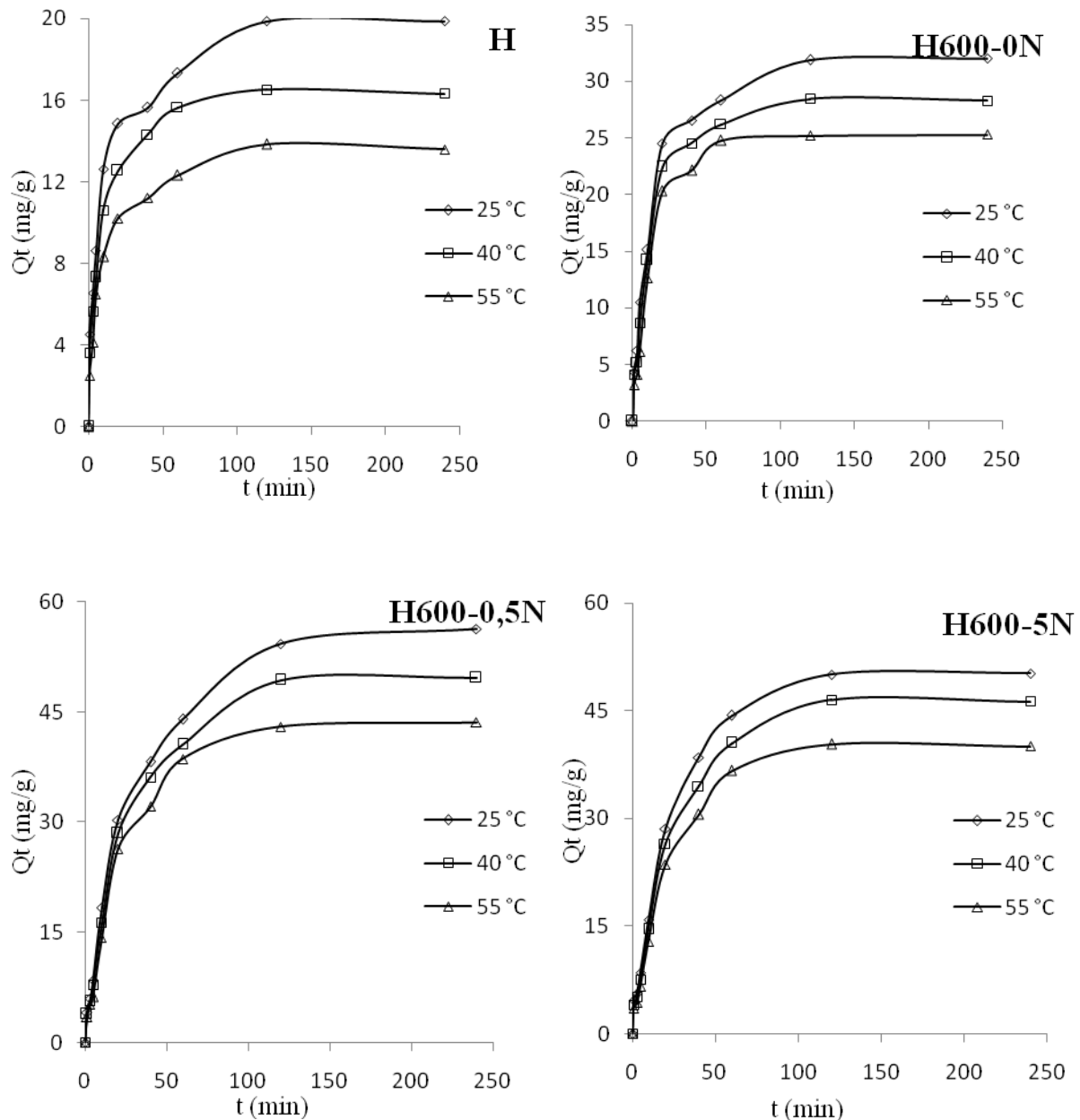


Figure IV.6: Evolution de la quantité de vert malachite adsorbée par les matériaux halloysitiques en fonction du temps et température.

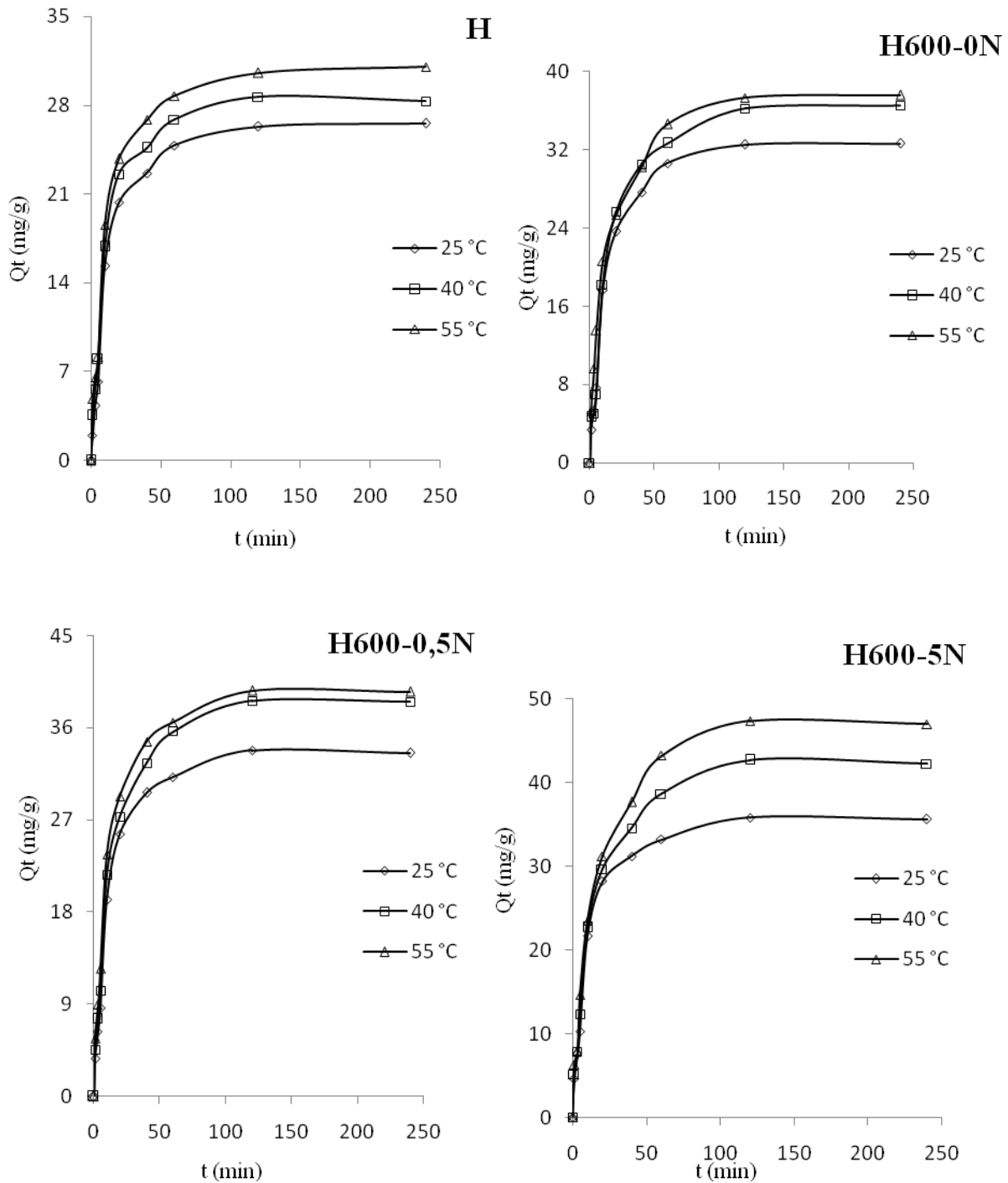


Figure IV.7: Evolution de la quantité de rouge Congo adsorbée par les matériaux halloysitiques en fonction du temps et température.

L'adsorption dans le système binaire est très rapide au cours des dix premières minutes, quelque soit le paramètre étudié. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative.

L'adsorption de vert malachite diminue avec l'augmentation de température. A titre d'exemple, H600-0,5N adsorbe 54,32 et 43,02 mg/g à 25 et 55 °C, respectivement. Le même comportement a été obtenu lors de la rétention de vert malachite en mode monosoluté. A l'opposé, l'élimination de rouge Congo à partir d'une solution bisolutée est nettement favorisée par l'augmentation de température. Pour H600-5N, elle est de 35,84 mg/g à 25 °C et 47,32 mg/g à 55 °C.

Une comparaison entre les cinétiques des deux colorants en modes monosoluté et binaire est présentée sur les figures IV.8,9.

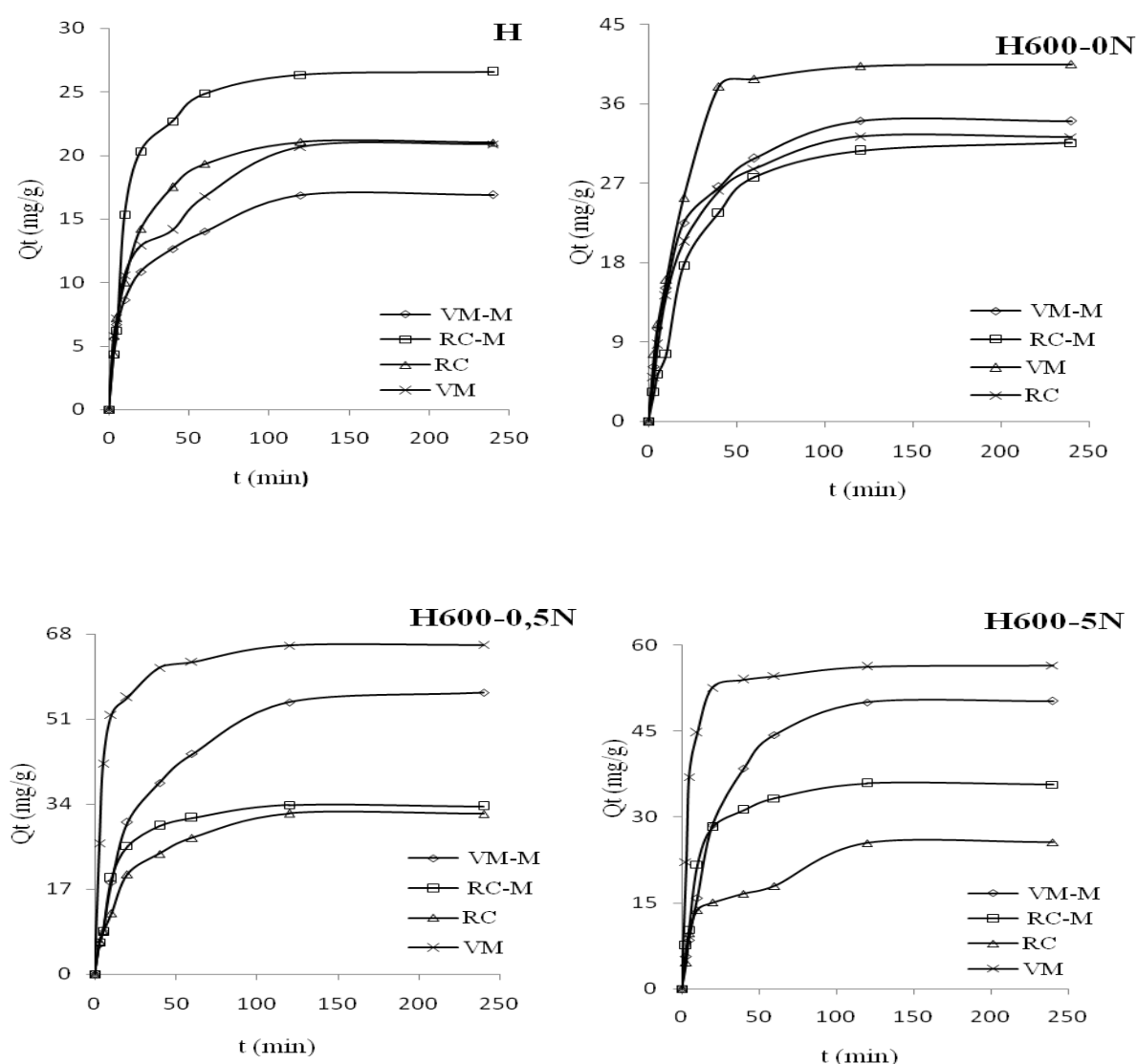


Figure IV.8: Cinétiques d'élimination de VM et RC par les matériaux halloysitiques en modes monosoluté et binaire, à 25 °C.

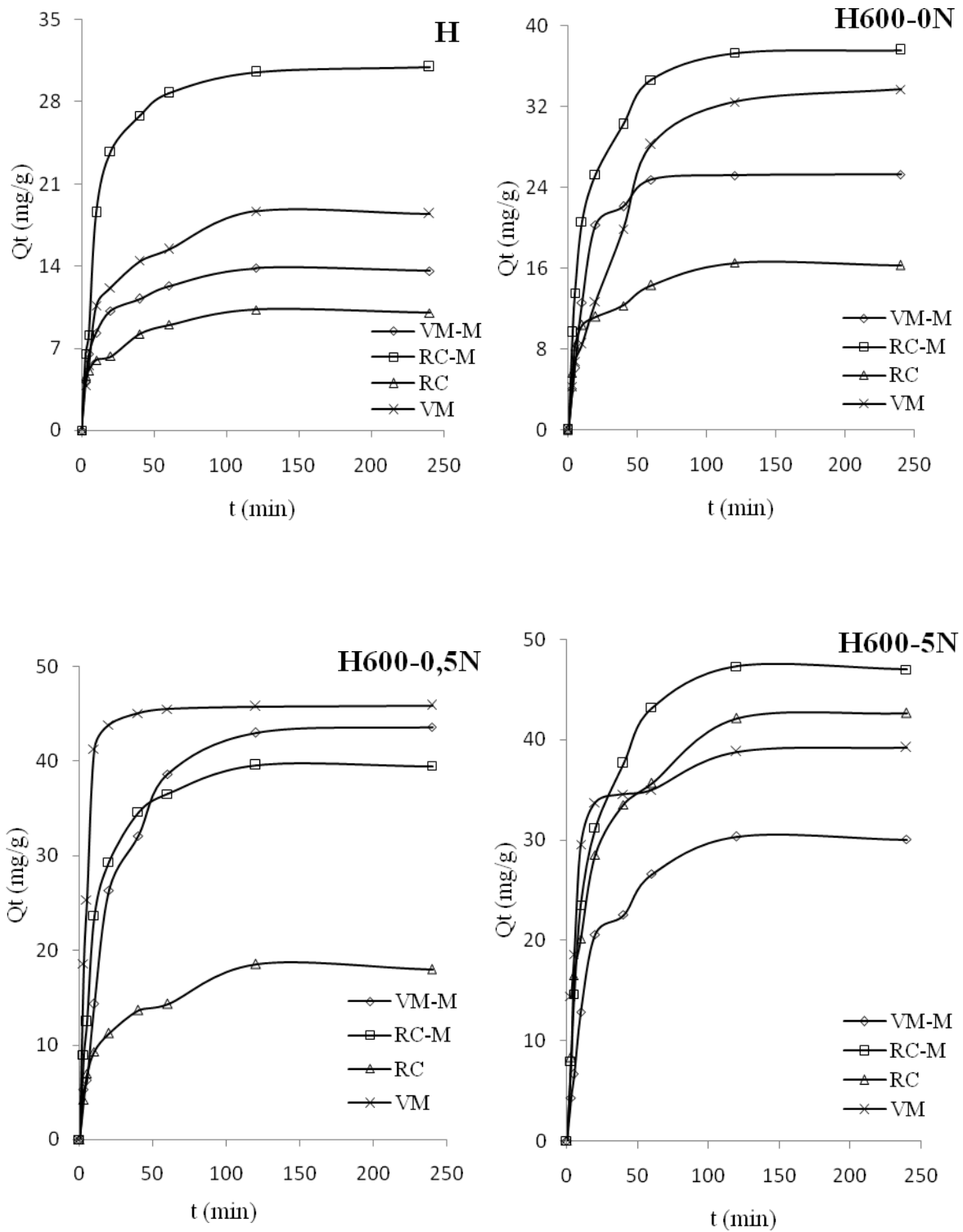


Figure IV.9: Cinétiques d'élimination de VM et RC par les matériaux halloysitiques en modes monosoluté et binaire, à 55 °C.

Nous constatons (Figures IV.8,9) une nette diminution de la quantité de vert malachite adsorbée dans le mélange binaire, comparativement à celle en mode monosoluté [2]. Le rouge Congo a, en revanche, un comportement opposé. Il s'adsorbe plus en présence de vert malachite.

IV.3.2. Adsorptions relative et sélective

L'adsorption relative dans un système binaire est obtenue en utilisant l'équation suivante [3]:

$$A_r = \frac{[Q_t]_B}{[Q_t]_S} \quad (IV.1)$$

Avec :

$[Q_t]_B$: quantité adsorbée dans le système binaire, à l'instant t

$[Q_t]_S$: quantité adsorbée dans le système monosoluté, au même instant t

L'évolution de l'adsorption relative de vert malachite (Ar-VM) et de rouge Congo (Ar-RC), en fonction du temps, est présentée sur les figure IV.10,11.

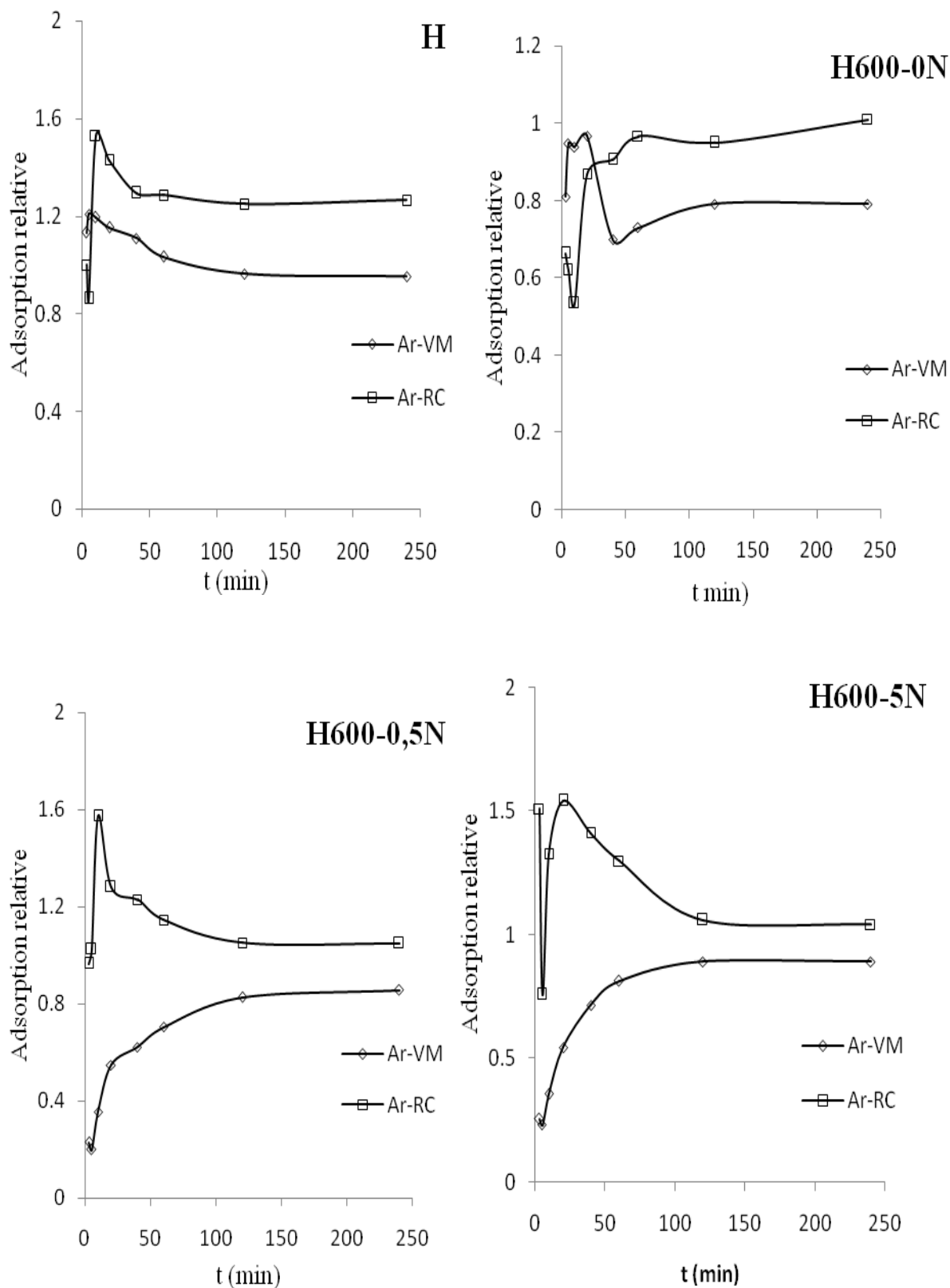


Figure IV.10: Evolution de l'adsorption relative de VM et RC par les matériaux halloysitiques en fonction du temps, à 25 °C.

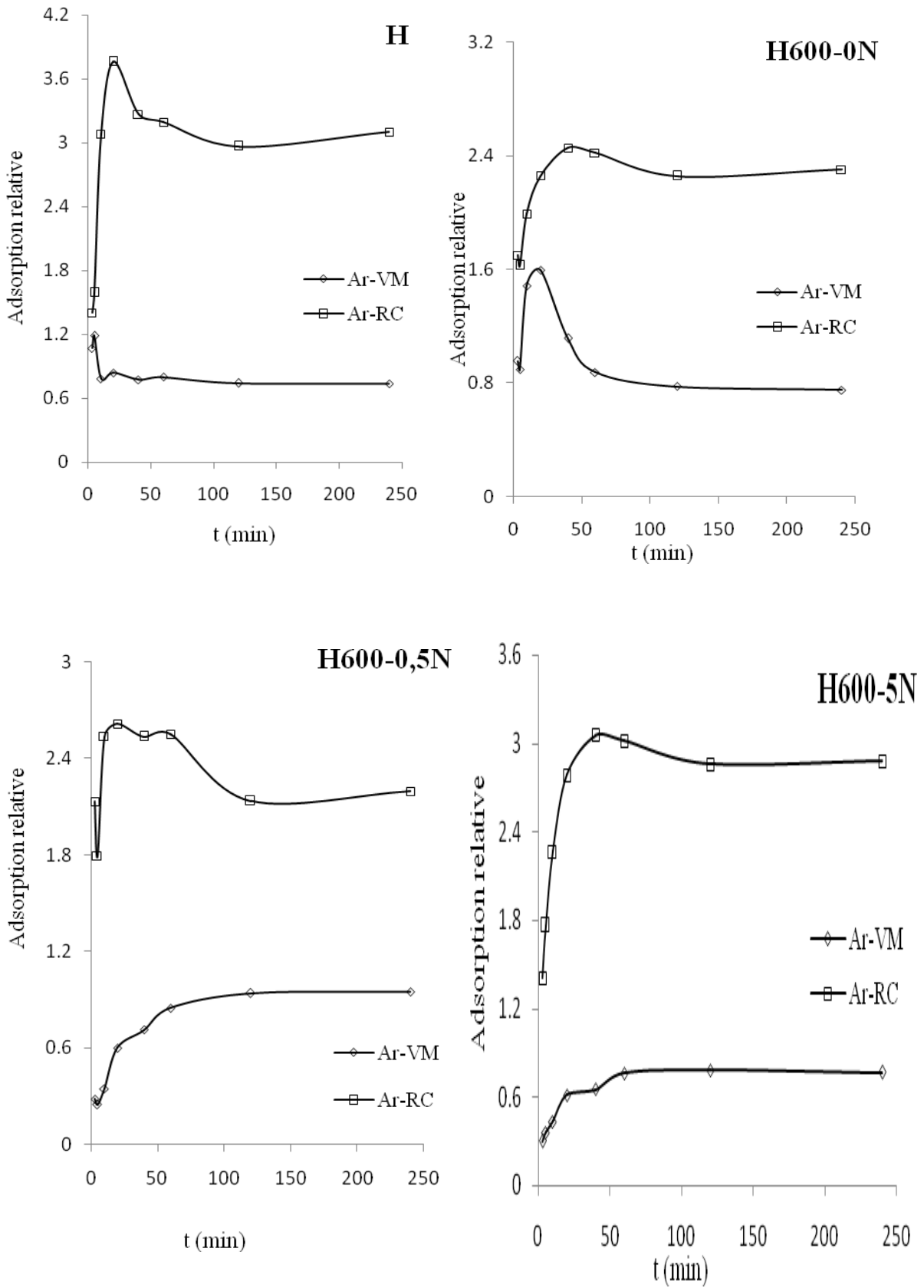


Figure IV.11: Evolution de l'adsorption relative de VM et RC par les matériaux halloysitiques en fonction du temps, à 55 °C. H600-5N Ar-VM.

Les valeurs de Ar-VM et Ar-RC, à 25 °C, ne sont pas constantes mais augmentent ou diminuent en fonction du matériau, du temps et de la nature du colorant. Ces résultats montrent que la présence simultanée de vert malachite et rouge Congo influence réciproquement leur adsorption respective. A l'équilibre, les valeurs de Ar-VM sont inférieures à 0,96, tandis que celles de Ar-RC sont supérieures à 1. Ceci prouve que la mise en compétition de ces deux colorants inhibe quelque peu l'adsorption de VM mais favorise légèrement celle de RC. Gao et al. [4] ont abouti au même résultat dans le cas de la fixation de jaune 3G et Réactive Brillant rouge K-2G par un biosorbant.

Les adsorptions relatives de rouge Congo et vert malachite augmentent globalement, à 55°C, par rapport aux premières minutes du processus. A l'équilibre, les valeurs de Ar-VM sont inférieures à 0,95, tandis que celles de Ar-RC sont supérieures à 2. En comparant par rapport à 25 °C, le vert malachite est légèrement inhibé et avec le même taux, quelque soit la température du bain thermostaté. Le rouge Congo est légèrement favorisé, à 25 °C, et très nettement avantagé, à 55 °C. Ainsi, mis en compétition avec VM, RC s'adsorbe mieux qu'en mode monosoluté. L'écart dépend de la température considérée.

L'adsorption sélective, ou sélectivité, de vert malachite par rapport au rouge Congo, dans le système binaire, est obtenue en utilisant l'équation suivante [3]:

$$S = \frac{(A_r)_{VM}}{(A_r)_{RC}} \quad (IV.2)$$

Avec :

$(A_r)_{VM}$: Adsorption relative de vert malachite

$(A_r)_{RC}$: Adsorption relative de rouge Congo

L'évolution de la sélectivité $_{VM/RC}$ en fonction du temps est présentée sur les figures IV.12,13 à 25 et 55 °C, respectivement.

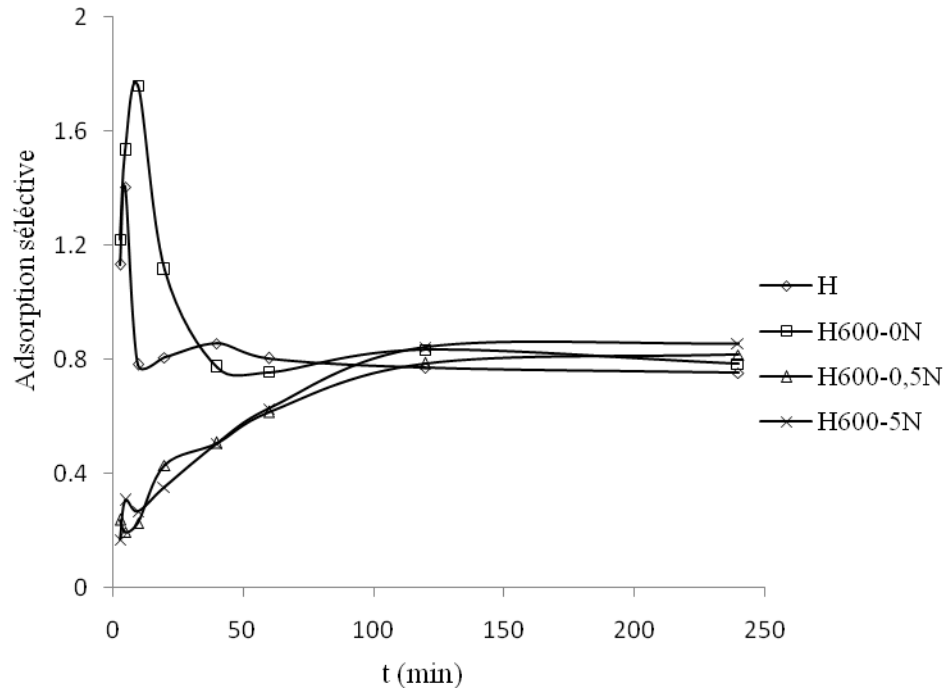


Figure IV.12: Evolution de la sélectivité des matériaux halloysitiques en fonction du temps, à 25 °C.

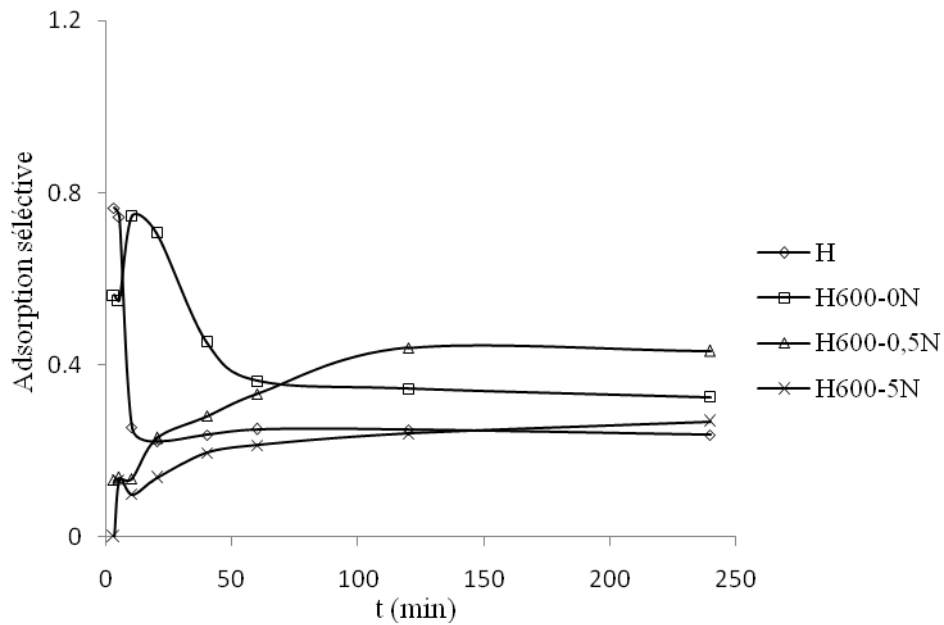


Figure IV.13: Evolution de la sélectivité des matériaux halloysitiques en fonction du temps, à 55 °C.

Au cours des premières minutes, l'évolution de la sélectivité n'est pas claire. Elle diminue pour certains matériaux et augmente pour d'autres. Au fur et à mesure que le temps avance, elle tend vers 0,8, à 25 °C, lorsqu'on s'approche du temps d'équilibre. Le fait que la sélectivité soit inférieure à 1 indique qu'un avantage certain existe en faveur de rouge Congo.

A 55 °C, la sélectivité est inférieure à 0,8, quelque soit le matériau. Au fur et à mesure que le temps avance, la sélectivité diminue et chute en deçà de 0,5 lorsqu'on s'approche de l'équilibre. Ceci confirme à nouveau que, lorsque la température augmente, un avantage considérable se manifeste en faveur du rouge Congo.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène de rétention de ces polluants, plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés.

IV.3.3. Modèle de pseudo-premier ordre

Afin de déterminer le modèle qui convient le mieux, nous avons utilisé celui de pseudo-premier ordre (§. III.4.1.). Ses paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV.3: Paramètres de pseudo-premier ordre pour le VM dans le mélange binaire.

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H	25	19,87	12,39	0,028	0,893
	40	16,52	11,27	0,041	0,977
	55	13,84	11,27	0,030	0,977
H600-0N	25	31,87	24,21	0,034	0,916
	40	28,45	22,23	0,041	0,940
	55	25,21	24,32	0,062	0,968
H600-0,5N	25	54,32	49,32	0,025	0,978
	40	19,31	44,77	0,028	0,979
	55	43,02	41,40	0,037	0,986
H600-5N	25	50,02	47,86	0,034	0,997
	40	46,55	44,16	0,032	0,994
	55	30,06	35,48	0,016	0,899

Tableau IV.4: Paramètres de pseudo-premier ordre pour le RC dans le mélange binaire.

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H	25	26,32	21,98	0,046	0,961
	40	28,64	22,44	0,044	0,951
	55	30,54	23,66	0,044	0,959
H600-0N	25	32,54	28,05	0,044	0,998
	40	36,21	30,41	0,037	0,957
	55	37,32	29,38	0,039	0,981
H600-0,5N	25	33,78	26,85	0,041	0,949
	40	38,61	31,40	0,039	0,974
	55	39,60	29,99	0,039	0,957
H600-5N	25	35,84	26,98	0,041	0,936
	40	42,65	34,43	0,037	0,970
	55	47,32	39,54	0,037	0,984

Bien que les valeurs de coefficient de détermination, R^2 , sont relativement correctes ($R^2 \geq 0,9$), les valeurs de quantité adsorbée calculée, Q_{cal} , sont inférieures à celles obtenues expérimentalement, Q_{exp} . Ceci confirme que le modèle n'est pas en totale adéquation avec nos résultats.

IV.3.4. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre a été également utilisé (§. III.4.2.). Les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.5 et IV.6.

Tableau IV.5: Paramètres de pseudo-second ordre pour le VM dans le mélange binaire.

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
H	25	19,87	20,83	2,85	0,137	0,998
	40	16,52	16,95	3,08	0,182	0,999
	55	13,84	14,08	2,08	0,148	0,999
H600-0N	25	31,87	27,03	2,62	0,097	0,996
	40	28,45	30,30	2,22	0,073	0,998
	55	25,21	27,03	2,62	0,097	0,996
H600-0,5N	25	54,32	62,50	2,63	0,042	0,995
	40	49,31	55,56	2,57	0,046	0,996
	55	43,02	50,00	2,24	0,045	0,992
H600-5N	25	50,02	55,56	2,79	0,050	0,993
	40	46,55	52,63	2,50	0,048	0,993
	55	30,06	32,26	2,54	0,079	0,993

Tableau IV.6: Paramètres de pseudo-second ordre pour le RC dans le mélange binaire.

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
H	25	26,32	28,57	24,39	0,850	0,997
	40	28,64	30,30	3,41	0,110	0,998
	55	30,54	33,33	3,65	0,110	0,998
H600-0N	25	32,54	35,71	3,06	0,086	0,997
	40	36,21	40,00	2,90	0,072	0,995
	55	37,32	40,00	4,37	0,109	0,999
H600-0,5N	25	33,78	35,71	3,64	0,102	0,998
	40	38,61	41,67	4,02	0,096	0,998
	55	39,60	41,67	5,00	0,120	0,999
H600-5N	25	35,84	38,46	4,42	0,115	0,998
	40	42,65	45,45	4,31	0,095	0,998
	55	47,32	50,00	4,55	0,091	0,998

Les résultats montrent que l'adsorption de vert malachite et rouge Congo dans le système binaire suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre [5]. Les valeurs de R² sont supérieures à 0,99. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Ce modèle a aussi été validé en mode monosoluté.

En considérant la vitesse initiale, h, les solides halloysitiques adsorbent plus rapidement le rouge Congo que le vert malachite dans le système binaire. La vitesse initiale de VM en monosoluté est très importante par rapport à celle obtenue en binaire. A titre d'exemple, pour

H600-5N à 25 °C, elle est égale à 19,59 et 2,63 mg/g.min en modes monosoluté et binaire, respectivement. Pour le rouge Congo, la vitesse initiale augmente légèrement.

IV.3.5. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire (§. III.4.3.) sont illustrés dans les tableaux IV.7 et IV.8.

Tableau IV.7: Cinétique de diffusion intra-particulaire pour VM dans le système binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q _{eexp} (mg/g)	k _{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R ²
H	25	19,87	0,919	10,09	0,871
	40	16,52	0,950	8,295	0,999
	55	13,84	0,823	6,044	0,999
H600-0N	25	31,87	2,63	9,44	0,803
	40	28,45	2,401	6,939	0,864
	55	25,21	3,115	5,891	0,825
H600-0,5N	25	54,32	4,185	11,64	0,999
	40	49,31	3,695	12,20	0,994
	55	43,02	4,986	0,803	0,949
H600-5N	25	50,02	4,847	7,159	0,994
	40	46,55	4,278	7,398	0,998
	55	30,06	2,87	9,386	0,998

Tableau IV.8: Cinétique de diffusion intra-particulaire pour RC dans le système binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q_{exp} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
H	25	26,32	3,001	3,50	0,833
	40	28,64	3,069	5,068	0,834
	55	30,54	3,328	5,271	0,827
H600-0N	25	32,54	2,733	10,06	0,964
	40	36,21	3,06	10,16	0,932
	55	37,32	2,997	11,45	0,997
H600-0,5N	25	33,78	4,563	9,807	0,948
	40	38,61	4,824	11,28	0,984
	55	39,60	4,848	13,24	0,986
H600-5N	25	35,84	2,936	13,36	0,906
	40	42,65	3,361	13,12	0,973
	55	47,32	4,396	10,34	0,978

L'épaisseur de la couche limite, l , augmente avec la température pour RC, excepté pour H600-5N. Les valeurs de l de ce dernier augmentent, pour VM, alors qu'elles diminuent pour le reste des échantillons. De ce fait, H600-5N a un comportement complètement différent par rapport à H, H600-0N et H600-0,5N, vraisemblablement dû à ses propriétés texturales singulières : une grande surface spécifique, le développement d'une microporosité ... (§. II.3.6.2.).

IV.4. CONDITIONS EQUIMOLAIRES

IV.4.1. Isothermes

Les isothermes d'adsorption de vert malachite et rouge Congo, à 25 40 et 55 °C, sont représentées sur les figures IV.14,15. Les isothermes sont de type L (Langmuir) selon Giles et al. [6]. Ce type de courbe est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau.

Nous avons représenté les isothermes en modes monosoluté et binaire. Pour VM, la séquence obtenue est : monosoluté-25 > monosoluté-40 > monosoluté-55 > binaire-25 > binaire-40 > binaire-55, quelque soit le matériau. Pour RC, la séquence devient: binaire-55 > binaire-40 > monosoluté-55 > binaire-25 > monosoluté-40 > monosoluté-25.

A titre d'illustration, la quantité de vert malachite adsorbée diminue de 283,9 (monosoluté) à 230 mg/g (binaire), pour H600-0,5N, à 25 °C. Le colorant vert malachite s'adsorbe, ainsi, moins en mode binaire. Il existe un effet inhibiteur qui entrave la fixation de VM, lorsqu'il est mis en compétition avec RC. Pour ce dernier, la quantité adsorbée passe de 85,1 (monosoluté) à 98,1 mg/g (binaire), pour H600-5N à 55 °C. De ce fait, la fixation des molécules de rouge Congo est favorisée, lorsqu'elles sont associées à celles de vert malachite.

La quantité adsorbée augmente et diminue avec la température pour le rouge Congo et vert malachite, respectivement. A titre d'exemple, H600-5N adsorbe 70,23 mg/g (RC) et 166,95 mg/g (VM), à 25 °C et 98,11 mg/g (RC) et 110 mg/g (VM), à 55 °C. Ceci indique que le processus mis en jeu est fondamentalement endothermique et exothermique, respectivement.

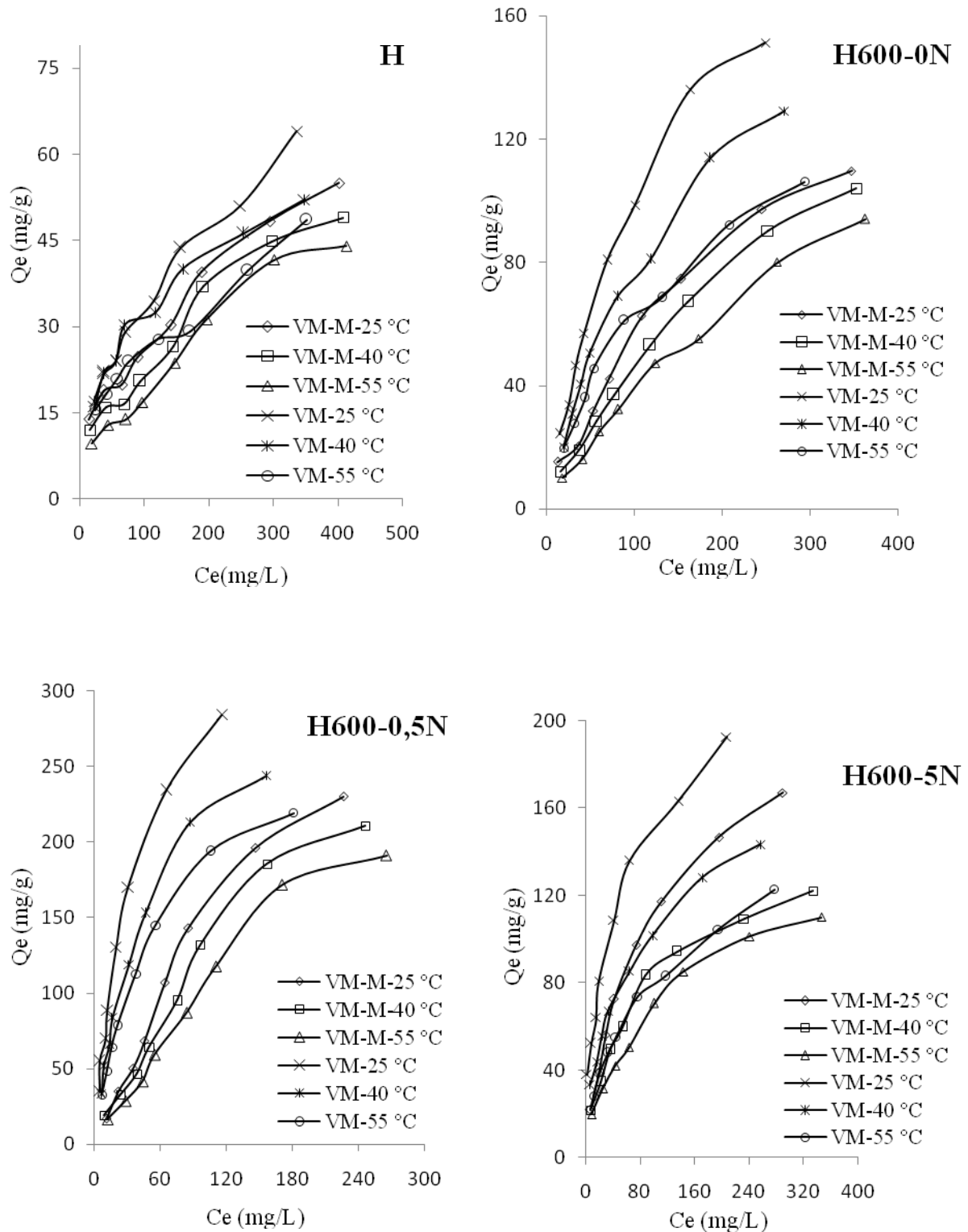


Figure IV.14: Isothermes d'adsorption de vert malachite par des matériaux halloysitiques, en modes monosoluté et binaire.

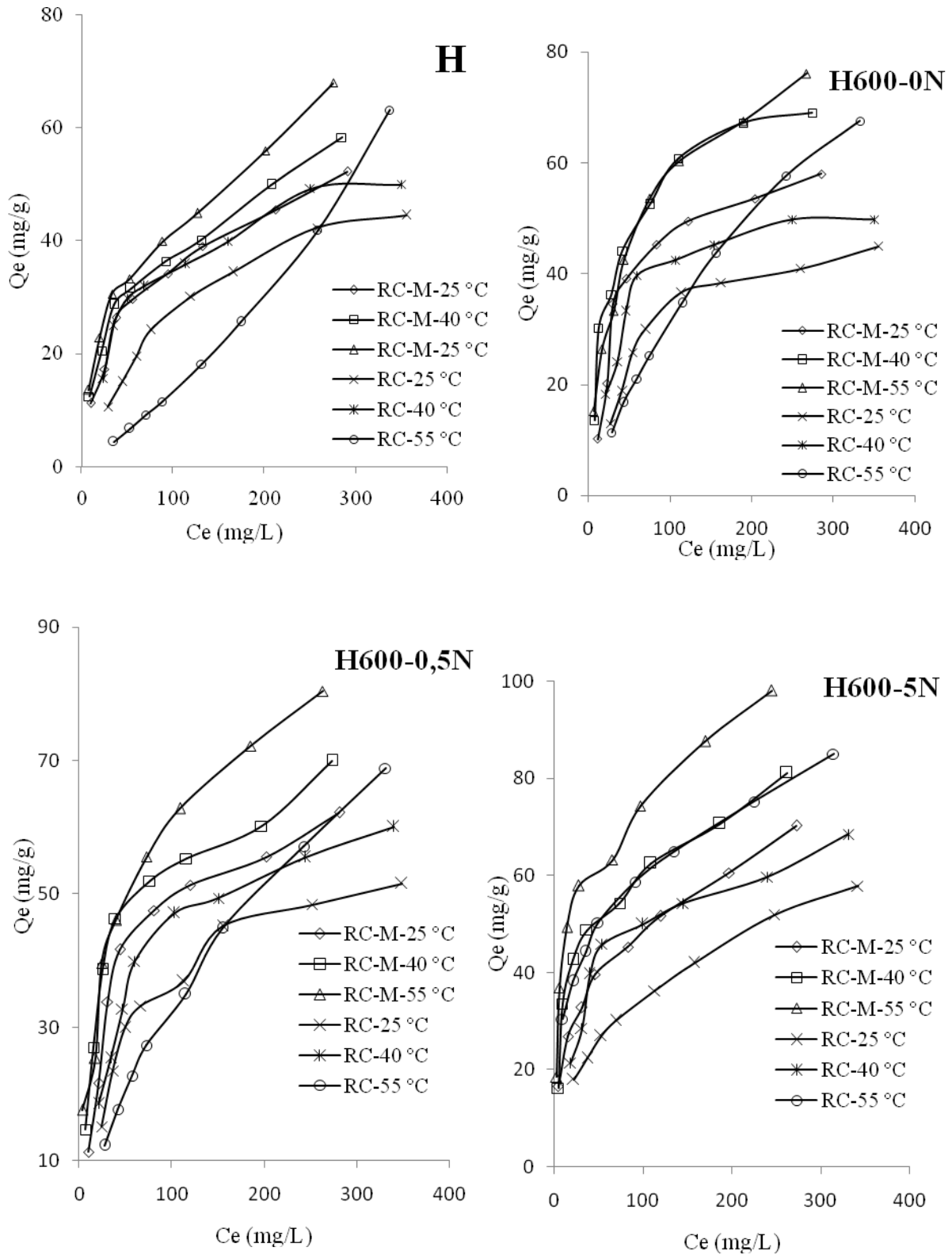


Figure IV.15: Isothermes d'adsorption de rouge Congo par des matériaux halloysitiques, en modes monosoluté et binaire.

IV.4.2. Affinité

L'affinité d'adsorption est la quantité adsorbée par les échantillons dans le système binaire, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différents solides, mesurée à 25 et 55 °C, est représentée sur les figures IV.16-17, pour le vert malachite et le rouge Congo, respectivement.

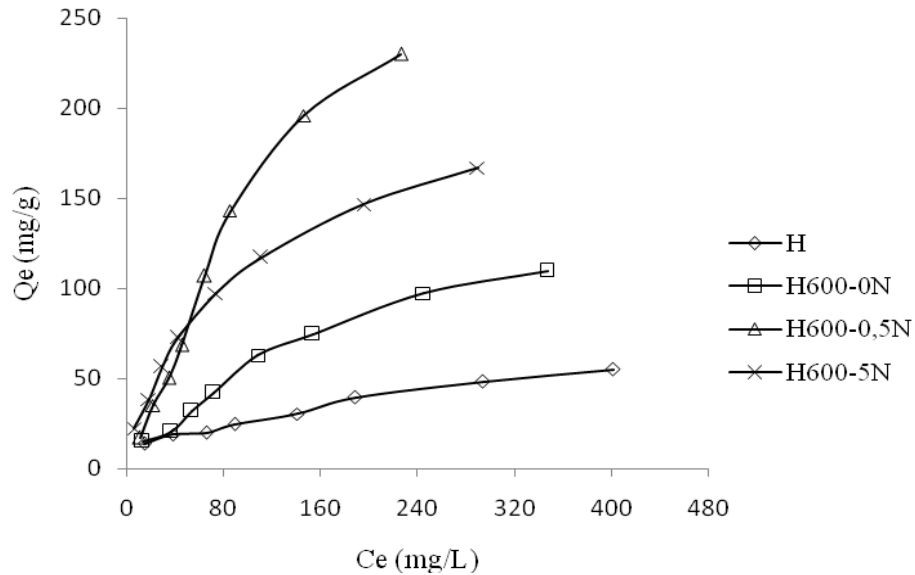


Figure IV.16: Affinité d'adsorption de vert malachite par des matériaux halloysitiques dans le mélange binaire, à 25 °C.

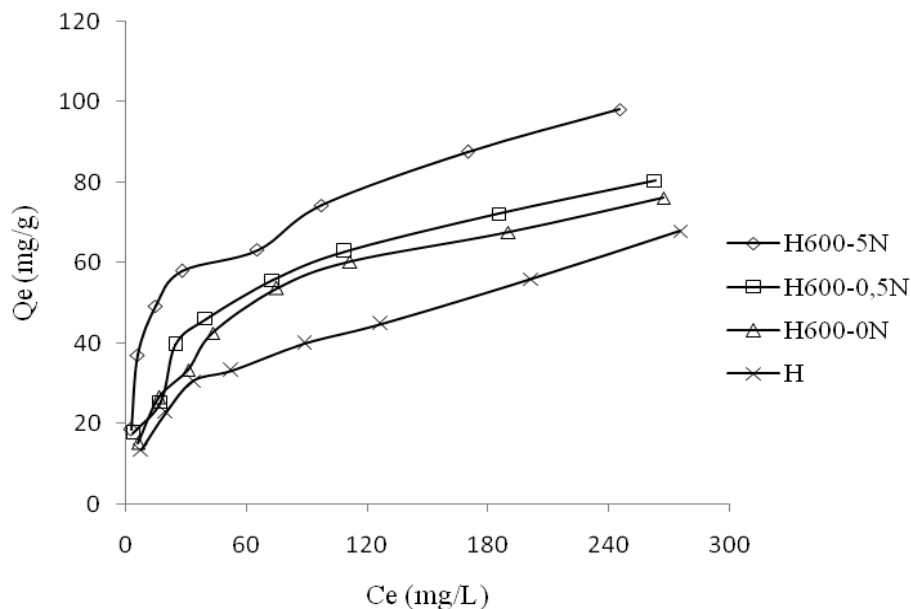


Figure IV.17: Affinité d'adsorption de rouge Congo par des matériaux halloysitiques dans le mélange binaire, à 55 °C.

Nous remarquons que H600-0,5N et H (halloysite non modifiée) ont la plus grande et la plus faible affinité pour le vert malachite, respectivement. La séquence est la suivante (Figure IV.16):

$$H600-0,5N > H600-5N > H600-0 N > H$$

Pour le rouge Congo, la séquence évolue comme suit (Figure IV.17):

$$H600-5N > H600-0,5N > H600-0 N > H$$

Une inversion existe par rapport au meilleur adsorbant, selon qu'on a affaire à l'un ou l'autre colorant. Si l'affirmation : H600-5N meilleur adsorbant de rouge Congo, s'explique aisément, étant donné que ce matériau présente la plus grande surface spécifique, ce n'est pas le cas pour H600-0,5N, de sorte que des propriétés, autres que texturales, expliqueraient la rétention de vert malachite.

IV.4.3. Adsorption en modes binaire et monosoluté à l'équilibre

Les quantités de vert malachite, rouge Congo et totale, adsorbées en modes binaire et monosoluté, et le ratio $\frac{(Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{mono})}{Q_{tot}^{mél}}$ sont représentés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9: Quantités de VM et RC adsorbées en modes binaire et monosoluté.

Echantillon	T (°C)	VM ^{mono} (mg/g)	VM ^{mélange} (mg/g)	RC ^{mono} (mg/g)	RC ^{mélange} (mg/g)	Q_{tot}^{mono} (mg/g)	$Q_{tot}^{mél}$ (mg/g)	$\frac{(Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{mono})}{Q_{tot}^{mél}}$ (%)
H	25	63,9	55,00	44,5	52,22	108,4	107,22	-1,1
	40	62,1	58,25	49,9	58,25	112	116,5	3,9
	55	48,6	44,00	63,1	67,95	111,7	111,95	0,2
H600-0N	25	151,2	109,65	44,9	58,00	196,1	167,65	-17,0
	40	129,2	104,00	49,7	69,01	178,9	173,01	-3,4
	55	106,2	94,09	67,5	76,12	173,7	170,21	-2,1
H600-0,5N	25	283,9	230,00	51,6	62,23	335,5	292,23	-14,8
	40	243,6	210,55	60,1	70,00	303,7	280,55	-8,3
	55	218,8	191,00	68,8	80,41	287,6	271,41	-6,0
H600-5N	25	192,8	167,00	57,8	70,23	250,6	237,23	-5,6
	40	143,4	122,00	68,5	81,12	211,9	203,12	-4,3
	55	122,8	110,00	85,1	98,11	207,9	208,11	0,1

La quantité totale adsorbée en mode monosoluté, Q_{tot}^{mono} , est légèrement supérieure à la quantité adsorbée en coadsorption, $Q_{tot}^{mél}$, pour une majorité d'échantillons. A titre d'illustration, elle est de 335,5 et 292,23 mg/g, respectivement, pour H600-0,5N à 25 °C. Ceci montre qu'il y a un effet inhibiteur tendant à minimiser la fixation globale des deux colorants, lorsqu'ils sont mis en compétition. La diminution du ratio $\frac{Q_{tot}^{mél} - Q_{tot}^{mono}}{Q_{tot}^{mél}}$ est favorisée à basse température. Elle est de - 17,0 et - 2,1%, à 25 et 55 °C, respectivement, pour le matériau H600-0N.

L'effet de l'adsorption du colorant 1 (mélange binaire) à partir d'une solution, en présence du colorant 2, peut être représenté par le rapport Q_{mix}/Q_0 .

Avec :

Q_{mix} : quantité du colorant 1 adsorbée à partir du mélange binaire.

Q_0 : quantité du colorant 1 adsorbée en mode monosoluté.

Selon ce rapport, nous distinguons:

- $Q_{\text{mix}}/Q_0 > 1$: adsorption du polluant 1 est favorisée par la présence du polluant 2.
- $Q_{\text{mix}}/Q_0 = 1$: absence d'interaction entre les deux polluants.
- $Q_{\text{mix}}/Q_0 < 1$: adsorption du polluant 1 est inhibée par la présence du polluant 2.

L'évolution de ce rapport est présentée dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10: Evolution du rapport Q_{mix}/Q_0 pour les différents solides halloysitiques.

Echantillon	Température (°C)	Q_{mix}/Q_0	
		Vert malachite	Rouge Congo
H	25	0,81	1,19
	40	0,87	1,17
	55	0,88	1,26
H600-0N	25	0,69	1,33
	40	0,75	1,39
	55	0,82	1,18
H600-0,5N	25	0,75	1,23
	40	0,81	1,20
	55	0,83	1,24
H600-5N	25	0,81	1,26
	40	0,81	1,24
	55	0,86	1,20

Le rapport est inférieur à 1 pour le vert malachite, quelque soit l'échantillon considéré. Ceci prouve que la présence de RC entrave la fixation de VM [7]. Le ratio Q_{mix}/Q_0 est supérieur à 1 pour RC, ce qui montre que la rétention de ce dernier est favorisée en présence de VM.

IV.4.4. Mécanisme de coadsorption proposé

L'adsorption du mélange VM + RC se fait à pH 6. Or, à ce pH, la surface du matériau est chargée négativement (§.II.2.7), de sorte que des molécules de vert malachite, chargées positivement, interagissent électrostatiquement avec cette surface. Dans cette logique, les molécules de rouge Congo (anionique) seront également attirées vers la surface du matériau, via leurs interactions avec celles de vert malachite (cationique). Ceci expliquerait pourquoi, en mode binaire, l'adsorption de RC est favorisée, tandis que celle de VM est entravée. Ce dernier devient encombrant, vu son association avec le colorant anionique. An et al. [8] ont abouti au même résultat dans le cas de l'adsorption compétitive de rouge Congo et violet cristal. Sur la base de ces considérations, le mécanisme d'adsorption de vert malachite combiné au rouge Congo, sur la surface du matériau halloysitique, se déroule comme suit (Figure IV.18) :

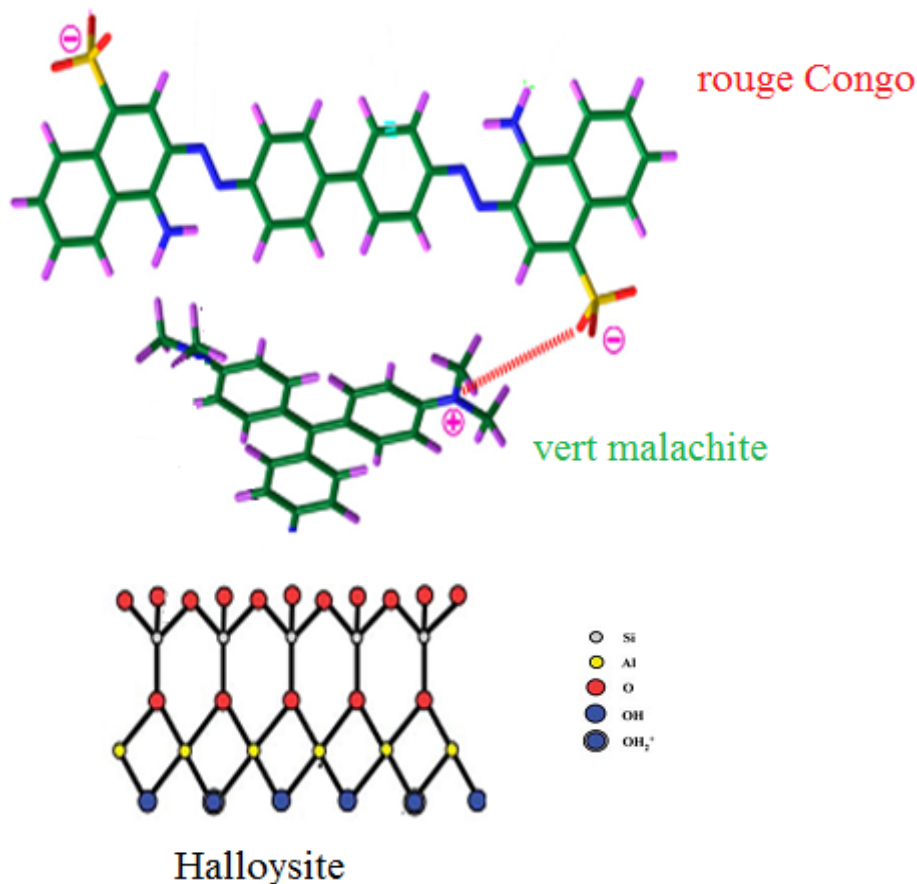


Figure IV.18: Mécanisme d'adsorption de VM associé à RC dans le mélange binaire.

IV.4.5. Description des isothermes

IV.4.4.1. Généralités

Les isothermes peuvent être utilisées pour décrire et mettre en corrélation les résultats de mesure de coadsorption. Ces modèles sont utilisés pour optimiser la conception et prédire la performance d'un système de sorption, afin d'éliminer les polluants des eaux usées, dans une gamme de conditions. Toutefois, aucun modèle d'adsorption compétitive n'a pu être généralisé à tous les systèmes. Parmi ceux disponibles, en coadsorption, celui de Langmuir est largement utilisé.

IV.4.4.1.1. Modèle de Langmuir non modifié

L'isotherme de Langmuir peut être utilisée pour prédire un système multi-composant. Elle utilise les formules suivantes pour le mélange binaire [9]:

$$Q_{e1} = \frac{K_{L1} Q_{\max 1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (\text{IV.3})$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{L2} Q_{\max 2} C_{e2}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

Q_{e1} : Quantité de VM adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{e2} : Quantité de RC adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

$Q_{\max 1}$: Quantité de VM adsorbée à saturation en mode monosoluté (mg/g)

$Q_{\max 2}$: Quantité de RC adsorbée à saturation en mode monosoluté (mg/g)

C_{e1} : Concentration de VM à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

C_{e2} : Concentration de RC à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

K_{L1} : Constante d'équilibre d'adsorption de VM en mode monosoluté, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

K_{L2} : Constante d'équilibre d'adsorption de RC en mode monosoluté, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Les résultats figurent dans les tableaux IV.11,12.

Tableau IV.11: Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour le VM.

Echantillons	T (°C)	Qm (mg/g)	K_L (L/mg.g)	R^2	E (%)
H	25	85,5	0,007	0,383	21,20
	40	61,7	0,013	0,390	31,90
	55	57,5	0,009	0,398	20,63
H600-0N	25	243,9	0,0069	0,380	32,66
	40	212,8	0,0057	0,391	35,78
	55	151,5	0,0075	0,387	16,45
H600-0,5N	25	370,4	0,027	0,392	42,58
	40	333,3	0,019	0,396	45,49
	55	294,1	0,017	0,412	42,91
H600-5N	25	208,3	0,035	0,401	38,59
	40	163,9	0,022	0,396	20,11
	55	144,9	0,015	0,392	24,67

Tableau IV.12: Paramètres du modèle de Langmuir modifié pour le RC.

Echantillons	T (°C)	Qm (mg/g)	K_L (L/mg.g)	R^2	E (%)
H	25	62,50	0,0075	0,361	63,09
	40	58,82	0,017	0,394	63,82
	55	250	0,0009	0,386	86,28
H600-0N	25	55,55	0,014	0,354	48,61
	40	55,55	0,028	0,418	43,20
	55	142,86	0,003	0,404	31,06
H600-0,5N	25	62,5	0,016	0,373	55,51
	40	71,43	0,018	0,351	61,47
	55	125	0,0038	0,365	79,52
H600-5N	25	71,43	0,011	0,353	73,16
	40	76,92	0,021	0,359	59,93
	55	90,90	0,027	0,362	55,97

Nous remarquons que le modèle de Langmuir non modifié ne décrit pas les isothermes expérimentales de coadsorption. Les valeurs du coefficient de détermination ne dépassent pas 0,41, tandis que celles de l'erreur relative sont largement supérieures à 20%. Ce modèle ne s'applique pas, car les paramètres utilisés sont ceux de Langmuir en mode monosoluté, c'est à dire que chaque polluant se comporte, en solution, de manière indépendante par rapport à l'autre. Or, les résultats obtenus montrent que la présence simultanée de vert malachite et rouge Congo influence réciproquement leur adsorption respective. En conclusion, les paramètres K_L et Q_m , déterminés à partir de solution monosoluté, ne peuvent pas être utilisés

en coadsorption. [10,11]. Un résultat similaire a été obtenu pour la fixation de vert malachite et bleu de méthylène en mélange binaire [12].

IV.4.4.1.2. Modèle de Langmuir généralisé

L'isotherme de Langmuir peut être étendue pour prédire un système multi-composant. Le modèle utilise les formules suivantes pour le mélange binaire [13]:

$$Q_{e1} = \frac{K_{EL1} Q_{\max1} C_{e1}}{1 + K_{EL1} C_{e1} + K_{EL2} C_{e2}} \quad (\text{IV.5})$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{EL2} Q_{\max2} C_{e2}}{1 + K_{EL1} C_{e1} + K_{EL2} C_{e2}} \quad (\text{IV.6})$$

Avec :

Q_{e1} : Quantité de VM adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{e2} : Quantité de RC adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

$Q_{\max1}$: Quantité de VM adsorbée à saturation en mélange binaire (mg/g)

$Q_{\max2}$: Quantité de RC adsorbée à saturation en mélange binaire (mg/g)

C_{e1} : Concentration de VM à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

C_{e2} : Concentration de RC à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

K_{EL1} : Constante d'équilibre d'adsorption de VM en mélange binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

K_{EL2} : Constante d'équilibre d'adsorption de RC en mélange binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Les valeurs de ces paramètres sont rapportées dans les tableaux IV.13,14.

Tableau IV.13: Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour le VM.

Echantillon	Température (°C)	$Q_{\max 1}$ (mg/g)	K_{L1} (L/mg)	K_{L2} (L/mg)	R^2	E (%)
H	25	76,17	0,0059	0,0001	0,950	14,3
	40	76,09	0,0046	0,0001	0,953	15,3
	55	79,43	0,0033	0,0001	0,966	14,3
H600-0N	25	192,38	0,0041	0,0001	0,991	10,0
	40	215,39	0,0028	0,0001	0,998	5,2
	55	225,19	0,0021	0,0001	0,996	5,1
H600-0,5N	25	505,92	0,004	0,0001	0,985	13,7
	40	483,81	0,0035	0,0001	0,980	12,3
	55	481,82	0,0028	0,0001	0,979	10,8
H600-5N	25	657,25	0,0041	0,0092	0,998	4,9
	40	145,44	0,0143	0,0001	0,991	7,1
	55	142,96	0,0099	0,0001	0,990	8,2

Tableau IV.14: Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour le RC.

Echantillon	T (°C)	Q _{max2} (mg/g)	K _{L2} (L/mg)	K _{L1} (L/mg)	R ²	E (%)
H	25	78,68	0,0137	0,0035	0,975	7,4
	40	80,13	0,0160	0,0033	0,948	9,0
	55	84,35	0,0156	0,0016	0,936	13,0
H600-0N	25	66,70	0,0256	0,0004	0,956	12,3
	40	75,98	0,0353	0,0001	0,975	7,4
	55	955,62	0,0036	0,0287	0,989	4,7
H600-0,5N	25	70,30	0,026	0,0005	0,972	9,3
	40	72,40	0,0379	0,0001	0,973	4,9
	55	86,33	0,0291	0,0001	0,967	11,2
H600-5N	25	72,21	0,0281	0,0001	0,941	12,5
	40	82,40	0,0498	0,0022	0,929	8,6
	55	99,90	0,0772	0,0058	0,912	9,9

Le modèle de Langmuir généralisé décrit convenablement les isothermes expérimentales relatives à l'adsorption compétitive de vert malachite et rouge Congo. Les valeurs de R² sont élevées, dépassant 0,94 dans la majorité des cas, tandis que les erreurs moyennes sont globalement inférieures à 15%. Les valeurs de Erm supérieures à 10% sont essentiellement causées par le premier point de chaque isotherme expérimentale, lequel diverge par rapport au reste. Après élimination du premier point (la première concentration à l'équilibre dans le mélange binaire, pour chaque expérience), l'erreur est divisée par deux (résultats non montrés) et R² augmente. La concentration la plus faible, utilisée dans le mélange binaire, conduit à une valeur de l'erreur assez importante et modifie les paramètres de ce modèle [14].

La validité du modèle de Langmuir étendu a aussi été reportée dans le cas des systèmes mephobarbital–charbon actif/ primidone–charbon actif [13], bleu basique–charbon de tourbe / jaune basique-charbon de tourbe [15] et Cu– Charbon actif / Pb–Charbon actif [1].

Ces paramètres ont servi à tracer les figures IV.19a,b et IV.20a,b qui montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues par le modèle de Langmuir généralisé. Ce dernier a été appliqué avec succès pour la fixation de colorants (réactive rouge 5 et acide rouge 14) par un biosorbant [16].

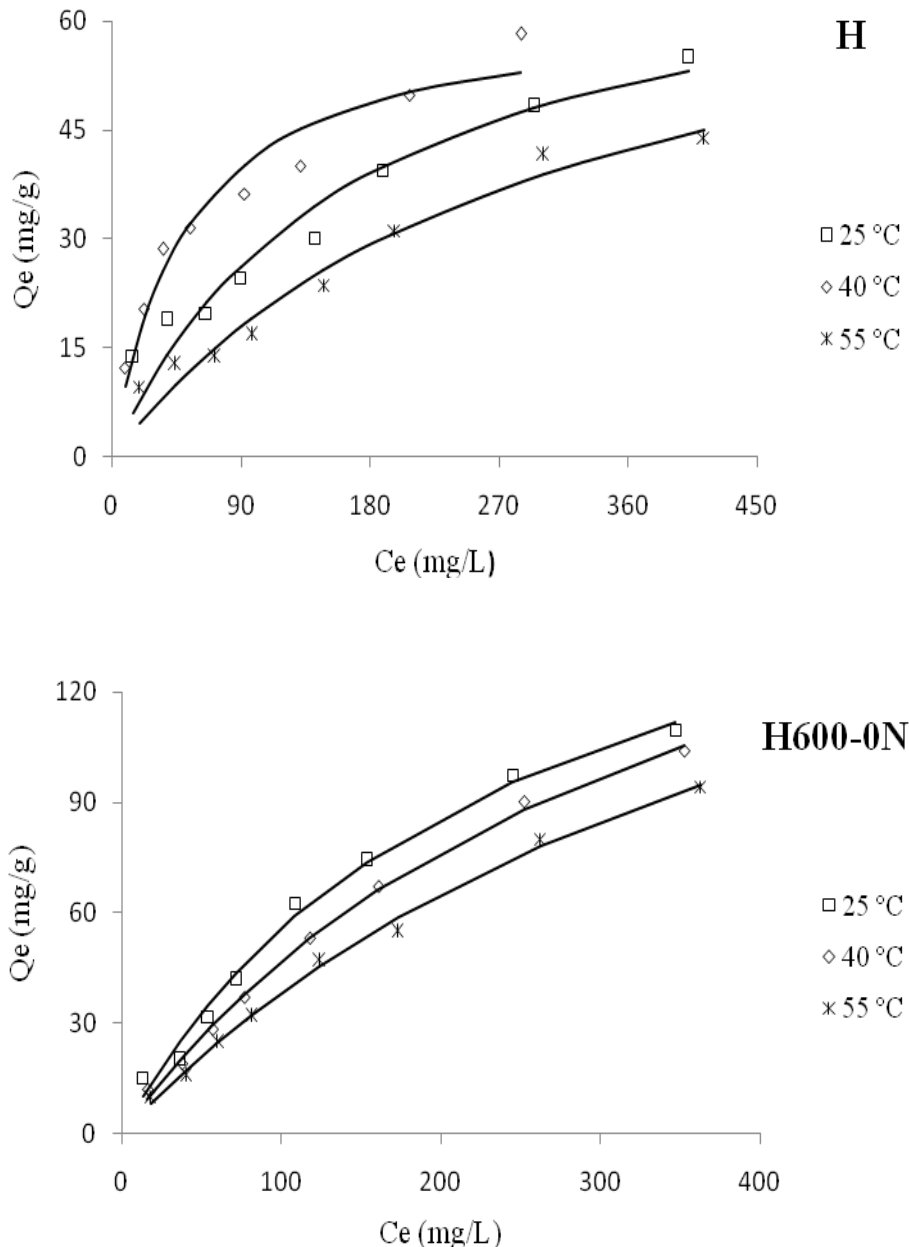


Figure IV.19a: Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d’après le modèle de Langmuir étendu (—) pour l’adsorption de VM par H et H600-0N.

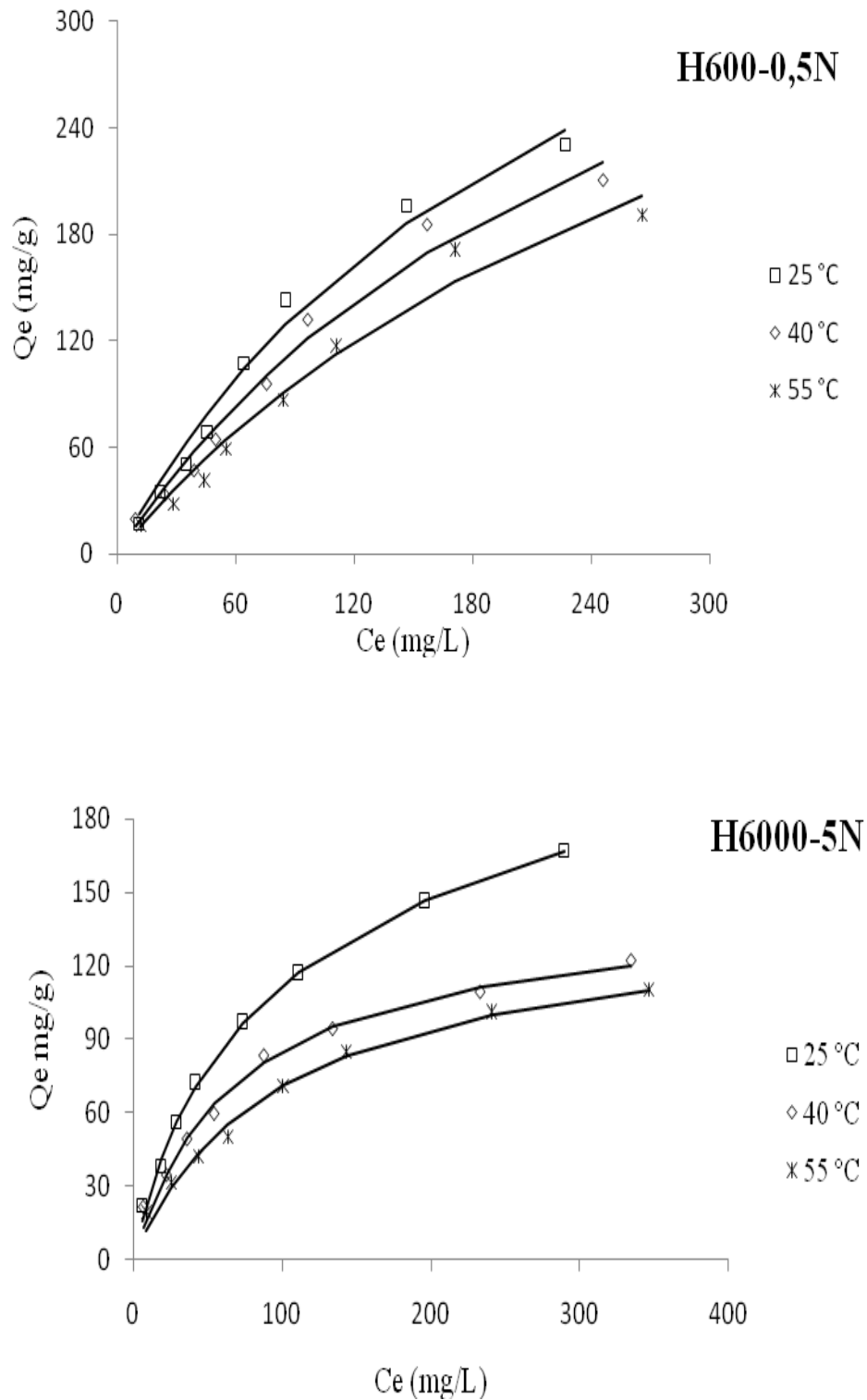


Figure IV.19b: Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d'après le modèle de Langmuir Langmuir étendu (—) pour l'adsorption de VM par H600-0,5N et H600-5N.

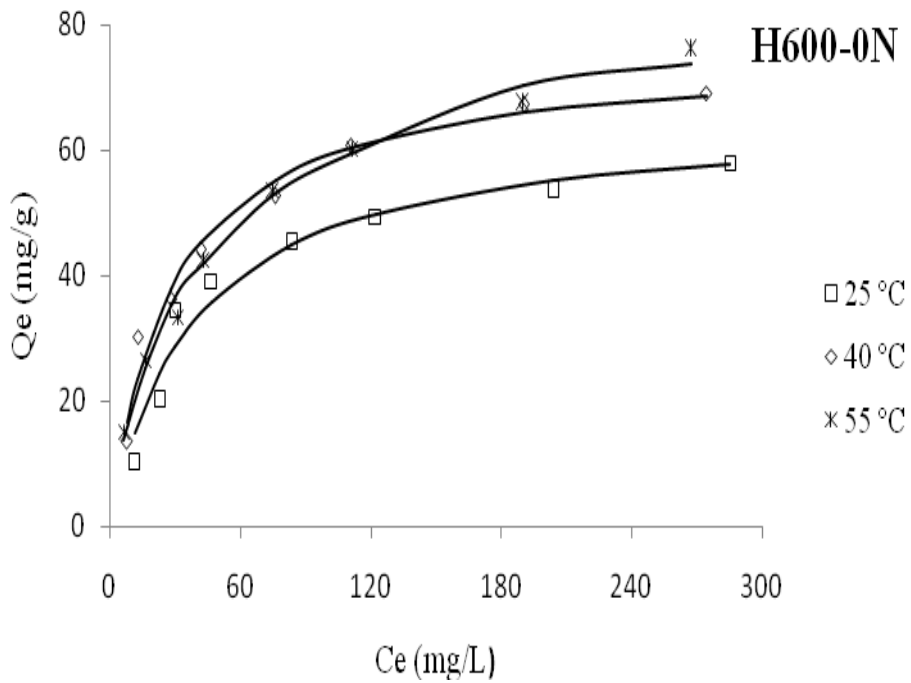
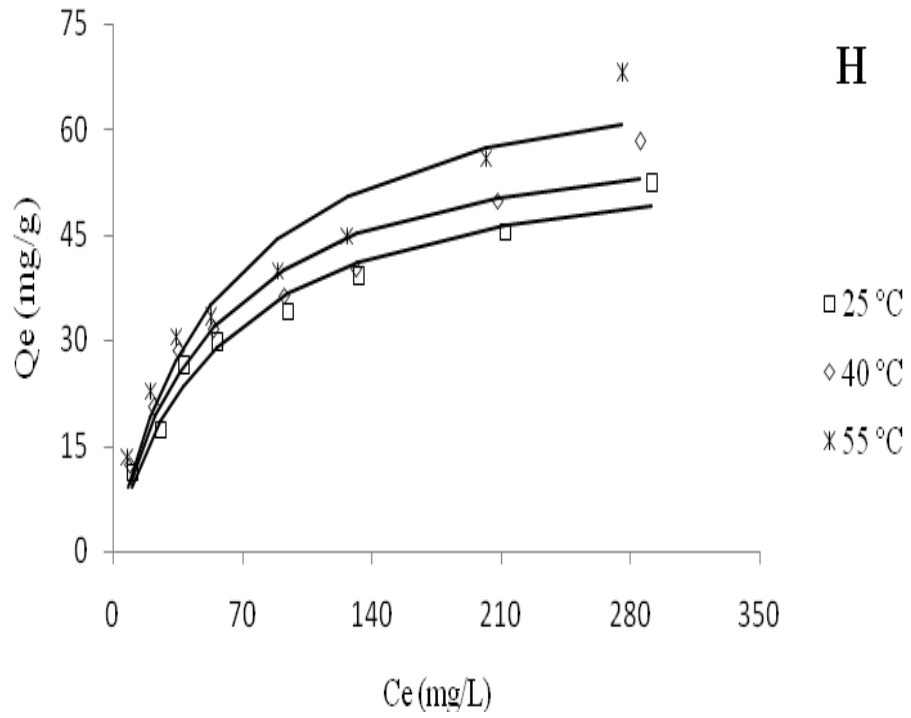


Figure IV.20a: Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d'après le modèle de Langmuir étendu (—) pour l'adsorption de RC par H et H600-0N.

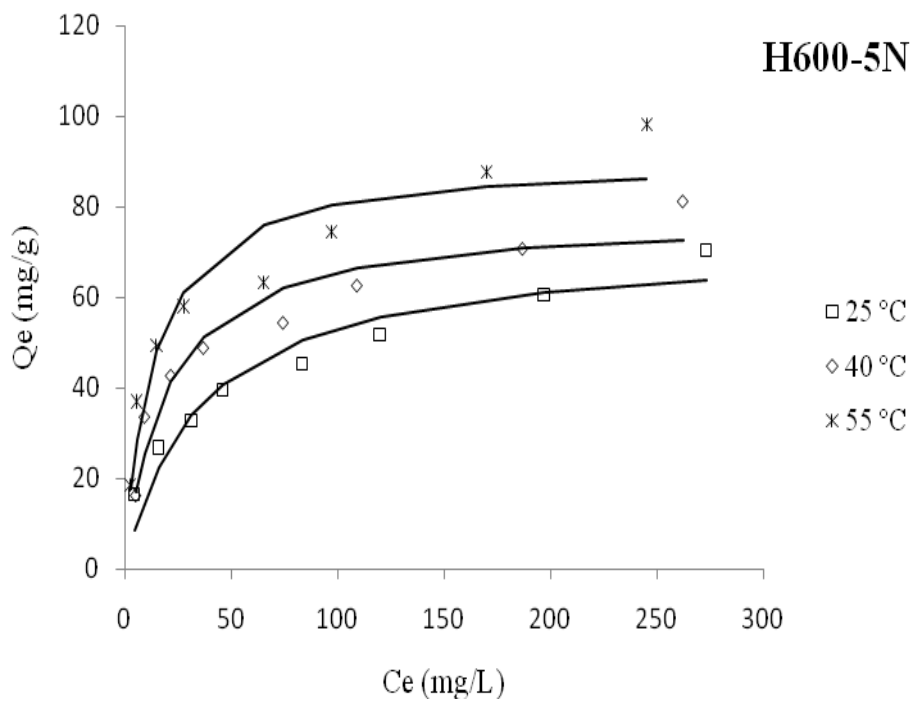
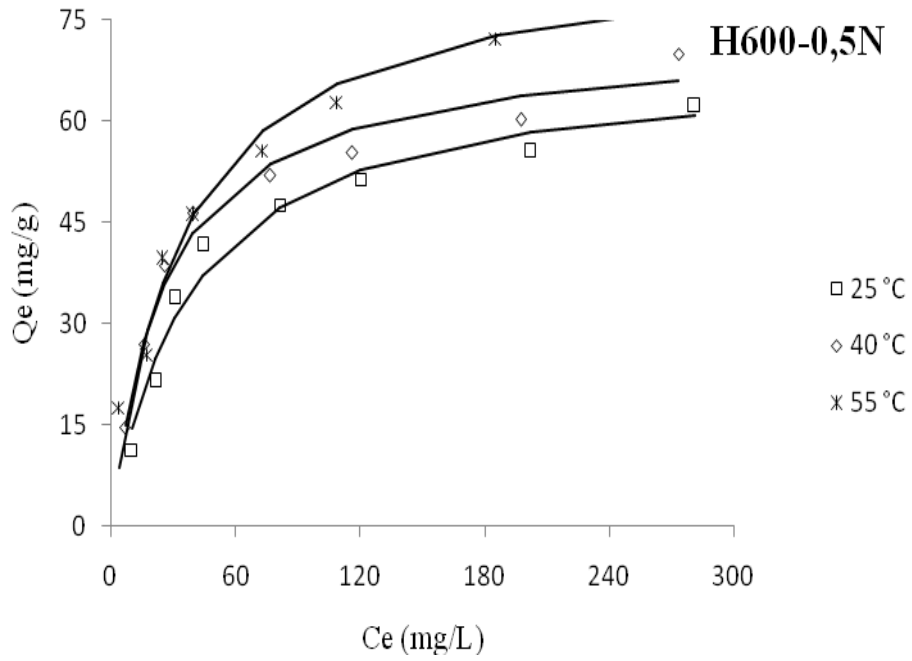


Figure IV.20b: Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d'après le modèle de Langmuir Langmuir étendu (—) pour l'adsorption de RC par H600-0,5N et H600-5N.

IV.4.6. Isothermes et surfaces tridimensionnelles

Afin de montrer les résultats expérimentaux de la manière la mieux appropriée, plusieurs courbes en 3D ont été tracées, pour présenter la quantité adsorbée de chacun des colorants en fonction de la concentration à l'équilibre des deux colorants.

Les surfaces tridimensionnelles des isothermes ont été produites en utilisant le MATLAB. Les tracés sont présentés sur les figures IV.22.a,b et IV.23.a,b. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de vert malachite et rouge Congo est fonction de la concentration à l'équilibre des deux colorants. Anggraini et al. [17] ont montré que dans le cas de la coadsorption de Amoxicilline/Ampicilline par la montmorillonite, la capacité de rétention de chacun des antibiotiques est influencée par la présence du deuxième, et vice versa ; idem pour Cu/Pb par charbon [18], Cd/Pb par résine de l'acide iminodiacétique [19] et Cd/Ni par cosse de riz [20].

Les résultats des deux colorants par rapport aux différents matériaux sont regroupés dans le tableau IV.15.

Tableau IV.15: Influence des C_e sur la capacité d'adsorption de VM et RC, à 25 et 55 °C.

Matériau Qads	T (°C)	H		H600-0N		H600-0,5N		H600-5N	
		Ce-VM	Ce-RC	Ce-VM	Ce-RC	Ce-VM	Ce-RC	Ce-VM	Ce-RC
Qads-VM (+)	25	+	0	+	0	+	0	+	-
Qads-VM (+)	55	+	0	+	0	+	0	+	0
Qads-RC (+)	25	-	+	0	+	0	+	0	+
Qads-RC (+)	55	-	+	-	+	0	+	-	+

+ : favorise ; - : inhibe ; 0 : pas d'influence.

Le Tableau IV.15 montre que l'adsorption d'un colorant 1 augmente proportionnellement à sa concentration à l'équilibre. L'influence de la concentration à l'équilibre du deuxième colorant n'est pas claire. Son augmentation peut soit aider, entraver ou agir de façon neutre sur la rétention du colorant 1. Ce phénomène n'est pas causé par la saturation des sites, mais par l'interaction entre les deux colorants [21].

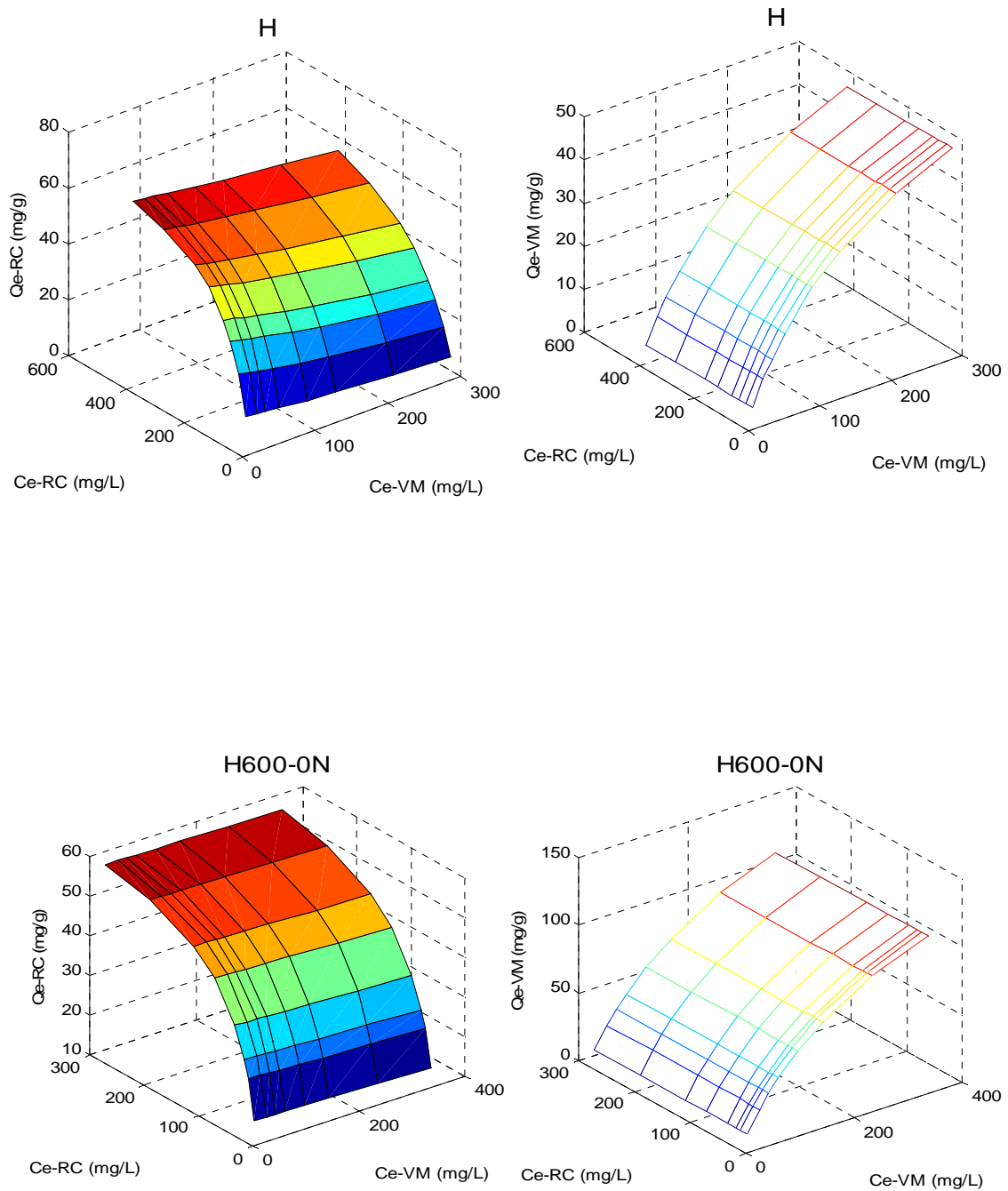


Figure IV.21a: Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption des deux colorants, simulées avec l'équation de Langmuir étendu, par les solides halloysitiques H et H600-0N à 25 °C

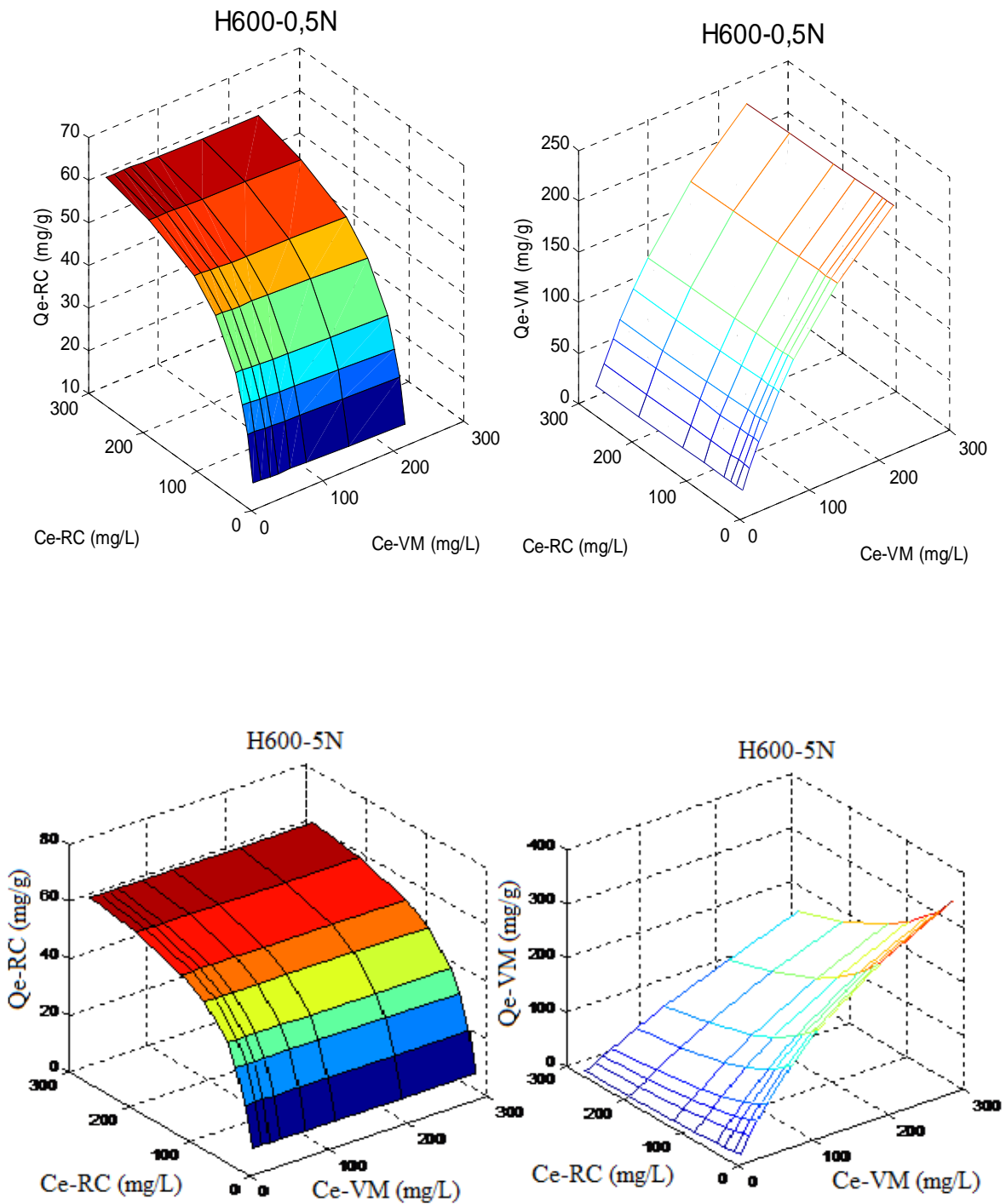


Figure IV.21b : Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption des deux colorants, simulées avec l'équation de Langmuir étendu, par les solides halloysitiques H600-0,5N et H600-5N à 25 °C

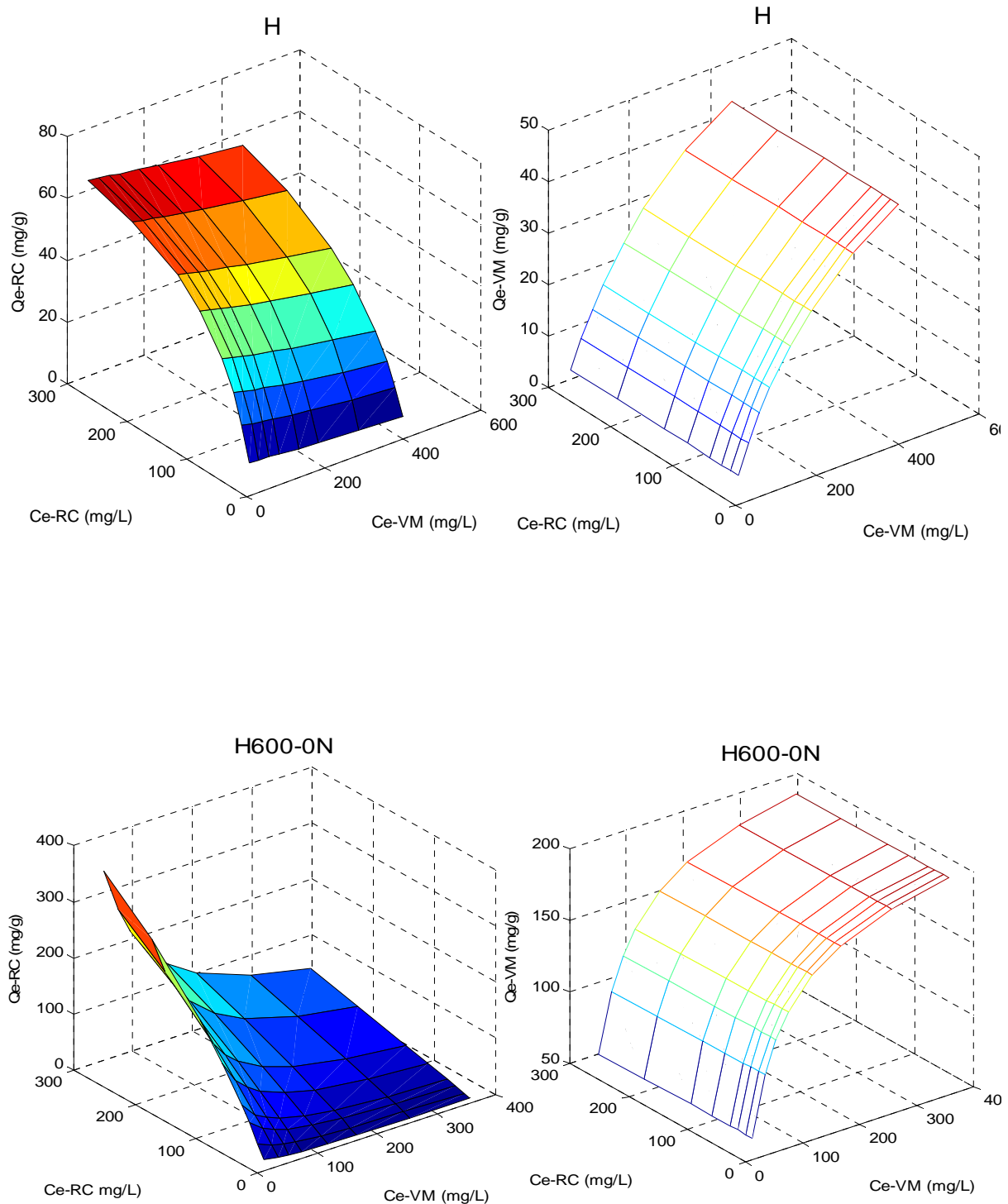


Figure IV.22a: Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption des deux colorants, simulées avec l'équation de Langmuir étendu, par les solides halloysitiques H et H600-0N à 25 °C

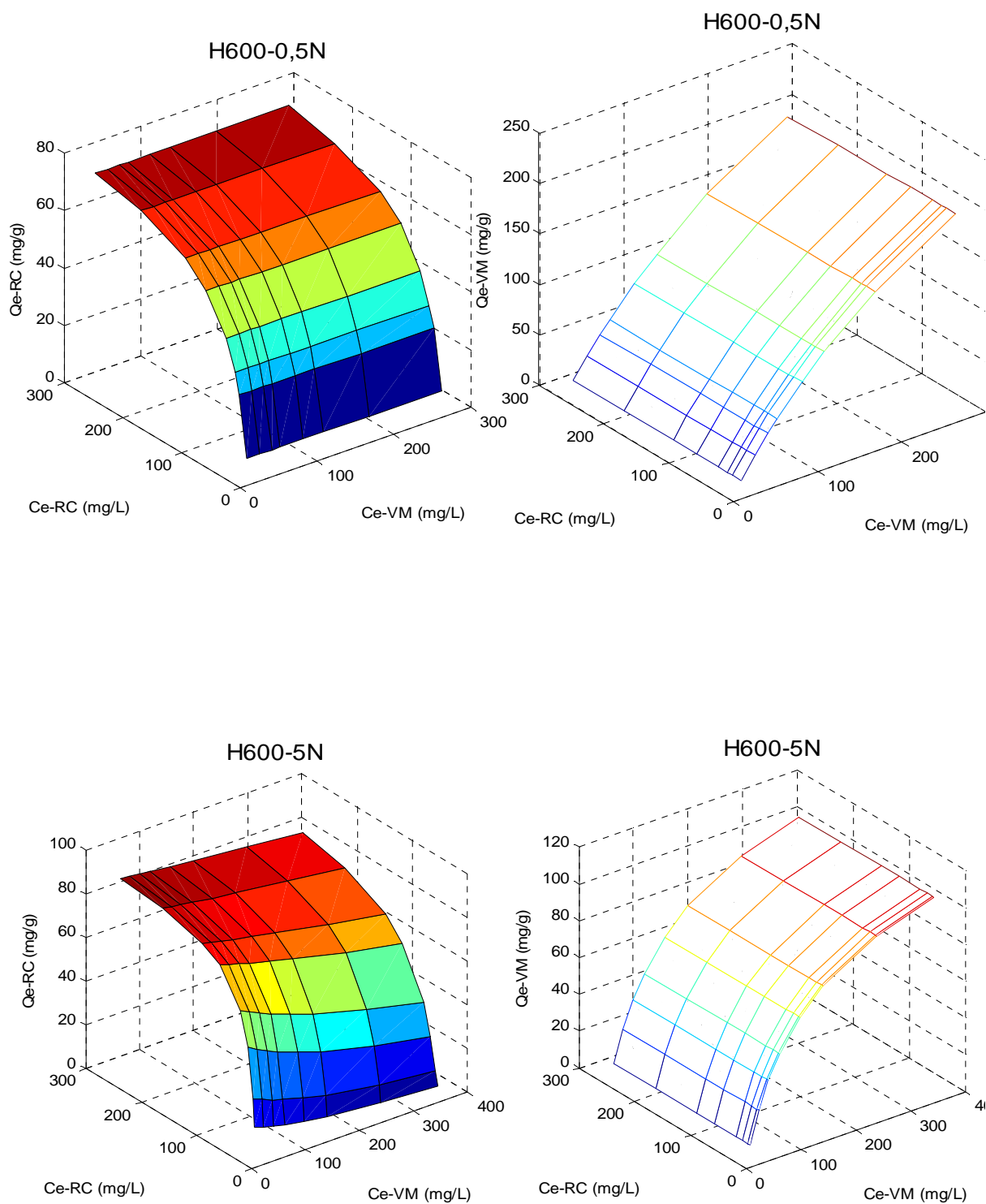


Figure IV.22b : Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption des deux colorants, simulées avec l'équation de Langmuir étendu, par les solides halloysitiques H600-0,5N, H600--5N, à 55 °C

IV.4.7. Grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques ont été déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff (§. III.9). A partir des figures IV.23.a,b, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Les tableaux IV.16,17 regroupent ces grandeurs.

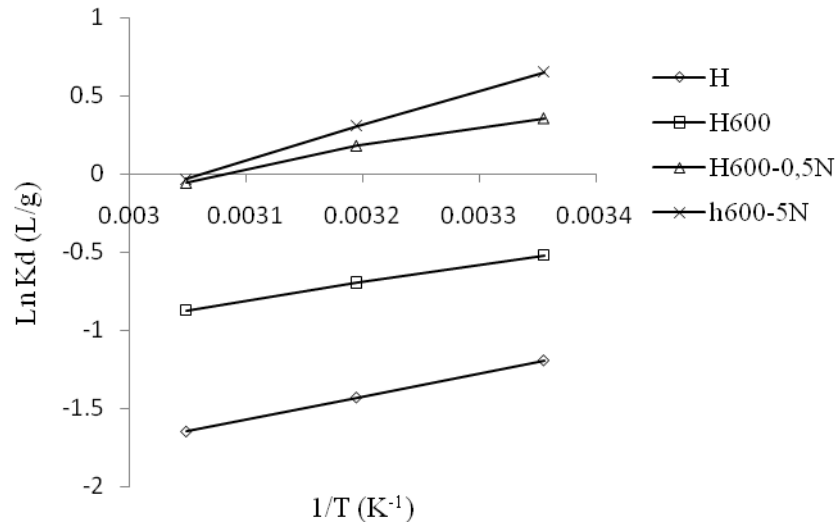


Figure IV.23a: Tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour VM dans le mélange binaire.

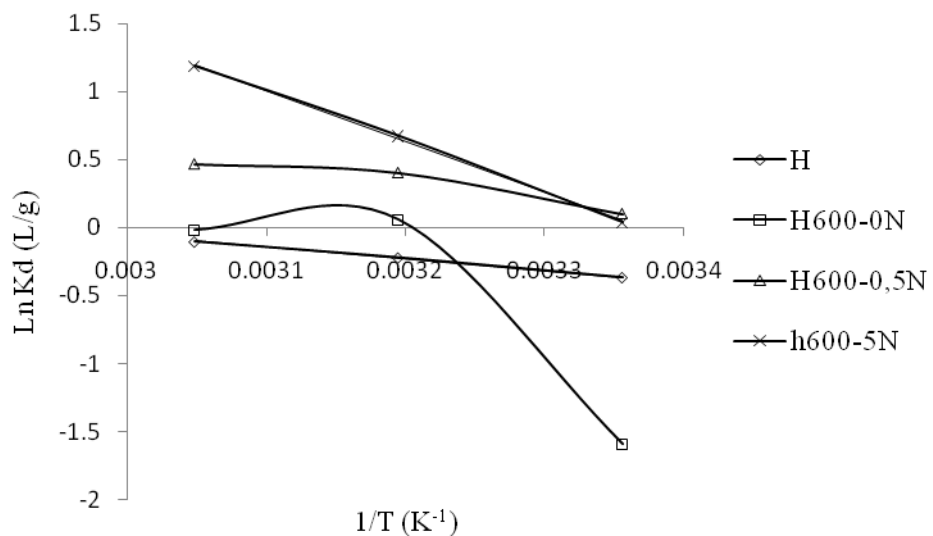


Figure IV.23b: Tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour RC dans le mélange binaire.

Tableau IV.16: Grandeurs thermodynamiques pour le VM dans le mélange binaire.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	-12,18	-0,051	2,97	3,73	4,49
H600-0N	-9,51	-0,036	1,29	1,84	2,38
H600-0,5N	-11,12	-0,034	-0,91	-0,394	0,12
H600-5N	-18,50	-0,057	-1,62	-0,77	0,078

Tableau IV.17: Grandeurs thermodynamiques pour le rouge Congo dans le mélange binaire.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	7,22	0,21	0,91	0,80	0,48
H600-0N	4,34	0,134	3,31	2,64	0,62
H600-0,5N	10,11	0,035	-0,34	-0,51	-1,04
H600-5N	31,09	0,10	-0,12	-0,65	-2,22

L'adsorption de VM, en présence de RC, conduit à des valeurs négatives de ΔH et ΔS , c'est-à-dire à un caractère exothermique pour un système VM–adsorbant ordonné. ΔG change de signe en fonction du matériau. Le processus est, ainsi, non spontané pour H et H600-0N et spontané pour H600-0,5N et H600-5N. Par ailleurs, le processus devient défavorable au fur et à mesure que la température augmente. Le changement de signe montre qu'on a affaire à des matériaux différents d'un point de vue propriétés physicochimiques.

L'élimination de RC, à partir du mélange binaire, aboutit à des grandeurs ΔH et ΔS différentes, soit un caractère endothermique avec obtention de système RC–adsorbant désordonné. Des ΔH et ΔS positives ont aussi été trouvées, lors de l'adsorption de RC par différents matériaux [22,23]. La variation de ΔG est également différente selon le matériau considéré. Le processus devient, toutefois, de plus en plus spontané avec l'augmentation de température. L'évolution de ces grandeurs montre, à nouveau, que l'adsorption de rouge Congo et vert malachite est favorisée et entravée, respectivement, avec l'élévation de la température.

IV.5. CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre, à la coadsorption de vert malachite et rouge Congo par H, H600-0N, H600-0,5N et H600-5N. Pour cela, nous avons considéré des mélanges équimolaires.

La capacité de rétention de rouge Congo diminue avec l'augmentation du pH, contrairement à celle de vert malachite. Cette dernière est, en effet, nettement favorisée lorsque le pH augmente.

L'adsorption dans le système binaire est très rapide au cours des dix premières minutes, quelque soit le colorant et le matériau. Les courbes tendent par la suite vers un palier. La cinétique suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs de R^2 tendent vers 1 ($0,998 \pm 0,001$). Au fur et à mesure qu'on s'approche du temps d'équilibre, la sélectivité, $S = A_{VM}/A_{RC}$, tend vers 0,8, ce qui prouve qu'un avantage certain existe en faveur de rouge Congo.

Nous avons représenté les isothermes en modes monosoluté et binaire. Pour VM, la séquence obtenue est : monosoluté-25 > monosoluté-40 > monosoluté-55 > binaire-25 > binaire-40 > binaire-55, quelque soit le matériau. Pour RC, la séquence devient: binaire-55 > binaire-40 > monosoluté-55 > binaire-25 > monosoluté-40 > monosoluté-25. Le vert malachite s'adsorbe moins en mode binaire, contrairement au rouge Congo. Il existe, ainsi, un effet inhibiteur qui entrave la fixation de molécules de VM, lorsqu'elles sont mises en compétition. En parallèle, l'adsorption de RC est beaucoup plus importante.

La séquence d'affinité pour VM est : H600-0,5N > H600-5N > H600-0 N > H

Pour le rouge Congo, elle devient : H600-5N > H600-0,5N > H600-0 N > H

Il existe, ainsi, une inversion par rapport au meilleur adsorbant, selon qu'on a affaire à l'un ou l'autre colorant. Si l'affirmation : H600-5N meilleur adsorbant de rouge Congo, s'explique aisément, étant donné que ce matériau présente la plus grande surface spécifique, ce n'est pas le cas pour H600-0,5N, de sorte que des propriétés, autres que texturales, expliqueraient la rétention de vert malachite.

Le modèle de Langmuir non modifié ne décrit pas les isothermes expérimentales de coadsorption. Les valeurs du coefficient de détermination ne dépassent pas 0,41, tandis que celles de l'erreur relative sont largement supérieures à 20%. L'utilisation des paramètres du mode monosoluté implique que chaque polluant se comporte, en solution, de manière indépendante par rapport à l'autre, or ce n'est pas le cas. Le modèle de Langmuir généralisé décrit convenablement les isothermes. Les valeurs de R^2 sont élevées, dépassant 0,94 dans la majorité des cas, tandis que les erreurs moyennes sont globalement inférieures à 15%.

Les surfaces tridimensionnelles ont été produites en utilisant le MATLAB. Il s'agit de courbes 3D qui présentent la quantité adsorbée de chacun des colorants en fonction de la concentration à l'équilibre des deux colorants. Les résultats montrent que l'adsorption d'un colorant 1 augmente proportionnellement à sa concentration à l'équilibre. L'influence de la concentration à l'équilibre du deuxième colorant n'est pas claire. Son augmentation peut soit aider, entraver ou agir de façon neutre sur la rétention du colorant 1.

L'évolution des grandeurs thermodynamiques montre que l'adsorption de rouge Congo et vert malachite est favorisée et entravée, respectivement, avec l'élévation de la température.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Ming, L. Yun-guo, H. Xin-jiang, B. Yue, Z. Xiao-xia, L. Ting-ting, W. Hui, J. Cent. South Univ. 20 (2013) 2478 – 2488.
- [2] T.S. Anirudhan, P.S. Suchithra, J. Environ Sci. 21 (2009) 884-891.
- [3] S. Wang, E. Ariyanto, J. Colloid Interface Sci. 314 (2007) 25-31.
- [4] J.F. Goa, Q. Zhang, K. Su, J.H. Wang, Bioresour. Technol. 101 (2010) 5793-5801.
- [5] N.M. Mahmoodi, R. Salehi, M. Arami, Desalination 272 (2011) 187-195.
- [6] G. Mckay, B.A. Duri, Chem. Eng. Proc. 29 (1990) 133.
- [7] A.A. Issa, Y.S. Al-Degs, M.A. Al-Ghouti, A.A.M. Olimat, Chem. Eng. J. 240 (2014) 554–564.
- [8] S. An, X. Liu, L. Yang, L. Zhang, chem. Eng. Res. Design 94 (2015) 726–735.
- [9] N.A. Darwish, K. A. Halbouli, Y.Y. Al-Jahamani, Chemosphere, 36 (1998) 3093-3100.
- [10] D.E. Wurster, K.A. Alkhamis, L.E. Matheson, AAPS Pharm Sci Tech. (2000)1-3.
- [11] O.S. Chan, W.H. Cheung, G. McKay, Chem. Eng. J. 45 (2012) 162-170.
- [12] A. Kurniawan, H Sutiono, N. Indraswati, S. Ismadji, Chem. Eng. J. 189 (2012) 264-274.
- [13] K.H. Choy, J.F. Porter, G. McKay, Chem Eng. J. 45 (2000) 575-584.
- [14] E. Repo, R. Petrus, M. Sillanpää, J.K. Warchoł, Chem. Eng. J. 172 (2011) 376– 385.
- [15] S.J. Allen, G. McKay, J.F. Porter, J. Colloid Interface Sci. 280 (2004) 322-333.

- [16] J.F. Gao, J.H. Wang, C. Yang, S.Y. Wang, Y.Z. Peng, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 967– 975
- [17] Y. Yang, D. Jin, G. Wang, S. Wang, X. Jia, Y. Zhao, *Bioresour Technol* 102 (2011) 7429-7436.
- [18] C. Lao, Z. Zeledon, X. Gamisans, M. Solé, *Separation Purification Technol* 45 (2005) 79-85.
- [19] L. Li, X. Jing, P. Ling, A. Li, *Water Res* 45 (2011) 1177-1188.
- [20] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, *Chem. Eng. Prog.* 48 (2009) 370–379.
- [21] M. Anggraini, A. Kurniawan, L.K. Ong, M.A. Martin, J.C Liu, F.E. Soetaredjo, N. Indraswati, S. Ismadji, *RSC Adv.* 4 (2014) 16298
- [22] M. Turabik, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 52-54.
- [23] J. Zolgharnein, M. Bagtash, T. Shariatmanesh, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc* 137 (2015) 1016–1028.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse consistait à modifier l'argile de Djebel Debbagh thermiquement et chimiquement, la caractériser et l'appliquer dans la récupération de vert malachite (VM) et/ou rouge Congo (RC) à partir de phases aqueuses, en modes monosoluté et binaire. Le traitement thermique a été effectué à 600 °C et l'attaque chimique par HCl, à différentes concentrations. Les solides halloysitiques obtenus ont été nommés H600-nN (H: halloysite, 600: température de traitement et nN: HCl de normalité n).

Les halloysites traitées subissent de profondes modifications physicochimiques. Le traitement acide entraîne une lixiviation des ions aluminium au fur et à mesure que l'acidité de la solution augmente, et ce jusqu'à 7 N. La désalumination provoque une augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, passant ainsi de 1,92 à 27,75. Dans le cas de l'argile traitée à 600 °C (H600-0N), on observe des nanotubes riches en Si, Al et O. Le solide H600-5N présente également une morphologie tubulaire, quoiqu'il s'agit de nanotubes abîmés.

Les diffractogrammes des échantillons H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N mettent en évidence une large bande, centrée autour de 25°. L'intensité de cette bande augmente avec la concentration de HCl. Elle est vraisemblablement due à l'amorphisation progressive de la structure.

Les solides halloysitiques présentent une structure mésoporeuse. La surface spécifique de H600-0N n'est que 60,5 m²/g. Celle de H600-5N atteint un maximum de 503 m²/g, soit un ratio de 8,3. Cette augmentation considérable est provoquée essentiellement par celle de la surface interne du matériau. Elle est accompagnée par la formation d'une porosité régulière à l'intérieur de l'édifice, quoique hétérogène. Une microporosité se développe au fur et à mesure du traitement acide, atteignant un maximum d'environ 21%. Pour une concentration 7 N, la microporosité chute à 15%. L'exception H600-7N s'expliquerait par la sensibilité de la structure à l'égard des très fortes concentrations d'acide chlorhydrique. Cette détérioration est

vraisemblablement due à l'affaissement de la charpente halloysitique, provoqué par l'extraction intensive des cations Al^{3+} des couches octaédriques. En d'autres termes, la combinaison des traitements thermique et chimique provoque l'extraction des $-OH$ ainsi que des cations Al^{3+} de la couche octaédrique, détruit des fragments de feuillets, occasionne la formation de "trous" dans la matrice halloysitique et assure l'accessibilité de la surface interne.

Comme application, nous avons examiné la possibilité de récupérer le vert malachite, un colorant cationique, basique, de la famille des triphénylméthanes, et le rouge Congo, un colorant anionique, acide, diazoïque, en mode monosoluté et à partir de phases aqueuses. L'adsorption de vert malachite ou rouge Congo est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. La diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. La diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide contribue également.

L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement les isothermes relatives à VM et RC. Il s'agit d'un modèle mathématique à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire, qui prend en considération les propriétés de surface du matériau. La capacité d'adsorption de VM diminue avec l'augmentation de la concentration des sels en solution. Contrairement à VM, la rétention de RC augmente en présence de NaCl et $CaCl_2$. Cette évolution est fonction de la concentration des sels. Les grandeurs thermodynamiques ont révélé la nature physique, spontanée et exothermique du processus de fixation de vert malachite. Les valeurs positives de ΔG , pour le rouge Congo, montrent qu'il s'agit d'un processus non spontané et endothermique, avec possibilité de chimisorption.

Le méthanol est le désorbant le plus efficace, puisqu'il élimine 80,0% de la quantité totale adsorbée, contre 50% pour le rouge Congo. L'étude de la régénération a consisté à l'évaluation de cinq cycles d'adsorption-désorption, en utilisant le méthanol comme éluant. La capacité d'adsorption est maintenue à l'issue de trois régénérations. La diminution à partir d'un certain nombre de régénérations s'expliquerait par le fait qu'une certaine quantité

d'adsorbant a été perdue durant les cycles d'adsorption-désorption successifs. Par ailleurs, une partie des sites a été occupée de manière permanente par les molécules de méthanol.

Les composants multiples à plusieurs colorants sont généralement présents et la multiplicité peut affecter leur comportement. Il peut y avoir des interactions entre différents colorants. Leurs effets concurrentiels ou synergiques ne devraient pas être ignorés. Dans cet ordre d'idées, pour se rapprocher quelque peu de la réalité, nous avons mélangé le vert malachite (VM) et le rouge Congo (RC), pour obtenir une solution de rejet artificiel complexe.

L'étude cinétique montre que la sélectivité, $S = A_{VM}/A_{RC}$, tend vers 0,8, ce qui prouve qu'un avantage certain existe en faveur de rouge Congo. Ce dernier est légèrement favorisé, à 25 °C, et très nettement avantagé, à 55 °C. Ainsi, mis en compétition avec VM, RC s'adsorbe mieux qu'en mode monosoluté. L'écart dépend de la température considérée.

La séquence d'affinité pour VM est : H600-0,5N > H600-5N > H600-0 N > H

Pour le rouge Congo, elle devient : H600-5N > H600-0,5N > H600-0 N > H

Il existe, ainsi, une inversion par rapport au meilleur adsorbant, selon qu'on a affaire à l'un ou l'autre colorant. Si l'affirmation : H600-5N meilleur adsorbant de rouge Congo, s'explique aisément, étant donné que ce matériau présente la plus grande surface spécifique, ce n'est pas le cas pour H600-0,5N, de sorte que des propriétés, autres que texturales, expliqueraient la rétention de vert malachite.

Le modèle de Langmuir généralisé décrit convenablement les isothermes. Les valeurs de R^2 sont élevées, dépassant 0,94 dans la majorité des cas, tandis que les erreurs moyennes sont globalement inférieures à 15%. Les surfaces tridimensionnelles ont été produites en utilisant le MATLAB. Il s'agit de courbes 3D qui présentent la quantité adsorbée de chacun des colorants en fonction de la concentration à l'équilibre des deux colorants. Les résultats

montrent que l'adsorption d'un colorant 1 augmente proportionnellement à sa concentration à l'équilibre. L'influence de la concentration à l'équilibre du deuxième colorant n'est pas claire. Son augmentation peut soit aider, entraver ou agir de façon neutre sur la rétention du colorant 1.

Sur la base des paramètres étudiés, le processus de fixation de vert malachite s'expliquerait par des interactions de type attraction électrostatique entre la forme cationique du VM et les groupements SO^- associés à la surface des solides halloysitiques. L'interaction des molécules de rouge Congo avec la surface de nos matériaux est de nature chimique. Elle mettrait en évidence une profonde implication de groupes amine dans la complexation des Al et/ou Si, formant des complexes de surface de la sphère interne. Ces derniers sont créés comme résultat de la formation de liaisons chimiques faibles entre des espèces anioniques (base de Lewis) et les ions métalliques à la surface du solide (acide de Lewis), les atomes d'azote fournissant des électrons non liants pour établir cette liaison. Mis en compétition avec VM (cationique), le RC (anionique) sera également attiré vers la surface du matériau, via l'interaction électrostatique de leurs molécules respectives. Ceci expliquerait pourquoi, en mode binaire, l'adsorption de RC est favorisée, tandis que celle de VM est entravée. Ce dernier devient encombrant, vu son association avec le colorant anionique.

Au final, ce travail a permis d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme qui régit la déshydroxylation de l'halloysite de Djebel Debbagh, associée à sa désalumination, et de l'interaction qui en résulte avec ces deux colorants, en modes monosoluté et binaire. Comme perspectives, nous comptons développer la modélisation des isothermes de coadsorption, en utilisant des équations à six paramètres. Il sera également question de développer l'application de ces matériaux modifiés dans le domaine de la récupération de micropolluants, voire de la catalyse.